



HAL
open science

Transitions vers des états électroniques complexes et des structures super périodiques dans les bronzes mono phosphates de tungstènes

Elen Duverger-Nédellec

► To cite this version:

Elen Duverger-Nédellec. Transitions vers des états électroniques complexes et des structures super périodiques dans les bronzes mono phosphates de tungstènes. Physique [physics]. Normandie Université, 2017. Français. NNT : 2017NORMC239 . tel-01941711v2

HAL Id: tel-01941711

<https://theses.hal.science/tel-01941711v2>

Submitted on 6 Dec 2018

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.



Normandie Université

THESE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité PHYSIQUE

Préparée au sein de l'ENSICAEN et de l'UNICAEN

Transitions vers des états électroniques complexes et des structures super périodiques dans les Bronzes Mono Phosphates de Tungstène

Présentée et soutenue par
Elen Duverger-Nédellec

Thèse soutenue publiquement le 1^{er} décembre 2017
devant le jury composé de

M. Pascal ROUSSEL	Directeur de Recherche CNRS, Université de Lille	Rapporteur
M. Marc DE BOISSIEU	Directeur de Recherche CNRS, Université de Grenoble	Rapporteur
M. Sylvain RAVY	Directeur de Recherche CNRS, Université Paris Sud	Examinateur
M. Wilfrid PRELLIER	Directeur de Recherche CNRS, ENSICAEN	Examinateur
M. Alain PAUTRAT	Chargé de Recherche CNRS, ENSICAEN	Co-directeur de thèse
M. Olivier PEREZ	Directeur de Recherche CNRS, ENSICAEN	Directeur de thèse

Thèse dirigée par Olivier PEREZ et Alain PAUTRAT, laboratoire CRISMAT



Remerciements

Je souhaiterais tout d'abord remercier Pascal Roussel, Marc De Boissieu, Sylvain Ravy et Wilfrid Prellier pour avoir accepté de juger mes travaux de thèse. Je tiens également à m'excuser pour les maux de dos qu'a pu provoquer ma thèse : initialement ce manuscrit ne devait pas être aussi volumineux mais il aurait été dommage de ne pas y recueillir les résultats obtenus au cours de ma rédaction.

J'aimerais particulièrement remercier Olivier Pérez, mon directeur de thèse, pour ces trois années d'apprentissage et de recherches à ses côtés. Merci Chef pour tout ce que tu m'as appris, pour ta patience, ta présence et ton écoute de tous les jours. Merci pour tes histoires, tes anecdotes et pour les quelques mots « compliqués » que tu aimes tant utiliser. Merci de m'avoir permis de passer autant d'heures en tête à tête avec Véronica, le diffractomètre ; je suis consciente de la chance que j'ai eu de pouvoir travailler dessus de manière illimitée. Et surtout, merci pour ton humour et ton amitié ! Merci pour ces trois années inoubliables... et pour ta fameuse tarte au citron revisitée qui a effaçé toutes les autres pâtisseries que j'ai pu manger depuis !

Je remercie Alain Pautrat, mon co-directeur de thèse, qui m'a formée aux mesures de transport et qui m'a beaucoup appris. Merci pour ta patience, ta gentillesse et surtout pour ta zenitude. Je vous remercie Olivier et toi pour la confiance que vous m'avez accordée durant ces trois années et pour toutes les aventures que vous m'avez permis de vivre à travers les différentes collaborations et les congrès auxquels j'ai eu la chance de participer.

Un grand merci à Laurence Hervé, Grande dompteuse de la flamme de l'enfer (flamme de scellage) mais surtout ma maman du CRISMAT, sans qui je n'aurais pas pu synthétiser nos précieux bronzes et qui a toujours été là pour discuter, répondre à mes questions et surtout jouer les MacGyver avec moi.

Je tiens à remercier Patrick Rosa et Philippe Guionneau de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux pour m'avoir fait découvrir et fait naître ma passion pour la cristallographie. Merci Patrick pour avoir accepté de retravailler avec moi et pour m'avoir initiée aux mesures de diffraction des rayons X sous pression. Et merci au Groupe « Molécules et Matériaux Commutables » pour l'accueil chaleureux que j'ai toujours reçu lors de mes visites.

Durant ma thèse j'ai eu la chance de pouvoir voyager en République Tchèque et en Argentine. Je tiens donc à remercier, tout d'abord, Olivier et Alain pour m'avoir offert ces opportunités merveilleuses. Puis je souhaite remercier Vaclav Petricek et Michal Dusek du Département des Analyses Structurales de l'Institut de Physique de Prague, pour les trois semaines que j'ai passées avec eux ainsi que l'école doctorale SIMEM (maintenant PSIME) qui a financé cette collaboration. Enfin, je remercie Yanina Fasano, Pablo Pedrazzini, Sergio Encina, Victoria Ale Crivillero et Gonzalo Rumi de la Division Basse Température du Centre Atomique de Bariloche pour leur accueil, leur amitié et pour tous les conseils qu'ils m'ont donnés pour la conception de contacts électriques peu résistifs, collaboration qui a été possible grâce au programme ECOS Sud.

Un remerciement spécial à Bertrand Toudic, qui m'a fait découvrir Prague à l'occasion du congrès Aperiodic 2015, et à sa Question.

J'ai également participé à des expériences à l'ESRF, je souhaiterais donc remercier les personnes grâce auxquelles nous avons pu obtenir d'inestimables données : Arianna Minelli, Alexei Bosak, David Flot et Phil Pattison. Un gros merci à Arianna Minelli et Alexei Bosak pour m'avoir initiée aux mesures de diffusion inélastique des rayons X ainsi qu'au traitement des données obtenues. Je souhaite également remercier Pierre Fertey pour nous avoir permis d'obtenir des données à SOLEIL.

Je tiens à remercier Wilfrid Prellier pour le soutien qu'il m'a apporté tout au long de ces 3 ans, que ce soit au laboratoire, en GDR ou encore à la finale régionale du 180s. Merci d'avoir été là ! Je n'oublierai jamais ta gentillesse, tes blagues et surtout tes magnifiques chaussettes !!

Une mention spéciale à Sophie Boudin avec qui j'ai partagé un nombre incalculable de repas et de cafés. Merci pour ton amitié, tes conseils, tous ces bons moments passés avec toi et merci d'avoir supporté mes blagues pas drôles ainsi que mes expressions saugrenues!

Je souhaiterais également remercier Sébastien Petit, qui m'a accueillie dans son antre durant ces 3 années et qui m'a montré la validité du principe de balance pondérale au sein de ce bureau. Un gros merci de la grosse blonde paresseuse !

Je voudrais remercier Ramzy Daou d'avoir pris du temps pour me montrer comment appliquer des contacts sur de petits cristaux, mais également les personnes m'ayant accompagnée pendant les longues journées durant lesquelles j'ai fait, refait et re-refait certains contacts, que se soit en discutant, blaguant ou même juste en me souriant. Merci à Bernard Mercey, Arnaud Fouchet, Sylvie Hébert, Elise Michel, Ulrike Lüders et Florent Pawula.

Merci à Laurence, Sylvie C., Muriel, Sophie D., Elise, Stan, Eric, Xavier, Georges et Guillaume qui m'ont chacun aidée à un moment ou à un autre et avec qui les pauses cafés sont toujours animées.

J'aimerais également remercier Morgane Poupon et Joris More-Chevalier grâce à qui j'ai eu une famille caennaise; merci pour tous ces cafés, ces repas, toutes ces soirées Game of Thrones-pizza ou Rugby-vin blanc, ces discussions, ces blagues mais surtout merci pour votre Amitié.

Un énorme merci à Sandrine et Nathalie pour avoir supporté mes chansons, mes blagues, mes histoires, pour m'avoir écoutée, pour avoir été là lors de mes baisses de moral (et dans les hausses). Un gros merci également à Clémence et Nicolas!

Je voudrais remercier « mes petits stagiaires » : Félicien et Antoine avec qui j'ai eu la chance de partager mes derniers mois de thèse (pile poil pendant ma rédaction : ils ont peut-être eu un peu moins de chance que moi !). Merci Antoine pour les pains au chocolat faits maison et merci Félicien pour les cookies aux M&M's ! Et surtout merci à la verrerie cassée sans laquelle aucune des deux sucreries précédentes n'aurait été dégustée au laboratoire ! Merci pour tous les moments que l'on a vécu ensemble.

J'aimerais aussi remercier les doctorants du CRISMAT, ceux qui ont déjà soutenu et ceux qui vivent actuellement cette aventure qu'est la thèse, ainsi que les doctorants des laboratoires voisins avec qui j'ai pu vivre de très bons moments.

Merci à toutes ces personnes grâce auxquelles j'ai passé trois ans inoubliables !

Je souhaite également remercier ma famille pour le soutien qu'elle m'a apporté durant ces trois années passées loin d'elle et tout particulièrement mon Papa. Je tiens tout spécialement à dédicacer ces travaux à mon Grand-Père, qui est sans doute la personne de ma famille qui comprend le mieux l'importance de ce que représente une thèse.

Et enfin, je remercie infiniment Lionel, qui m'a soutenue en toutes circonstances et sans lequel tout aurait été bien plus difficile ces dernières années. Merci pour ton amour !

SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE I : THÉORIE SUR LA FORMATION DES ONDES DE DENSITÉ DE CHARGES	5
I. Formation des Ondes de Densité de Charges dans un cristal	6
II. Instabilité de Peierls :	7
1. <i>Modèle de Peierls : Matériau 1D parfait</i>	8
2. <i>Mécanisme de Peierls-Fröhlich et conditions d'instabilité</i>	8
3. <i>Rôle de l'interaction électron-phonon dans la transition de Peierls</i>	10
3.1. <i>Matériau 1D parfait</i>	12
3.2. <i>Matériau 1D réel</i>	13
III. Comparaison couplage faible-couplage fort	13
IV. Effet de la dimensionnalité sur la transition ODC.....	15
1. <i>Systèmes 1D/2D/3D parfaits</i>	15
2. <i>Matériau quasi-2D</i>	16
V. Conclusions.....	18
CHAPITRE II : METHODES EXPERIMENTALES	19
I. Synthèse des Bronzes MonoPhosphate de Tungstène : MPTB.	20
II. Diffraction des rayons X sur monocristal	21
1. <i>Production des rayons X</i>	21
2. <i>Diffraction des rayons X</i> :	24
3. <i>Conditions de diffraction</i> :	25
4. <i>Méthodologie expérimentale</i> :	27
4.1. <i>Dispositif expérimental</i> :	27
4.2. <i>Préparation des échantillons</i> :	28
4.3. <i>Orientation et paramètres de maille</i> :	29
4.4. <i>Réduction des intensités</i> :	30
4.4.1. <i>Facteur de polarisation</i> :	31
4.4.2. <i>Correction de Lorentz</i> :	31
4.4.3. <i>Correction d'absorption</i> :	32
4.5. <i>Résolution et affinement structural</i> :	33
4.6. <i>Affinements</i> :	35
III. Transition vers un état ODC et Diffraction des Rayons X :	36
1. <i>Diffraction sur Grands Instruments : utilisation du rayonnement synchrotron</i> :	37
1.1. <i>Ligne de lumière ID23</i>	39
1.2. <i>Ligne de lumière BM01</i>	39
2. <i>Traitement des données de DRX élastique : Utilisation du Formalisme des Super-Espaces</i> ...	40

2.1.	<i>Les phases modulées</i>	41
2.2.	<i>Formalisme Super-Espace</i>	42
2.3.	<i>Symétrie et Super-Espace</i>	45
2.4.	<i>Facteur de structure d'un cristal modulé</i>	47
2.5.	<i>Retour au cristal réel</i>	48
IV.	Diffusion inélastique des rayons X	49
V.	Mesures de transport	52
1.	<i>ODC et Résistivité</i>	52
2.	<i>Magnétorésistance du matériau</i>	57

CHAPITRE III : ETAT DE L'ART SUR LES BRONZES MONOPHOSPHATE DE TUNGSTENE.....61

I.	Structure des MPTB et littérature	64
1.	<i>Description structurale des Bronzes MonoPhosphate de Tungstène</i> :	64
2.	<i>Différences structurales dans la sous-famille des MPTBp</i> :	69
2.1.	<i>Structure modulée du m=4 à 20K</i>	72
2.2.	<i>Structure modulée du m=10 à 300K</i>	73
2.3.	<i>Conclusion</i>	74
II.	Observation des transitions vers des états ODC chez les MPTBp en mesures physiques dans la littérature:.....	75
III.	Modèles et calculs théoriques	82
IV.	Conclusions	84

CHAPITRE IV : ETUDE DES BAS TERMES DES MPTBP.....85

I.	Etat de l'art pour le composé m = 6	86
1.	<i>Suivi DRX en température</i> :	86
2.	<i>Structure cristalline dans l'état fondamental</i> :	87
3.	<i>Mesures physiques</i> :	87
II.	Détermination structurale des états ODC pour le composé m = 6 :	89
1.	<i>Diffraction des rayons X en température</i> :	89
2.	<i>Analyse du problème</i> :	93
3.	<i>Déterminations structurales</i> :	97
3.1.	<i>Etat ODC à 72K</i> :	97
3.2.	<i>Etat ODC à 45K</i> :	98
4.	<i>Analyse des résultats</i>	100
4.1.	<i>Etat ODC à 72K</i> :	100
4.2.	<i>Etat ODC à 45K</i> :	104
5.	<i>Conclusion</i> :	109
III.	Etude du terme m=2 : $P_4W_4O_{20}$	110
1.	<i>Etat de l'art du composé m=2</i> :	110

1.1.	Structure du $P_4W_4O_{20}$:	110
1.2.	Propriétés physiques :	111
2.	Nouveaux résultats expérimentaux :	113
2.1.	Suivi DRX en température :	113
2.2.	Structure du $P_4W_4O_{20}$ à température ambiante :	115
2.3.	Structure modulée du $m=2$ à 110K :	120
2.4.	Mesures physiques :	126
3.	Conclusion :	132
IV.	Conclusion Générale :	133

CHAPITRE V: $P_4W_{16}O_{56}$: UN MPTBP A LA FRONTIERE ENTRE DEUX COMPORTEMENTS.....135

I.	Etat de l'art pour le composé $m = 8$:	136
1.	Etat normal :	136
2.	Mesures physiques :	137
3.	Détermination des températures de transition :	138
II.	Nouveaux résultats expérimentaux :	139
1.	Suivi DRX en température :	139
2.	Indexation des diagrammes de diffraction des rayons X :	144
2.1.	Résolution instrumentale :	144
2.2.	Processus d'indexation des réflexions satellites de l'état ① :	146
2.3.	Processus d'indexation des réflexions satellites de l'état ② :	147
2.4.	Processus d'indexation des réflexions satellites de l'état intermédiaire ③ :	148
2.5.	Résumé des différentes transitions observées :	149
3.	Etude structurale des différents états modulés de cristaux de $m=8$ de bonne qualité cristalline :	151
3.1.	Structure de l'état ② du $P_4W_{16}O_{56}$ (données collectées à 100K) :	151
3.1.1.	Déformations des octaèdres WO_6 :	156
3.1.2.	Déplacements atomiques :	158
3.1.3.	Distances W-W :	159
3.1.4.	Conclusion :	164
3.2.	Structure de l'état ① du $P_4W_{16}O_{56}$ résolue à 200K :	166
3.2.1.	Déformations des octaèdres WO_6 :	170
3.2.2.	Déplacements atomiques :	171
3.2.3.	Distances W-W :	173
3.2.4.	Conclusion :	178
3.3.	$P_4W_{16}O_{56}$: Le $m=8$ dans tous ses états ! :	178
4.	Propriétés physiques du $P_4W_{16}O_{56}$:	179
4.1.	Mesures de résistivité sur des cristaux de « belle qualité » cristalline. :	180
4.2.	Mesures de résistivité sur des cristaux de « moins bonne qualité cristalline » :	188
4.3.	Mesures de Magnéto-Résistance sur des cristaux de « belle qualité » cristalline : :	192
4.4.	Conclusion sur l'étude des propriétés physiques :	195
5.	Mesures de diffusion inélastique :	196

5.1. <i>Théorie et littérature</i>	197
5.2. <i>Résultats expérimentaux</i>	202
6. <i>Conclusion:</i>	211
CHAPITRE VI : $P_4W_{20}O_{68}$: UN HAUT TERME DES MPTBP QUI N’A PAS ENCORE	
REVELE TOUS SES SECRETS	213
I. Etat de l’art	214
1. <i>Détermination des températures de transition</i> :	214
2. <i>Mesures physiques</i> :	214
3. <i>Etudes structurales</i> :	215
II. Résultats expérimentaux	215
1. <i>Mesures de la résistivité du $P_4W_{20}O_{68}$</i> :	216
2. <i>Suivi DRX en température</i> :	219
3. <i>Résolutions structurales</i> :.....	223
3.1. <i>Etat normal</i> :.....	223
3.2. <i>Reprise de l’état 1</i> :	228
3.2.1. <i>Déformations des octaèdres WO_6</i> :	232
3.2.2. <i>Déplacements atomiques</i> :.....	233
3.2.3. <i>Distances W-W</i> :.....	236
3.2.4. <i>Conclusion</i> :.....	240
3.3. <i>Etude structurale de l’Etat 2 du $m=10$</i> :	240
3.3.1. <i>Déformations des octaèdres WO_6</i> :	243
3.3.2. <i>Déplacements atomiques</i> :.....	244
3.3.3. <i>Distances W-W</i> :.....	246
3.3.4. <i>Conclusion</i> :.....	250
III. Perspectives : Effet de la pression sur les états modulés des MPTBp	251
1. <i>Pression, ODC et supraconductivité dans la Littérature</i> :	251
2. <i>Etat de l’art</i> :	254
3. <i>Partie expérimentale</i> :	258
3.1. <i>Stratégie de collecte</i> :.....	259
3.2. <i>Détermination de la valeur de la pression</i> :	260
3.3. <i>Résultats expérimentaux</i> :.....	260
4. <i>Conclusions et perspectives</i> :.....	263
IV. Conclusions :.....	265
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	269
REFERENCES	273
ANNEXES	283

INTRODUCTION

Depuis plus de 50 ans les matériaux conducteurs quasi-bidimensionnels ne cessent de faire l'objet d'études scientifiques du fait de leurs propriétés étonnantes. Ceux-ci peuvent admettre des états électroniques complexes tels que des états Supraconducteurs, à Ondes de densité de Spins ou encore à Onde de densité de Charges (ODC). Certains de ces conducteurs 2D, tels les dichalcogénures de métaux de transition en couches (NbSe_2 , TiSe_2 , TaS_2 ,...), présentent, pour des gammes de températures très proches, deux de ces états. Ainsi, la coexistence au sein d'un même système d'un état ODC et d'un état supraconducteur a donné lieu à une série de travaux visant à comprendre si ces deux instabilités électroniques se trouvaient dans un régime de compétition, la disparition d'un état favorisant l'apparition de l'autre, ou si l'existence d'une ODC pouvait renforcer l'état supraconducteur. C'est pourquoi un grand nombre de matériaux présentant ce type de propriétés ont été examinés ; je citerais l'exemple des bronzes, de formule générale $\text{A}_x\text{M}_y\text{O}_z$, avec A un cation et M un métal de transition, des bronzes de molybdène quasi-unidimensionnels $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$ [Brusetti1981], dits bronzes bleus et des bronzes bidimensionnels $\text{A}_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$, dits bronzes violets [Buder1982].

De nouveaux systèmes conducteurs quasi-bidimensionnels sont activement recherchés afin d'augmenter l'état des connaissances sur cette thématique. C'est ainsi que les des Bronzes MonoPhosphate de Tungstène à tunnels pentagonaux (MPTBp), de formule chimique $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$, ont fait l'objet, dans les années 90, de nombreuses études de propriétés physiques. Cette famille de composés, découverte dans les années 80, résulte de l'intercroissance régulière de tranche d'octaèdres (WO_6) liés par les sommets, dont l'épaisseur est fonction de m, et de tétraèdres (PO_4). Les MPTBp offrent alors la possibilité d'avoir un contrôle direct sur la dimensionnalité électronique du matériau ainsi que sur sa densité de porteurs en faisant varier m sur un grand intervalle de valeurs. Une étude comparative est alors envisageable sur un grand nombre de termes, opportunité rarement observée dans la littérature... hormis, peut-être, pour la famille des dichalcogénures [Rosnagel2011].

Pour les termes avec $m \leq 6$, des transitions vers des états ODC, via des mécanismes classiques de Peierls en régime de couplage électron-phonon faible, ont été identifiées. Notons également que l'étude du terme $m=7$ a révélé un état supraconducteur ; cet état, décelé à 300mK, est toutefois un peu anecdotique si on le compare aux températures critiques reportées pour les dichalcogénures de métaux de transition. Plus remarquable, tout du moins dans un premier temps, est l'observation par Roussel *et al* [Roussel2000a] dans le terme $m=10$ d'un ordre de type anti-ferroélectrique (AFE). Le principe structural régissant les différents composés de cette famille aide à comprendre comment un ordre de type AFE peut se mettre en place dans les MPTBp. En effet, si pour de faibles valeurs de m l'influence géométrique des groupements phosphates est grande, il est légitime de conjecturer que pour de grandes valeurs de m le matériau tend vers WO_3 qui, à haute température, présente un déplacement de type AFE des atomes de tungstène [Kehl1952, Vogt1999]. La dimensionnalité du matériau semble donc bien jouer sur la nature des transitions admises dans les MPTBp.

L'existence au sein de la famille des MPTBp, qui plus est en fonction de la dimensionnalité des différents termes, de deux propriétés aussi antagonistes que l'ODC et l'AFE est plus que digne d'intérêt. On peut en effet se demander quels sont les mécanismes impliqués dans la stabilisation de

ces deux états, comment se met en place la compétition entre ODC et AFE et, au final, s'il existe une possibilité de coexistence entre ces deux propriétés. Essayer de trouver des réponses claires à ces questionnements sera l'un des objectifs de ma thèse. Je chercherai, dans un premier temps, à caractériser les deux types d'états dans les deux « régions » de m où ils ont été observés : dans « les basses valeurs » de m ($m \leq 6$) pour les ODC et dans les « hautes valeurs » de m ($m \geq 10$) pour l'ordre type AFE. Dans un second temps, je chercherai à identifier, dans des valeurs intermédiaires de m , une possible coexistence d'ODC et d'ordre AFE.

Les états ODC et les ordres de type AFE présentant des signatures structurales, nous essaierons de caractériser à la fois d'un point de vue structural mais également via l'étude des propriétés physiques « hauts termes », « bas termes » et « termes intermédiaires » des MPTBp dans leurs états ODC et/ou AFE. Tout au long de ce travail nous chercherons à mêler dans un cercle vertueux ces deux types d'informations afin comprendre les mécanismes impliqués dans les différentes transitions observées.

Le manuscrit final correspondant à mon sujet de thèse est assez volumineux et je tiens à m'en excuser auprès de mes rapporteurs. Au cours de mes trois années de thèse j'ai entrepris de nombreuses expériences pour répondre aux objectifs que je m'étais fixés et que je viens de détailler dans cette introduction. J'ai ainsi pu ouvrir mon sujet sur de nouvelles questions, découvrir de nouvelles problématiques, commencer à imaginer des mécanismes pour les transitions de phases dans les MPTBp sans toutefois obtenir de résultats concrets. Et ... tout, ou presque, s'est débloqué au cours de ma rédaction ! Depuis mars, nous avons résolu les 2/3 des structures qui vous seront présentées dans ce document et la moitié des mesures physiques ... J'ai donc analysé et rédigé ces résultats en parallèle sans forcément me rendre compte de la taille que prenait le document final ! Et mes directeurs de thèse n'ont pas eu le courage de me censurer ...

Dans ce manuscrit je vous présenterai donc, de façon sommaire, le modèle de Peierls, exposant la théorie permettant la prédiction de transitions vers des états à onde de densité de charges. Dans un deuxième chapitre, vous seront exposées les différentes techniques expérimentales utilisées dans cette thèse afin de synthétiser et de caractériser les MPTBp. Après un état de l'art, que j'espère le plus exhaustif possible, de tous les travaux déjà effectués sur cette famille de composés et reportés dans la littérature je vous présenterai mes résultats expérimentaux et leur analyse. Ils feront l'objet de trois chapitres : l'un sera dédié à l'étude de membres de la famille des MPTBp à faible valeur de m , l'autre à un terme de valeur de m intermédiaire et le dernier à un composé de haute valeur de m .

Chapitre I : Théorie sur la formation des Ondes de Densité de Charges

Dans ce chapitre une description générale de l'état Onde de Densité de Charges (ODC) est proposée. Pour cela nous nous appuyerons sur le premier modèle mis en place pour la description de cet état : le modèle de Peierls [Peierls1955] qui prédit l'apparition d'instabilités ODC pour les métaux unidimensionnels. Cette partie bibliographique est issue des articles, thèses et livres suivants : [Kolincio2013, Héritier2013, Lee1973, Leroux2012, Rice1973, Rossnagel2011, Grüner1988, Grüner1996, Schlenker1996, Pouget1996, Bouffard1981, Peierls1955].

I. Formation des Ondes de Densité de Charges dans un cristal

Un cristal est, par définition, constitué d'un motif d'atomes se répétant périodiquement dans l'espace. Ces atomes peuvent alors être modélisés comme l'assemblage d'un ion dont la position est fixe, constitué du noyau de l'atome ainsi que de ses électrons de cœur, et de ses électrons de valence. Ces derniers, faiblement liés au noyau, peuvent former des liaisons interatomiques ou se délocaliser sur l'ensemble du cristal. La densité de l'ensemble des électrons de cœur et de valence est notée $\rho_0(\mathbf{r})$ et présente la même symétrie que la structure cristalline (figure 1a).

Certains matériaux présentent un état Onde de Densité de Charges (ODC). Cet état est caractérisé par une densité électronique de période plus grande que celle du réseau cristallin. Ce phénomène est expliqué par l'apparition d'une modulation supplémentaire de la densité électronique, affectant les électrons de valence, appelée Onde de Densité de Charges.

La densité électronique du matériau peut alors être exprimée par:

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r})[1 + \alpha(\mathbf{r})]$$

où $\rho_0(\mathbf{r})$ est la densité électronique non perturbée.

Le terme additionnel $\alpha(\mathbf{r})$ est une fonction périodique représentant l'Onde de Densité de Charges. Généralement l'Onde de Densité de Charges est une modulation sinusoïdale de la densité électronique de longueur d'onde $\lambda_0 = 2\pi/|\mathbf{q}_0|$. Le terme additionnel prend alors la forme :

$$\alpha(\mathbf{r}) = \rho_1 \cos(\mathbf{q}_0 \cdot \mathbf{r} + \varphi)$$

ρ_1 , \mathbf{q}_0 et φ définissent alors respectivement l'amplitude, le vecteur d'onde et la phase de la modulation de la densité électronique.

Dans le cas d'un métal 1D fait d'une chaîne linéaire d'atomes régulièrement espacés d'un pas a (figure 1a), la modulation de la densité électronique va modifier le potentiel perçu par les atomes de la chaîne, ceux-ci vont alors se déplacer dans une nouvelle position d'équilibre. Le réseau atomique subit donc une distorsion de la même périodicité que celle de l'ODC (figure 1b).

Cette distorsion périodique du réseau est de la forme :

$$u_n = u_0 \sin(n|\mathbf{q}_0|a + \varphi)$$

où n est un nombre entier définissant la position des ions et u_0 l'amplitude de distorsion, généralement petite par rapport au paramètre du réseau a .

Une onde de densité de charges et une distorsion périodique du réseau apparaissant toujours simultanément, il est difficile de savoir quel phénomène entraîne l'autre. La question de l'origine des ODC a été réouverte récemment par Johannes et Mazin [Johannes2008]. Ces auteurs considèrent que le modèle de Peierls traite uniquement de l'aspect électronique de la transition vers un état

ODC. Partant de cette hypothèse discutable, les auteurs concluent leur article qu'un état ODC ne peut pas être stabilisé sans distorsion structurale [Johannes2008]. Or, le modèle de Peierls, nous venons de le montrer, stipule que la modulation de la densité électronique du matériau et la distorsion du réseau cristallin sont dépendantes l'une de l'autre et apparaissent simultanément. La démonstration de Johannes et Mazin revient alors à confirmer la théorie de Peierls.

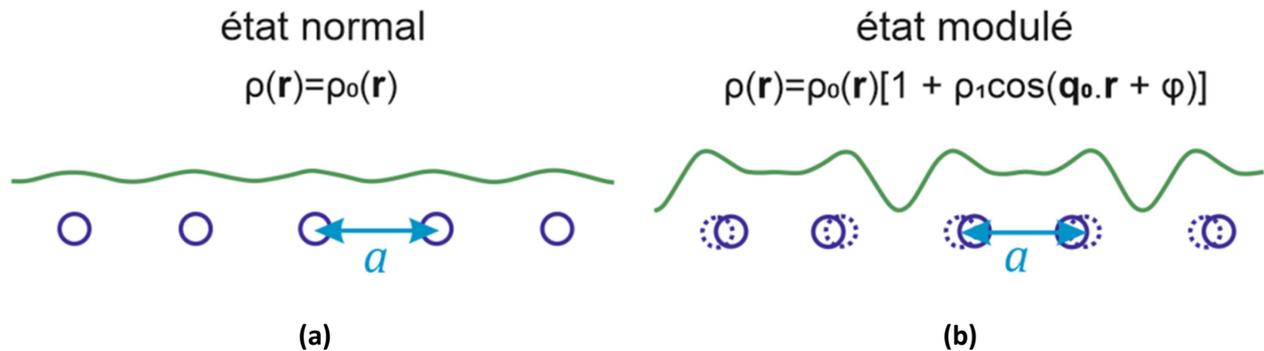


Figure 1 : Schéma d'une chaîne d'atomes 1D (en bleu) et de sa densité électronique (en vert) (a) dans l'état dit normal, non-modulé ; (b) dans l'état Onde de Densité de Charges, dit état modulé. Figure tirée de [Leroux2012]

Dans cette thèse nous parlerons de transition vers un état ODC pour parler de l'apparition simultanée d'une modulation de la densité électronique ET d'une modulation du réseau atomique. Cette transition a été modélisée par Rudolf Peierls en 1955 pour un métal unidimensionnel [Peierls1955], on parle alors d'instabilité de Peierls.

II. Instabilité de Peierls :

Le réseau cristallin n'est pas statique, les atomes le composant vibrent autour de leur position d'équilibre. Un phonon représente alors un mode de vibration collective: c'est-à-dire un mode dans lequel tous les atomes du réseau vibrent de la même manière. Les phonons interagissent avec les électrons et ont donc une grande influence sur les propriétés physiques du matériau, notamment sur la résistivité. Un système ayant une interaction électron-phonon forte est alors un système dans lequel les électrons (électrons de valence) sont particulièrement sensibles aux variations du potentiel cristallin. Ces variations sont traduites en termes de potentiel perturbateur pouvant provoquer une instabilité du gaz d'électrons du matériau. L'instabilité de Peierls décrit alors le cas d'un gaz électronique de basse dimensionnalité. Celle-ci peut mener à une réorganisation du réseau cristallin ainsi que de la densité électronique: c'est la transition de Peierls. Le modèle théorique de cette transition est présenté ci-dessous.

1. Modèle de Peierls : Matériau 1D parfait

Une description théorique de la transition de Peierls peut être faite en utilisant les approximations suivantes :

- approximation de champ moyen où les fluctuations sont négligées,
- approximation harmonique où le développement de l'énergie potentielle sera fait uniquement jusqu'au deuxième ordre,

Cette description, qui s'appuie sur la théorie mise en place par Herbert Fröhlich [Fröhlich1950], posant les prémices du modèle théorique de la supraconductivité de Bardeen-Cooper-Schrieffer, sera faite ici dans la limite d'un couplage électron-phonon faible et en considérant qu'il n'y a pas d'interaction entre électrons.

Le système peut être modélisé par l'Hamiltonien de Fröhlich :

$$H_{PI} = \sum_{\mathbf{k}} \epsilon_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^{\dagger} a_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{q}} \hbar \omega_{\mathbf{q}} b_{\mathbf{q}}^{\dagger} b_{\mathbf{q}} + \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} g_{\mathbf{q}} a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\dagger} a_{\mathbf{k}} (b_{-\mathbf{q}}^{\dagger} + b_{\mathbf{q}})$$

Où $\epsilon_{\mathbf{k}}$ représente l'énergie d'un électron d'état \mathbf{k} , $a_{\mathbf{k}}^{\dagger}$ et $a_{\mathbf{k}}$ sont les opérateurs de création et d'annihilation de l'état \mathbf{k} , $\omega_{\mathbf{q}}$ est la fréquence du mode phonon normal \mathbf{q} , $b_{\mathbf{q}}^{\dagger}$ et $b_{\mathbf{q}}$ les opérateurs de création et d'annihilation du phonon \mathbf{q} , $g_{\mathbf{q}}$ la constante de couplage électron-réseau (supposée indépendante de \mathbf{k}) et N le nombre de sites du réseau par unité de longueur.

2. Mécanisme de Peierls-Fröhlich et conditions d'instabilité

Considérons une légère déformation du réseau, celle-ci va ouvrir un gap d'énergie dans le spectre de dispersion des états électroniques au niveau de Fermi, de vecteur d'onde \mathbf{k}_F , abaissant ainsi l'énergie des états électroniques occupés et augmentant l'énergie des états vides (figures 2a et 2b). L'ouverture de ce gap au niveau de Fermi permet alors le plus grand gain d'énergie électronique possible.

Le déplacement statique des atomes du réseau, associé au mode phonon \mathbf{q} , est alors noté $u_{\mathbf{q}}$. A ce déplacement correspond l'énergie de déformation du réseau suivante:

$$\delta E_{\text{réseau}} = \frac{1}{2} M \omega_{\mathbf{q}}^2 u_{\mathbf{q}}^2$$

avec M la masse ionique et $\omega_{\mathbf{q}}$ la fréquence du mode phonon impliqué dans la déformation du réseau.

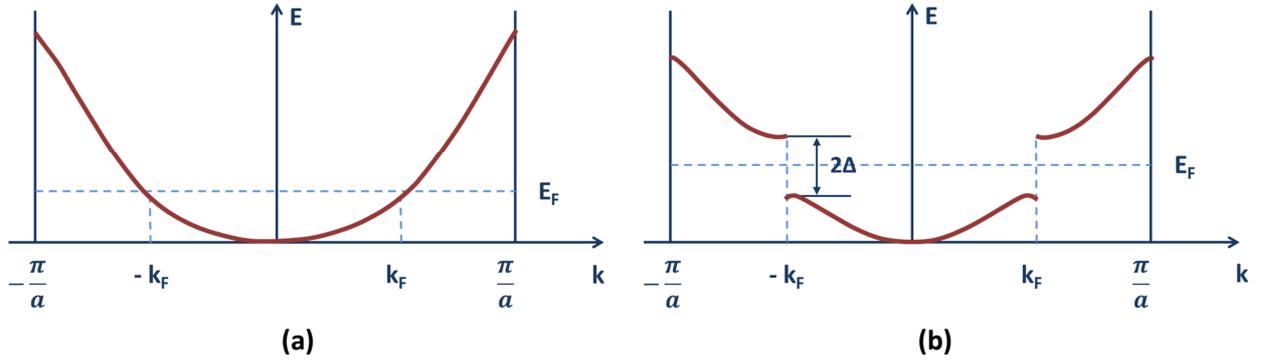


Figure 2a : Spectre électronique d'un métal de dimensionnalité électronique 1D (a) à l'état haute température dit état normal ; (b) à l'état basse température dit état modulé.

Cette déformation provoque la génération d'un potentiel perturbateur qui affectera le nuage électronique via le couplage électron-phonon du matériau. Ce potentiel est appelé interaction d'échange et est donné par:

$$V_q = g_q u_q \sqrt{\frac{2M\omega_q}{\hbar}}$$

Le changement d'énergie électronique associé à ce potentiel s'écrit alors:

$$\delta E_{\text{électronique}} = -|V_q|^2 \chi_0(\mathbf{q})$$

Où $\chi_0(\mathbf{q})$ est la susceptibilité électronique ou fonction de Lindhard décrivant la réponse du gaz d'électrons à une perturbation (ici un déplacement atomique), définie telle que :

$$\chi_0(\mathbf{q}) = \frac{1}{L} \sum_{\mathbf{k}} \frac{f_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - f_{\mathbf{k}}}{\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}} > 0$$

Avec $f_{\mathbf{k}}$ la fonction de Fermi-Dirac (fonction de distribution statistique des électrons sur les états énergétiques du système) des deux états de Bloch $|\mathbf{k}\rangle$ et $|\mathbf{k}+\mathbf{q}\rangle$, L la longueur de la chaîne atomique et $\epsilon_{\mathbf{k}}$ l'énergie d'un électron d'état $|\mathbf{k}\rangle$.

La susceptibilité électronique $\chi_0(\mathbf{q})$ est alors directement proportionnelle au gain $\delta E_{\text{électronique}}$ induit par la distorsion du réseau. Ce gain d'énergie est maximal si $f_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - f_{\mathbf{k}} \neq 0$, c'est-à-dire si les états $|\mathbf{k}\rangle$ et $|\mathbf{k}+\mathbf{q}\rangle$ ont une occupation électronique différente, et si $\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} \approx 0$, donc si les énergies de ces états ne sont pas trop éloignées. C'est le cas pour les états juste au-dessus et juste en-dessous du niveau de Fermi. Nous retrouvons donc ici le fait que l'ouverture d'un gap au niveau de Fermi permet l'obtention du plus grand gain d'énergie électronique (figures 2a et 2b).

L'expression de la densité électronique devient alors $\rho(\mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r})[1 + \alpha(\mathbf{r})]$ avec la périodicité de l'ODC (c'est-à-dire de $\alpha(\mathbf{r})$) fixée par $2\mathbf{k}_F$. Le vecteur d'onde du niveau de Fermi, \mathbf{k}_F , ne dépendant que du remplissage électronique de la bande de conduction du matériau, la période de l'ODC peut

donc être commensurable ou incommensurable par rapport à la période du réseau atomique sous-jacent.

Le nouvel état obtenu sera stable si $\delta E_{\text{réseau}} + \delta E_{\text{électronique}} < 0$ pour un mode phonon \mathbf{q}_0 . En découle la condition d'instabilité suivante à l'état normal :

$$\frac{4g_{\mathbf{q}}^2}{\hbar\omega_{\mathbf{q}}} > \frac{1}{\chi_0(\mathbf{q})}$$

On peut donc en conclure qu'une grande constante de couplage électron-phonon $g_{\mathbf{q}}$ et une grande susceptibilité électronique $\chi_0(\mathbf{q})$ au vecteur d'onde $\mathbf{q} = \mathbf{q}_0$ sont nécessaires pour qu'il y ait transition vers un état ODC.

La condition d'instabilité précédente a été obtenue en négligeant les interactions électron-électron. En incluant les effets de Coulomb et les interactions d'échange, Chan et Heine [Chan1973] montrent que la condition d'instabilité devient :

$$\frac{4g_{\mathbf{q}}^2}{\hbar\omega_{\mathbf{q}}} - 2U_{\mathbf{q}} + V_{\mathbf{q}} \geq \frac{1}{\chi_0(\mathbf{q})}$$

avec nécessairement :

$$\frac{4g_{\mathbf{q}}^2}{\hbar\omega_{\mathbf{q}}} > 2U_{\mathbf{q}} > V_{\mathbf{q}} > 0.$$

$U_{\mathbf{q}}$ représentant l'interaction Coulombienne et $V_{\mathbf{q}}$ l'interaction d'échange en champ moyen.

On en déduit donc que plus le couplage électron-phonon et la susceptibilité électronique seront élevés et plus l'interaction coulombienne et l'énergie de déformation du réseau seront faibles, plus l'apparition d'une transition vers un état ODC sera favorisée.

3. Rôle de l'interaction électron-phonon dans la transition de Peierls

L'interaction électron-phonon étant attendue élevée dans les systèmes présentant une transition vers un état ODC, une modification significative de la dispersion des phonons et des électrons devrait être observée. En effet, Kohn [Kohn1959] montra que le spectre de la susceptibilité électronique, c'est à dire $\chi_0(\mathbf{q})$, présente une singularité lorsque $\mathbf{q}=2\mathbf{k}_F$ (figure 3).

Cette anomalie est également retrouvée dans le spectre de dispersion phononique $\omega_{\mathbf{q}}(\mathbf{q})$: un minimum est marqué à ce même vecteur (figure 4) : c'est l'anomalie de Kohn. Celle-ci est particulièrement forte pour un métal unidimensionnel. Dans ce cas, $\chi_0(\mathbf{q} = 2\mathbf{k}_F)$ diverge à la température de transition, il y a alors une diminution de la fréquence des phonons à $2\mathbf{k}_F$, c'est-à-dire l'apparition d'un mode mou (mode phonon de basse énergie).

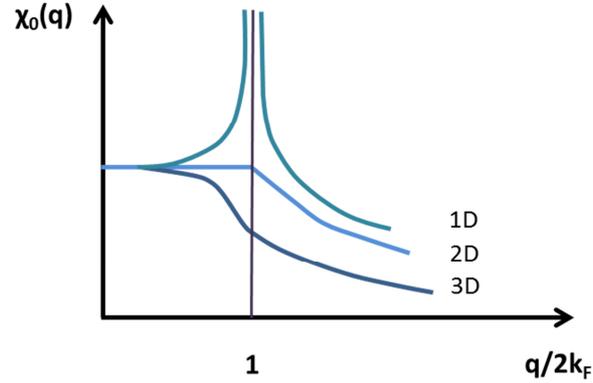


Figure 3 : Variation de la susceptibilité électronique en fonction de la valeur de q pour différentes dimensionnalités électroniques [Dugdale2016].

Ceci cause la renormalisation des fréquences phonon dans une gamme étroite de vecteur d'onde autour de $\mathbf{q}_0=2\mathbf{k}_F$. La fréquence phonon renormalisée est alors donnée par :

$$\tilde{\omega}_q^2 = \omega_q^2 \left(1 - \frac{4g_q^2}{\hbar\omega_q} \chi_0(q) \right)$$

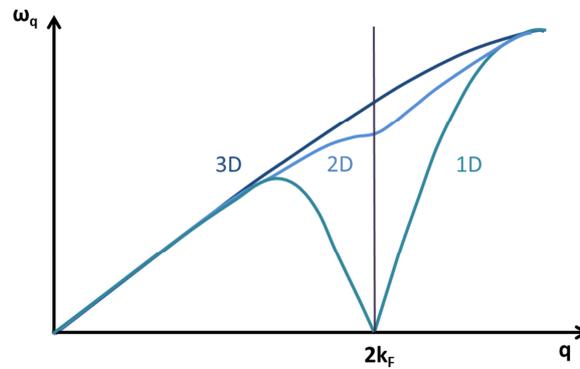


Figure 4 : Spectre phononique renormalisé pour différentes dimensionnalités électroniques.

A la température de transition T_0 , la fréquence phonon renormalisée s'annule, $\tilde{\omega}_{\mathbf{q}_0}^2 = 0$. Il y a alors un amollissement complet du mode phonon \mathbf{q}_0 (figure 4), ce mode devient statique et une distorsion spontanée du réseau à $\mathbf{q}_0=2\mathbf{k}_F$ ainsi qu'une ODC de longueur d'onde $\lambda_0 = \frac{2\pi}{|\mathbf{q}_0|} = \pi/|\mathbf{k}_F|$ apparaissent simultanément. La température de transition T_0 vers cet état modulé peut être exprimée par :

$$k_B T_0 = 2.28 E_F \exp\left(-\frac{1}{\lambda}\right)$$

avec

$$\lambda = \frac{2g_{q_0}^2 N(0)}{\hbar\omega_{q_0}}$$

La modulation statique du réseau créée à T_0 va ouvrir un gap d'énergie de largeur 2Δ au niveau de Fermi E_F (Figures 2a et 2b) pour toutes les zones de la surface de Fermi pouvant être reliées par le vecteur d'onde \mathbf{q}_0 afin d'avoir un gain d'énergie électronique.

La largeur du gap est alors donnée par :

$$\Delta = u_{q_0} g_{q_0} \sqrt{\frac{2M\omega_{q_0}}{\hbar}}$$

A température nulle et pour $\Delta/E_F < 1$, on a alors :

$$\delta E_{\text{électronique}} \propto \frac{\Delta^2}{E_F} \ln\left(\frac{\Delta}{E_F}\right) \quad [\text{Rosnagel2011}]$$

Ceci prouve que le gain en énergie électronique compense toujours le coût en énergies élastique et coulombienne dû à la distorsion du réseau pour Δ petit. Cet équilibre énergétique stabilise l'état ODC.

Finalement, on peut démontrer que la température de transition de Peierls en champ moyen est directement liée au gap 2Δ , à $T = 0K$, par l'équation de Bardeen-Cooper-Schrieffer (BCS) [Monceau2012]:

$$2\Delta(0) = 3.52k_B T_0$$

3.1. Matériaux 1D parfait

Le modèle de Peierls considère le cas d'un matériau 1D parfait, c'est-à-dire dont la surface de Fermi se réduit à des feuillettes parallèles séparés par le vecteur $\mathbf{q}_0 = 2\mathbf{k}_F$ (figure 5). Ces deux feuillettes peuvent être reliés en tous points par ce vecteur, ils sont dit parfaitement emboîtés.

Lors de l'application d'un potentiel perturbateur (induit par la distorsion du réseau atomique) il y a ouverture d'un gap d'énergie pour toutes les zones de la surface de Fermi pouvant être emboîtées. Dans le cas 1D toute la surface de Fermi est concernée. Ce gap sépare alors la bande d'énergie E_F en une bande de conduction pleine et une bande de valence vide. La transition de Peierls est alors une transition métal \rightarrow isolant. Le modèle de Peierls prouve donc qu'un matériau 1D présentant ce type de surface de Fermi est instable dans son état métallique et basculera immédiatement vers un état isolant. La température de cette transition est alors donnée par l'équation BCS : $2\Delta(0) = 3.52k_B T_0$.

L'emboîtement de la surface de Fermi par le vecteur \mathbf{q}_0 est appelé **nesting**, ceci est un phénomène crucial dans ce type de transition. Une description de ce phénomène sera proposée un peu plus loin.

Cependant, la théorie précédente a été élaborée pour un matériau parfaitement 1D dans la limite du couplage faible et à l'aide de plusieurs approximations facilitant la description du système étudié.

3.2. Matériau 1D réel

La théorie précédente a été effectuée en champ moyen, c'est-à-dire sans considérer les fluctuations thermodynamiques pouvant influencer le système étudié. Celle-ci prédit que pour une chaîne métallique seule, une distorsion périodique, de longue portée, affecte le réseau en dessous de la température de transition donnée par $2\Delta(0) = 3.52k_B T_0$. Or, le théorème de Mermin-Wagner spécifie qu'une transition de phase 1D ne peut pas avoir lieu à la température T_0 à cause des fluctuations thermodynamiques, ignorées dans le traitement en champ moyen [Mermin1966]. Ces fluctuations détruisent l'ordre à longue distance dans le cas d'une chaîne 1D isolée et il n'y a alors pas de transition ODC possible. Dans le cas de matériaux réels, c'est-à-dire de chaînes couplées entre elles, la transition de Peierls a bien lieu mais à une température inférieure à T_0 [Pouget1996/2016 ; Monceau2012].

III. Comparaison couplage faible-couplage fort

Nous avons vu, un peu plus haut, que la théorie de Peierls a été développée pour des systèmes de couplage électron-phonon faible, intéressons-nous maintenant au cas des systèmes de couplage électron-phonon fort.

Lorsque la force de couplage électron-phonon est augmentée, le processus de formation de l'ODC ne change pas fondamentalement, mais la plupart du temps la théorie précédente ne peut plus être appliquée. Une ODC en couplage fort est caractérisée par une amplitude de distorsion du réseau ainsi qu'un gap d'énergie plus élevés.

Dans tous les cas l'origine du gain d'énergie est électronique. Cependant, pour un couplage faible, le gap d'énergie sera petit, c'est-à-dire $\Delta/E_F \ll 1$. Dans ce cas le gain d'énergie électronique $\delta E_{\text{électronique}}$ provient des états électroniques proches de \mathbf{k}_F , c'est-à-dire proche du niveau de Fermi. Ce gain est alors de l'ordre de $\Delta^2 \ln \Delta$. Alors que dans le cas d'un couplage fort, c'est-à-dire pour un large gap $\Delta/E_F \leq 1$, le gain énergétique provient de toute la zone de Brillouin et est proportionnel à Δ . Dans ce dernier cas le rôle de la surface de Fermi dans la formation de l'ODC est réduit.

Le comportement thermodynamique proche de la température de transition T_0 est également sensiblement différent. Dans une ODC en couplage faible, le désordre thermique est dominé par l'entropie électronique et l'état ODC disparaît complètement au-dessus de T_0 . Dans le cas d'un couplage fort, la transition est menée par l'entropie du réseau et seule la cohérence à longue distance est perdue à T_0 . Au-dessus de la température de transition reste un ordre à courte distance qui disparaîtra à plus haute température où l'état non-distordu (état normal) sera finalement restauré.

Dans le modèle (2D) microscopique de McMillan [McMillan1977] développé pour le 2H-TaSe₂, pour une ODC à fort couplage, un amollissement est observé dans le spectre phononique pour une vaste gamme de vecteurs d'onde; il peut en être déduit que la transition est menée par le réseau.

La température de transition vers un état ODC est alors donnée par :

$$k_B T_0 = 0.296C \frac{(\pi \xi_0 u_0)^2}{2\Omega}$$

où ξ_0 est la longueur de cohérence, u_0 l'amplitude de distorsion, Ω l'aire de la maille de l'état normal et C (en eV.Å⁻²) une constante représentant le couplage électron-réseau.

Il est alors attendu que le couplage fort mène à des déviations par rapport à l'équation BCS :

$$2\Delta(0) > 3.52k_B T_0$$

En couplage fort, la longueur de cohérence de l'ODC est relativement courte, ce qui conduit à l'observation d'un amollissement dans le spectre des phonons pour une vaste gamme de vecteurs d'onde [McMillan1977].

Dans le cas d'un couplage électron-phonon plus fort, une transition de type ordre-désordre peut être à l'origine de la formation d'une ODC [Aubry1993]. Dans ce modèle, le couplage électron-phonon fort permet la constitution de paires de polarons (bipolaron) à l'état fondamental. Le polaron est un électron qui se déplace avec une déformation du réseau simultanément. A l'état fondamental il existe déjà une déformation du réseau à courte portée. L'état onde de densité de charges est alors le résultat d'une transition ordre-désordre [Leroux2012].

En 2012, une autre théorie a été proposée par Gor'kov afin d'expliquer la formation d'ODC en couplage électron-phonon fort en étudiant l'interaction des électrons de conduction avec un ion [Gor'kov2012]. Ce couplage fort induit alors un potentiel anharmonique à double puits vis-à-vis du déplacement de l'ion autour de sa position d'équilibre, permettant au système d'être décrit en termes de spins d'Ising. Le refroidissement du matériau restreint l'ion à une des deux valeurs du double puits et induit un ordre local. A plus basse température, les déplacements des ions s'ordonnent entre eux à travers une transition de type ordre-désordre créant une onde de densité de charges.

Pour des deux derniers modèles, aucun amollissement d'un mode phonon mou associé à la transition n'est observé, contrairement aux cas en couplage faible, décrit par le modèle de Peierls-Fröhlich.

Pour résumer, dans le cas d'un couplage faible la transition ODC peut être comprise en termes d'instabilité de Peierls. Cette instabilité est intimement liée à la surface de Fermi. A $T \leq T_0$ s'instaure un ordre à longue distance et un état ODC de période incommensurable par rapport à celle du réseau atomique est favorisé.

Dans le cas d'un couplage fort, l'entropie du réseau mène la transition. Les déplacements atomiques sont bien plus grands. Il faut noter que dans ce régime l'ODC tend à s'ancrer au réseau cristallin sous-jacent. Une dimérisation, c'est-à-dire le doublement d'un paramètre de maille du matériau, ainsi qu'une ODC en position commensurable par rapport au réseau sous-jacent sont privilégiées.

Nous venons de voir que la force du couplage électron-phonon du matériau a une grande influence sur la transition vers un état ODC. Intéressons-nous maintenant à l'effet de la dimensionnalité électronique du système sur cette transition.

IV. Effet de la dimensionnalité sur la transition ODC

La dimensionnalité du système a un effet particulièrement important sur un facteur crucial de la formation des ODC : la forme de la surface de Fermi. En effet, celle-ci sera complètement différente en fonction de la dimensionnalité du matériau.

1. Systèmes 1D/2D/3D parfaits

Rappelons le concept de nesting de la surface de Fermi qui joue un rôle prépondérant dans la transition de Peierls. Lorsque deux parties de la surface de Fermi sont séparées d'un vecteur \mathbf{q}_0 (vecteur de nesting), celles-ci peuvent s'emboîter l'une dans l'autre. Ceci provoque un pic de la susceptibilité électronique conduisant à l'apparition d'un état ODC caractérisé par le vecteur d'onde \mathbf{q}_0 . Il y aura alors ouverture d'un gap à la surface de Fermi pour ces zones pouvant être emboîtées. L'allure typique de la surface de Fermi est représentée figure 5 pour des systèmes de dimensionnalités électroniques parfaitement 1D, 2D et 3D.

Dans le cas d'un système parfaitement 1D, la surface de Fermi est représentée comme deux plans parallèles séparés d'un vecteur \mathbf{q}_0 . Ces deux plans peuvent être entièrement emboîtés l'un dans l'autre à l'aide de \mathbf{q}_0 . La surface de Fermi présente donc un nesting parfait. Un gap d'énergie s'ouvre alors sur toute la surface de Fermi ce qui conduit à une transition métal \rightarrow isolant. La

susceptibilité électronique $\chi_0(\mathbf{q})$ diverge logarithmiquement lorsque la température diminue (figure 3). Ceci cause un amollissement complet du mode phonon \mathbf{q}_0 (figure 4). Le vecteur d'onde de la singularité devient le vecteur d'onde de la superstructure ODC.

Pour les systèmes parfaitement 2D et 3D, la surface de Fermi est représentée respectivement par un cylindre et une sphère. Pour les systèmes 2D et 3D réels, elle n'est pas parfaitement cylindrique et sphérique, elle présente des déformations. S'il existe de larges zones plates parallèles, un nesting partiel de la surface de Fermi est envisageable. Celles-ci ne représentent alors qu'une petite partie de la surface de Fermi. A la transition, seules ces zones de la surface de Fermi vont être détruites au profit de l'ouverture d'un gap, on aura alors une transition métal \rightarrow métal.

On en déduit donc que lorsque la dimensionnalité du système est supérieure à 1D, le rôle de la susceptibilité électronique dans la formation de l'ODC est largement diminué, et il en est de même pour le rôle de la surface de Fermi.

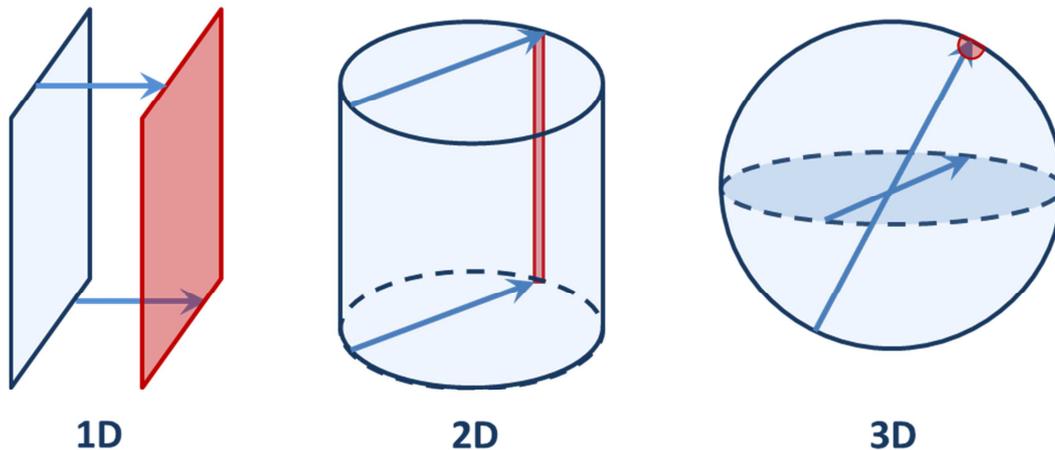


Figure 5 : Emboîtement de la Surface de Fermi pour des matériaux 1D, 2D et 3D idéaux.
Les zones en rouges sont les zones susceptibles de subir un nesting.

2. Matériau quasi-2D

Dans le cas d'un matériau en couches quasi-2D, la surface de Fermi est modélisée par un cylindre présentant des ondulations, d'axe principal perpendiculaire à l'axe des couches. L'emboîtement peut alors être possible pour différents vecteurs de nesting connectant des parties parallèles de la surface de Fermi. Cependant les zones connectées entre elles ne sont généralement pas parfaitement parallèles. Par conséquent, les métaux présentant une transition type Peierls possèdent des poches d'électrons et de trous à leur surface de Fermi (figure6). Après nesting de la surface de Fermi, ces poches résiduelles fournissent des porteurs libres au système en dessous de la température de transition.

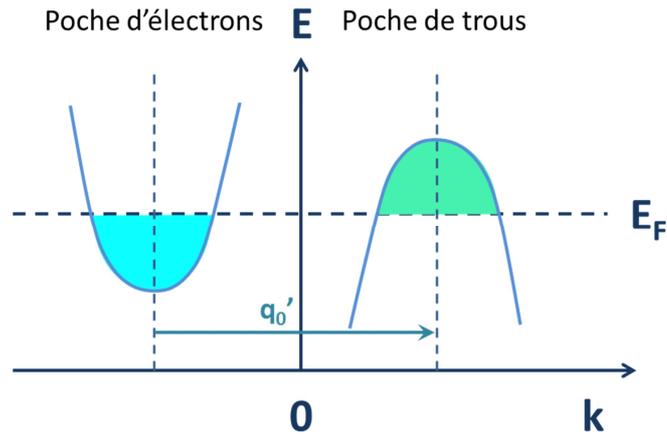


Figure 6 : Représentation schématique des poches d'électrons et de trous résiduelles après un nesting imparfait de la Surface de Fermi.

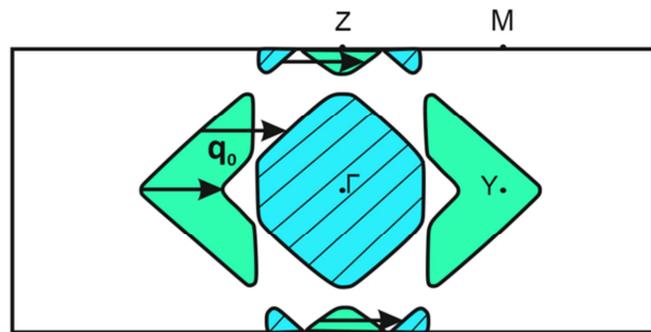


Figure 7a : Surface de Fermi calculée pour η - Mo_4O_{11} , en bleu sont représentés les états électroniques occupés et en vert les états vides. Le vecteur de nesting \mathbf{q}_0 régit la transition état normal \rightarrow état ODC. [Schlenker1996]

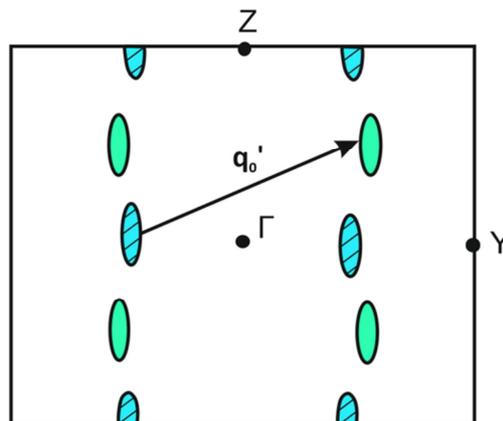


Figure 7b : Surface de Fermi à l'état ODC, après la transition régie par \mathbf{q}_0 . Ici une hybridation des poches d'électrons avec les poches de trous est possible grâce au vecteur de nesting \mathbf{q}_0' , menant à une deuxième transition ODC. [Schlenker1996]

Ceci explique pourquoi, après la transition, ces matériaux ne deviennent pas isolants et présentent un caractère métallique. Si, dans l'espace réciproque, ces poches sont d'orientation et de taille

similaires, un gain électronique supplémentaire peut être obtenu par hybridation de la poche de trous avec la poche d'électrons (figures 7a et 7b). Ceci mène à l'établissement d'une deuxième transition ODC de vecteur d'onde \mathbf{q}_0' , vecteur reliant les deux poches. Ces transitions successives réduisent alors progressivement le nombre de porteurs de charge au niveau de Fermi.

V. Conclusions

Dans ce chapitre nous avons donc exposé le modèle de Peierls qui permet une description qualitative de la transition état métallique \rightarrow état Onde de Densité de Charges. Le rôle de la dimensionnalité électronique du système étudié dans la transition ODC a été mis en évidence. En effet, cette dimensionnalité régie la forme et la possibilité de nesting de la surface de Fermi, paramètres cruciaux de la transition ODC. Une comparaison entre couplage électron-phonon faible et fort a également été menée et permet la conclusion suivante :

- La transition vers un état ODC au sein d'un système de faible couplage électron-phonon peut être décrite par le modèle de Peierls, la topologie de la surface de Fermi du matériau a alors un rôle crucial pour le déroulement de cette transition. A la température de transition se met directement en place un ordre à longue distance, l'ODC créée est alors généralement incommensurable par rapport au réseau.
- Le modèle idéal de Peierls n'est plus valable pour la transition ODC au sein d'un système de couplage électron-phonon fort, mais donne toujours une bonne indication sur ce qu'il se produit au moment de la transition. Dans ce cas, la dynamique du système est dirigée par le réseau du matériau. Dans l'état ODC, les déplacements ioniques sont beaucoup plus importants que dans le cas d'un couplage électron-phonon faible, les atomes tendront alors à former des clusters et, contrairement au régime de couplage faible, l'ODC se formera généralement en position commensurable par rapport au réseau.

Dans la suite de cette thèse nous nous intéresserons plus particulièrement à une famille de matériaux quasi-bidimensionnels: les Bronzes MonoPhosphate de Tungstène.

Chapitre II : Méthodes expérimentales

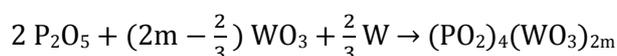
Dans ce chapitre, l'ensemble des techniques expérimentales utilisées lors de ma thèse vous seront présentées. Chaque technique de caractérisation sera accompagnée d'une partie théorique permettant de comprendre le fonctionnement de l'appareil ou l'origine du phénomène étudié.

I. Synthèse des Bronzes MonoPhosphate de Tungstène à tunnel pentagonaux : MPTBp.

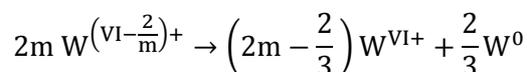
L'obtention de cristaux MPTB à tunnels pentagonaux $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$ a été d'une importance primordiale pour l'ensemble des travaux réalisés dans ce manuscrit ; nous avons donc porté une attention toute particulière à leur synthèse. Cette synthèse de cristaux s'effectue en 3 étapes. Les deux premières sont dédiées à l'obtention de poudres des MPTBp, la dernière à la croissance proprement dite.

Les MPTBp contiennent du tungstène à un degré d'oxydation réduit dans l'intervalle $5 \leq d^{\circ}W < 6$.

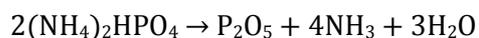
Afin de former un MPTBp de formule $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$, nous partirons des précurseurs suivants : $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, WO_3 et de W métallique. La réaction globale de la synthèse peut alors s'écrire :



La proportion de WO_3 ($\text{W}^{\text{VI}+}$) et de W métallique tient compte de l'état d'oxydation moyen du tungstène, $\text{W}^{(\text{VI}-\frac{2}{m})+}$, du terme de la famille des MPTBp que l'on souhaite obtenir :



Lors de la première étape, un mélange de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ et de WO_3 est broyé dans un mortier dans les proportions de la réaction de synthèse. La poudre obtenue est placée dans un creuset en platine et chauffée, à l'air, à 600°C pendant minimum douze heures. Cette étape permet la décomposition du phosphate selon la réaction suivante:



Lors de la deuxième étape, du tungstène métallique (W^0) est ajouté comme agent réducteur à la poudre précédemment obtenue. Le mélange est alors broyé et déposé dans un tube de quartz, de 11 mm de diamètre et de 4 mm d'épaisseur, scellé sous vide afin d'éviter toute oxydation du tungstène. Le tube est ensuite porté à 950°C pendant 48h. Une poudre polycristalline d'un bleu très foncé de $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$ est obtenue.

La troisième étape consiste alors à broyer le produit obtenu et le placer dans un tube de quartz de 20cm de long, de 18 mm de diamètre et 4 mm d'épaisseur, scellé sous vide. La croissance cristalline va alors pouvoir débuter : on utilise ici une technique de croissance en phase gaz. Ce tube est placé dans un four à gradient, les deux extrémités du tube vont alors être chauffées à des températures différentes, imposant un gradient thermique à l'intérieur du tube. Le gradient de température imposé ainsi que le temps d'exposition du tube à ce gradient sont deux paramètres à

faire varier afin d'optimiser la qualité des monocristaux que l'on veut obtenir. L'extrémité du tube où se trouve la poudre est chauffée à 1200°C (T_c) et l'autre extrémité à 1000°C (T_f), imposant un gradient de 200°C soit 10°C/cm, pendant un mois. T_c est alors abaissée à 1000°C en 2h puis les deux zones de chauffe sont refroidies jusqu'à température ambiante en 14h, soit environ 1,2°C/min.

Les tubes, à température ambiante, sont alors cassés et les cristaux extraits. Ils sont généralement en forme de plaquette peu épaisse avec les axes **a** et **b** dans le plan de la plaquette et **c** suivant l'épaisseur. Les cristaux de meilleure qualité sont généralement formés au niveau de la zone « froide » du tube (extrémité à 1000°C).

La qualité des cristaux est alors vérifiée par un examen optique puis une étude par diffraction des rayons X sur monocristal permet de déterminer, via la valeur du paramètre c , quel terme de la famille a finalement été synthétisé ; lors de l'étape de croissance, des variations de valeurs de m peuvent être observées.

Deux remarques peuvent être faites par rapport à ce protocole de synthèse. Premièrement, la quantité de poudre introduite dans le tube scellé pour l'étape de croissance cristalline joue sur la pression à l'intérieur du tube lors de la chauffe. C'est un paramètre qui a parfois été ajusté pour améliorer la qualité de nos synthèses. Deuxièmement, dans le cas des termes $m \geq 10$, une méthode de croissance alternative a donné de bons résultats. Elle consiste à compacter sous forme de barreaux de la poudre de MPTBp. Les barreaux sont placés dans une ampoule de quartz scellée sous vide et ce tube est alors mis au four à la verticale à 1200°C pendant une quinzaine de jours.

II. Diffraction des rayons X sur monocristal

La diffraction des rayons X par un monocristal est une méthode expérimentale nous permettant d'avoir accès à l'arrangement atomique de ce matériau de manière très précise. Dans cette partie nous proposons une explication simple de cette technique de caractérisation, primordiale pour la description structurale de nouveaux matériaux. Tout d'abord nous nous intéresserons à la production des rayons X utilisés, puis au principe de diffraction et aux conditions nécessaires à la diffraction par un monocristal. Le dispositif expérimental et le protocole d'acquisition des données seront ensuite présentés. Enfin, les processus de réduction et de traitement des données seront développés.

1. Production des rayons X

En laboratoire, les rayons X sont générés dans un tube scellé sous vide poussé, appelé tube de Coolidge (figure 1) ou tube à cathode, par bombardement électronique d'une cible métallique. Ce tube est composé d'un filament de tungstène, faisant office de cathode, dans lequel un courant

électrique est injecté. Ce courant chauffe la cathode qui émet alors des électrons. Ceux-ci sont ensuite soumis à une forte différence de potentiel (de 10 à 150kV) qui les accélérera jusqu'à la cible métallique : l'anode. Lorsque les électrons entrent en collision avec la cible, ceux-ci subissent une forte décélération. Leur énergie est perdue graduellement : il a alors production d'un spectre continu de rayons X appelé rayonnement continu de freinage ou Bremsstrahlung.

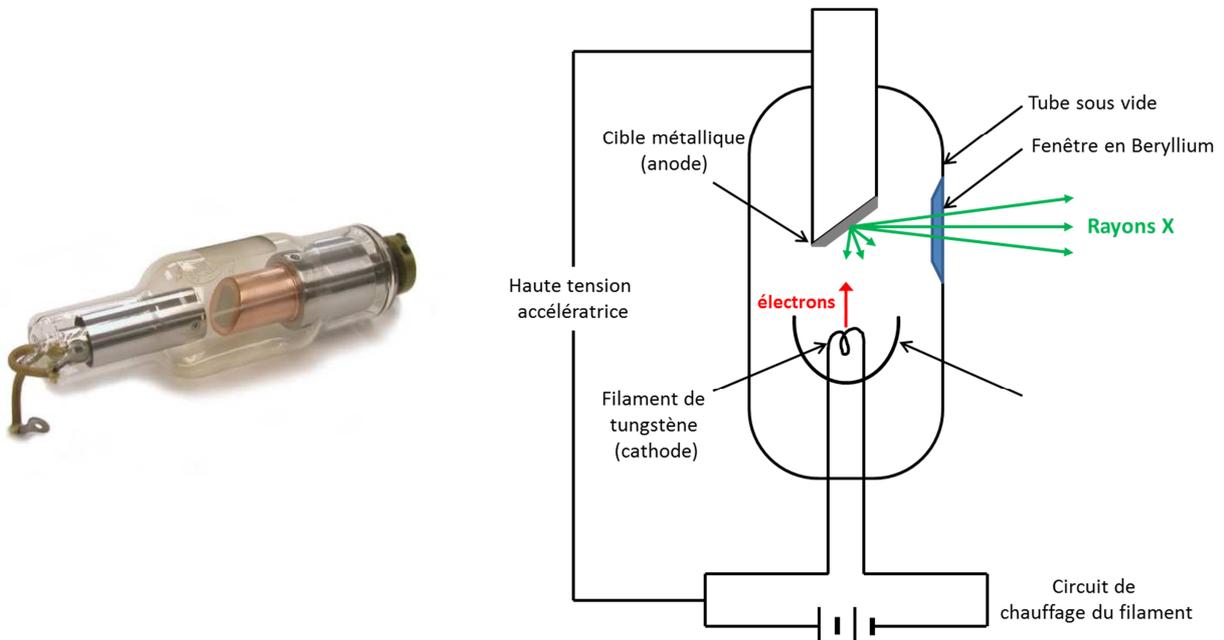


Figure 1 : Photo d'un tube de Coolidge et représentation schématique de celui-ci

Si les électrons incidents ont une énergie plus haute qu'une valeur seuil (voir figure 2), un spectre de raies se superpose au Bremsstrahlung. Ce spectre est caractéristique du matériau cible utilisé. Lors de l'impact, les électrons incidents vont ioniser les atomes de la cible en éjectant un électron d'une couche interne. Un électron d'une orbitale d'énergie plus élevée peut alors prendre la place de l'électron éjecté, ce qui provoque l'émission d'un photon X dont l'énergie est dépendante de la différence entre les deux niveaux d'énergie impliqués : c'est la fluorescence X.

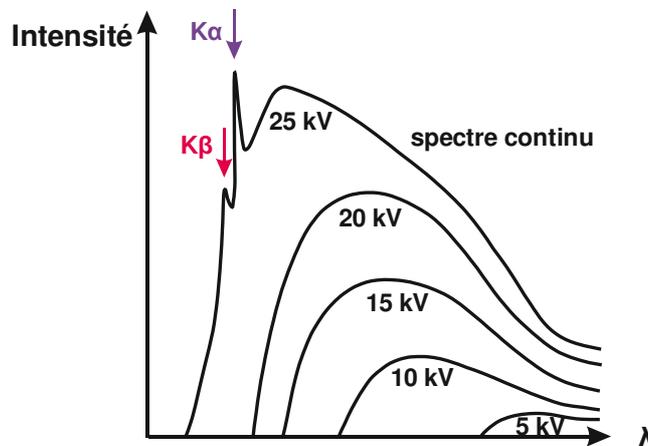


Figure 2 : Schéma du spectre du molybdène en fonction de la tension d'accélération appliquée [Lours2015]. En rouge et violet sont pointées les raies caractéristiques de la cible de molybdène.

Les raies du spectre obtenu peuvent alors être appelées K, L ou M, ce qui correspond aux transitions vers les orbitales du même nom. Lorsque les deux orbitales impliquées dans la transition sont voisines on notera la raie α , si elles sont séparées d'une orbitale on la notera β . La longueur d'onde utilisée au laboratoire est celle correspondant à la raie $\text{MoK}\alpha$, elle est donc produite par bombardement sur une cible de Molybdène dans laquelle un électron de la couche K est éjecté et remplacé par un électron de la couche L (figure 3).

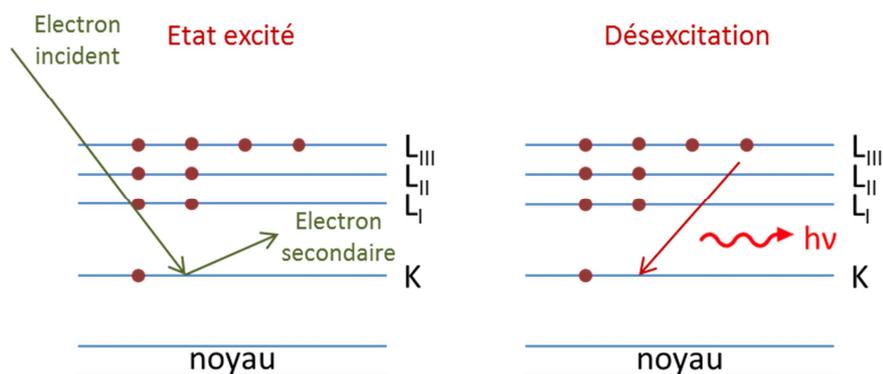


Figure 3 : Schéma du mécanisme électronique conduisant à la production d'un rayonnement X.

Le rayonnement X obtenu sort du tube à travers des fenêtres en béryllium. Les photons X sont alors sélectionnés à l'aide d'un monochromateur plan en graphite puis collimatés.

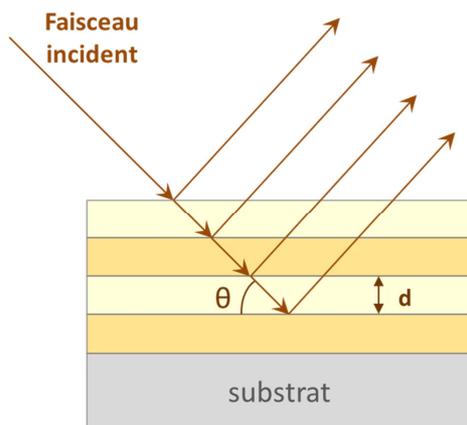


Figure 4 : Schéma d'un monochromateur multicouche

Au cours de cette thèse, toutes les acquisitions de données faites au laboratoire CRISMAT ont été effectuées à l'aide d'une source Incoatec ($1\mu\text{S}$) $\text{Mo-K}\alpha$ à microfoyer. Les électrons produits par la cathode sont focalisés sur l'anode (cible métallique). Un faisceau étroit de rayons X de haute brillance est alors émis à partir d'une petite zone, de 20 à 50 μm de diamètre, de la cible. Le faisceau produit est alors collimaté et focalisé en 2D à l'aide d'un miroir multicouche Quazar (au graphite) hautement performant (figure 4). Cette microsource qui consomme 30W permet l'obtention d'un

faisceau de RX avec un flux de photons équivalent à celui d'une source classique, type Coolidge, de 2kW mais d'une dimension de l'ordre de 120µm de diamètre : la brillance de ces sources est très élevée.

2. Diffraction des rayons X :

Les rayons X sont des ondes électromagnétiques pouvant être diffusées par des particules chargées, donc par les protons et les électrons du cristal. L'amplitude du faisceau diffusé étant inversement proportionnelle à la masse de l'élément rencontré, celle diffusée par un proton est alors environ deux mille fois plus petite que celle d'un électron. Il y a donc un rapport de plusieurs millions entre les énergies rayonnées par le proton et l'électron. On peut donc considérer que seuls les électrons diffusent les rayons X. Plus il y aura d'électrons dans le nuage électronique rencontré par le faisceau, donc plus le numéro atomique Z de l'atome sera grand, plus la diffusion des rayons X sera importante. Les atomes lourds seront donc plus facilement détectables que les éléments légers. Il sera également difficile de distinguer deux atomes voisins dans le tableau périodique.

Pour un atome, l'amplitude totale de l'onde diffusée, A , n'est pas égale à Z fois l'amplitude diffusée par un électron, A_e . Ce serait le cas si tous les électrons de l'atome étaient rassemblés en un même point. Dans l'hypothèse où l'atome garde une distribution d'électrons de symétrie sphérique, l'amplitude diffusée n'est fonction que de l'angle 2θ entre les faisceaux incident et observé (figure 5). On a alors :

$$A = f(\theta) \times A_e$$

avec $f(\theta)$ le facteur de forme atomique (dépendant de la forme de l'atome), tel que :

$$f(\theta) = \frac{\lambda}{\sin\theta} \int_0^\infty \rho(r) r \sin\left(\frac{4\pi r \sin\theta}{\lambda}\right) dr$$

soit

$$f(\theta) = \int_0^\infty 4\pi r^2 \rho(r) \frac{\sin\left(\frac{4\pi r \sin\theta}{\lambda}\right)}{\frac{4\pi r \sin\theta}{\lambda}} dr$$

Or,

$$\lim_{x \rightarrow 0} \left(\frac{\sin x}{x} \right) = 1$$

On a donc pour un angle de zéro degré :

$$f(\theta = 0^\circ) = \int_0^\infty 4\pi r^2 \rho(r) dr = Z$$

Ainsi, pour $\theta = 0^\circ$, $f(\theta) = Z$: l'amplitude du faisceau diffusé est égale à la somme des amplitudes des faisceaux diffusés par chacun des électrons. Pour θ plus grand, les rayonnements diffusés vont alors entrer en interférence, l'amplitude de diffusion atomique est alors proportionnelle à $\frac{\sin 2\theta}{\lambda}$ [VanMeerssche1984].

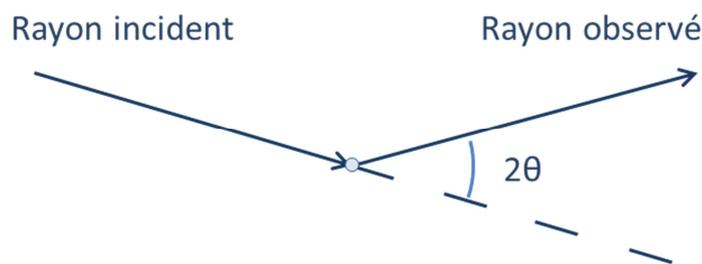


Figure 5 : Définition de l'angle 2θ

Dans le cas d'un cristal, si la longueur d'onde du rayonnement incident est inférieure à la valeur des paramètres du réseau atomique, ce qui est le cas de la raie $K\alpha$ du Molybdène de longueur d'onde $0,70926 \text{ \AA}$, alors on observe une diffusion intense du faisceau dans des directions discrètes. Il y a alors diffraction du rayonnement par le cristal.

3. Conditions de diffraction :

Un cristal est défini comme étant un arrangement périodique d'atomes, d'ions ou de molécules dans les trois directions de l'espace. Un volume élémentaire, appelé maille cristalline, peut alors être défini. Celui-ci est caractérisé par un jeu de trois vecteurs de base $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$: ceux-ci forment le réseau direct, périodique tridimensionnel. A ce réseau direct peut être associé un réseau réciproque tridimensionnel périodique défini par le jeu de vecteurs de base $(\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*)$ tels que :

$$\vec{e}_i \cdot \vec{e}_j^* = \delta_{ij}$$

avec \vec{e}_i :

$$\vec{e}_1 = \vec{a}, \vec{e}_2 = \vec{b}, \vec{e}_3 = \vec{c}$$

et \vec{e}_j^* :

$$\vec{e}_1^* = \vec{a}^*, \vec{e}_2^* = \vec{b}^*, \vec{e}_3^* = \vec{c}^*$$

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 0 & \text{si } i \neq j \\ 1 & \text{si } i = j \end{cases}$$

Ces nouveaux vecteurs permettent alors de définir les nœuds du réseau réciproque.

La condition de réflexion des rayons X par les plans atomiques (hkl) est donnée par la loi de Bragg :

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

avec d la distance entre les plans atomiques, θ l'angle d'incidence du faisceau de rayons X, n un nombre entier et λ la longueur d'onde du faisceau incident. Seuls les plans atomiques (hkl) satisfaisant cette condition vont diffracter le faisceau incident. Les nœuds du réseau réciproque pourront alors être indexés à l'aide des trois entiers h, k, l , appelés indices de Miller, tels que:

$$\vec{H} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$$

La recherche des directions de diffraction est également possible de façon géométrique grâce à la construction d'Ewald. Il y a diffraction si un nœud du réseau réciproque se trouve sur la sphère de rayon λ^{-1} centrée sur l'origine du faisceau diffracté, c'est la sphère d'Ewald.

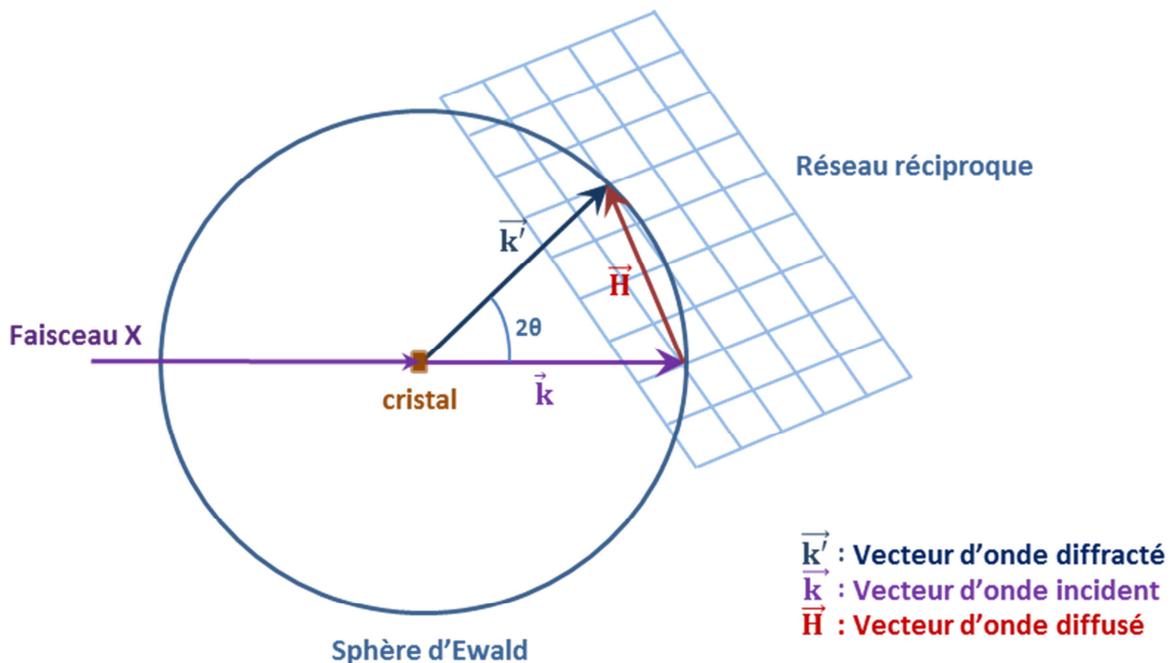


Figure 6 : Construction d'Ewald

Une rotation du cristal va correspondre à une rotation du réseau réciproque par rapport à la sphère d'Ewald. Au cours de cette rotation de nombreux nœuds traversent successivement la surface sphérique, il y a alors diffraction à chaque passage d'un nœud à la surface de cette sphère ce qui se traduit par le passage d'un faisceau diffracté dans la direction du vecteur liant le centre de la sphère au point de la surface traversé par un nœud du réseau réciproque (direction de \vec{k}' sur la figure 6). L'ensemble de ces faisceaux sont recueillies par une caméra CCD nous donnant accès aux images de diffractions formées par ces faisceaux ainsi qu'à leur intensité.

L'observation des images de diffraction obtenues nous donne deux types d'informations :

- Le motif formé par les réflexions observées nous donne accès au système cristallin ainsi qu'à ses paramètres de maille.
- Les intensités des réflexions observées reflètent la densité électronique à l'intérieur du cristal, elles permettent de remonter aux positions des atomes dans la maille élémentaire et donc de retrouver la structure atomique du cristal étudié.

4. Méthodologie expérimentale :

Dans cette sous-partie vous sont présentés le diffractomètre, permettant la collecte d'images de diffraction, ainsi que la procédure de traitement des données collectées pour obtenir la structure cristalline du matériau étudié.

4.1. Dispositif expérimental :

Au cours de cette étude la source de rayons X (micro-source Incoatec Mo-K α) est fixe, le cristal doit être amené en position de diffraction de Bragg. Pour cela un diffractomètre 4 cercles composé d'un détecteur de rayons X CCD mobile Apex II (Bruker) et d'un goniomètre Kappa Nonius, qui permet l'orientation du cristal de façon se placer dans les conditions de Bragg (figure 7).

L'orientation du cristal se fait suivant 3 angles (Ω , Φ , et K), le détecteur va pouvoir être déplacé selon l'axe 2Θ , d'où le nom de diffractomètre 4 cercles. L'utilisation d'un détecteur performant (détecteur CCD 2D à transfert de charges) nous donne accès à une mesure rigoureuse de l'intensité diffractée.

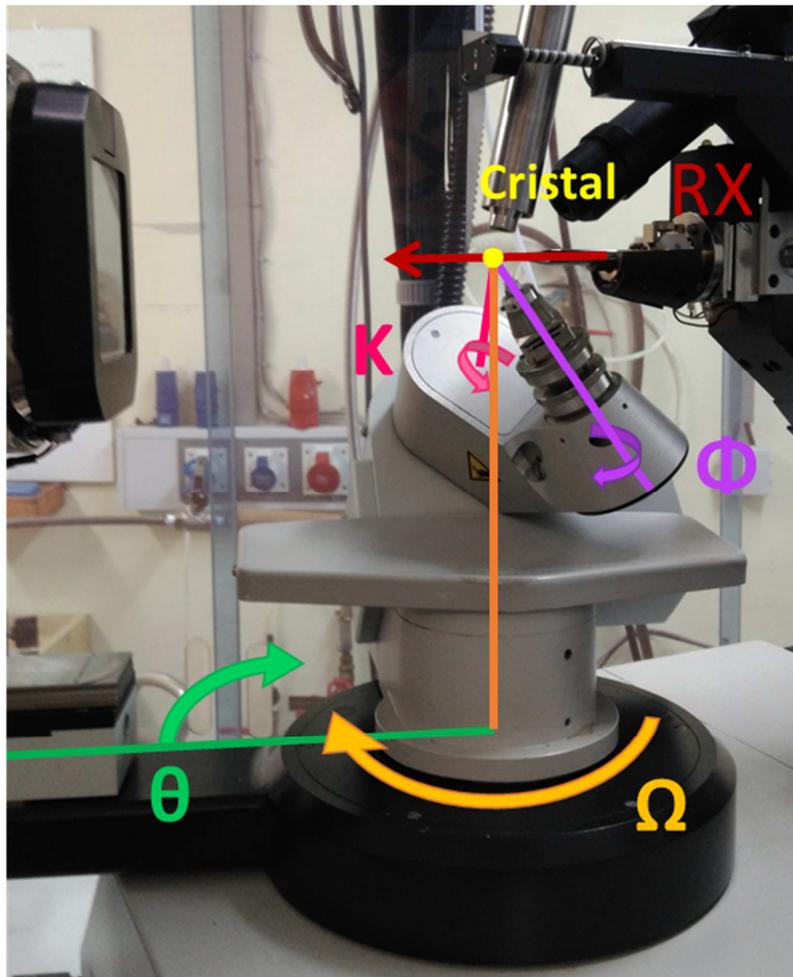


Figure 7 : Diffractomètre monocristal 4 cercles du laboratoire.

4.2. Préparation des échantillons :

La sélection de chaque cristal étudié a été faite avec soin suivant différents critères : leur forme, leur éclat/couleur et leurs dimensions. Le faisceau produit par la micro-source utilisée a une taille de $120\ \mu\text{m}$, les cristaux sélectionnés doivent donc être de dimensions inférieures à $120\ \mu\text{m}$ afin que le cristal soit à tout moment totalement insolé. Chaque cristal a été disposé sur une tige de quartz taillé en biseau ou dans une microloop en polymères, qui absorbent très peu le faisceau de rayons X. Le capillaire de quartz ou la microloop, monté préalablement sur un support, est ensuite placé sur une tête goniométrique qui sera alors installée sur le diffractomètre.

4.3. Orientation et paramètres de maille :

Tout d'abord le cristal doit être centré par rapport à la position du faisceau de rayons X. Un premier enregistrement consistant à acquérir 3 séries d'images, prises tous les degrés, balayant dix degrés en Ω avec une valeur de Φ différente pour chaque série est lancé. Durant cet enregistrement le détecteur est généralement placé à 35 mm du cristal pour les matériaux dont on s'attend à observer de petits paramètres de maille, et placé à 50 voire 60 mm du cristal pour les matériaux présentant hypothétiquement des paramètres de maille plus élevés. Dans ce dernier cas, l'angle de balayage utilisé dans chaque série d'images doit être augmenté afin d'observer un nombre minimum de réflexions de Bragg, le détecteur couvrant un angle solide plus petit (figure 7). Ce premier enregistrement permet de juger de la qualité du cristal étudié : déterminer s'il est monocristallin, si les réflexions sont bien ponctuelles, s'il présente une macle et s'il y a de la diffusion diffuse. Il permet également de déterminer approximativement les paramètres de maille du cristal.

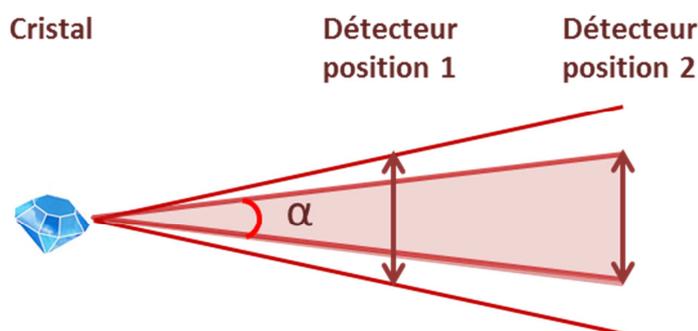


Figure 7 : Illustration de l'angle solide balayé à différentes positions du détecteur par rapport au cristal analysé.

La position des réflexions observées sur les images acquises est relevée à l'aide de la suite de logiciels Apex II [Brucker2013]. Pour cela il est nécessaire de fixer la valeur signal sur bruit ($I/\sigma(I)$) minimale de l'intensité des réflexions à extraire. A partir des réflexions sélectionnées, dans les cas simples, les logiciels d'auto-indexation sont capables de déterminer la maille et la matrice d'orientation du cristal dans le repère du diffractomètre aisément. Le programme Cell_now [Sheldrick2008] est également efficace pour la détermination de la maille mais est utilisé principalement dans le cas où il y a suspicion de macle en observant les clichés de diffraction. Celui-ci réalise l'indexation de plusieurs individus à partir d'une maille et de réorientations de celle-ci. Lorsque ces méthodes n'aboutissent pas, une indexation manuelle du diagramme de diffraction peut être envisagée à l'aide des programmes CrysAlisPro [Agilent2014] ou Jana2006 [Petricek2014]. Dans ce cas une nouvelle collecte de données est souvent nécessaire afin de sonder une zone plus étendue du réseau réciproque. La matrice d'orientation obtenue peut ensuite être injectée dans Apex II, on peut alors définir une stratégie de collecte prenant en compte le groupe de Laue du système et le temps d'exposition nécessaire à la mesure d'un maximum de réflexions de faible intensité (en faisant attention à ne pas saturer le détecteur), ainsi que la complétude, la redondance (pour avoir la correction d'absorption la meilleure possible) et la résolution (θ) souhaitées. La

distance cristal-détecteur devra également être optimisée afin d'observer des réflexions bien séparées les unes des autres.

4.4. Réduction des intensités :

Tout d'abord, une indexation des réflexions collectées est nécessaire afin de déterminer précisément les paramètres de maille du composé étudié, à l'aide du logiciel Apex II [Bruker2013]. Une reconstitution des plans (hkl)* peut ensuite être effectuée à l'aide du logiciel CrysAlisPro [Agilent2014]. L'observation de ces plans peut nous permettre de mettre en évidence des conditions d'extinction caractéristiques d'éléments de symétrie non symmorphiques (opérations de symétrie composées: axes hélicoïdaux, miroirs avec glissement) ou de centrage, des réflexions supplémentaires en position rationnelle ou non, macles ou encore de la diffusion diffuse. Dans notre étude, cette reconstitution sera systématiquement faite afin de juger de la qualité des échantillons modulés, présentant donc des réflexions supplémentaires traduisant l'existence d'un ordre complexe (appelées réflexions satellites). Cette étude nous permet de recueillir des informations précieuses pour la suite du traitement des données. L'intégration des données peut alors être effectuée en utilisant le programme SAINT [Bruker2013] inclus dans Apex II. Ce programme extrait des données collectées l'intensité de chacune des réflexions dont la position hkl est définie par les paramètres de maille ainsi que le réseau de Bravais déterminés précédemment. Une boîte est définie autour de chaque réflexion, le fond continu y est retranché donnant accès à la valeur de l'intensité de la réflexion I_{hkl} . L'incertitude sur cette intensité est alors calculée à l'aide de la loi de distribution de Poisson. Cette étape conduit à la création d'un fichier contenant les coordonnées des réflexions observées (hkl), leur intensité (I_{hkl}) et l'incertitude sur cette intensité (σI_{hkl}), informations nécessaires à la détermination structurale et à l'affinement, ainsi que les cosinus directeurs de chaque réflexion (u, v, w).

La détermination des positions atomiques dans la maille cristalline s'appuie sur la connaissance des facteurs de structure des faisceaux diffractés. Les facteurs de structure observés s'obtiennent en corrigeant les intensités mesurées, en effet, un certain nombre d'effets doivent être pris en compte pour dégager les valeurs correctes des facteurs de structure, comme le facteur de polarisation, le facteur de Lorentz et l'absorption (ou effets géométriques). On a alors :

$$|F_0|^2 = k^2 |F|^2 \quad \text{et} \quad I_{hkl} = |F| \cdot |F^*|, \quad \text{soit} \quad |F_0|^2 = k^2 I_{hkl}.$$

avec $|F_0|$ le facteur de structure observé, I_{hkl} l'intensité observée et k le facteur d'échelle prenant en compte les corrections dues au facteur de Lorentz, au facteur de polarisation et le facteur d'absorption.

4.4.1. Facteur de polarisation :

Le faisceau de rayons X émis par le tube de Coolidge n'est pas polarisé. Lorsque celui-ci est diffracté par le cristal, il se polarise partiellement. L'intensité du rayon diffracté est alors affecté par le facteur de polarisation : tout rayon incident non polarisé dévié de 2θ subit une diminution de l'intensité donnée par $P = (1 + \cos^2 2\theta)/2$. Si un monochromateur est utilisé, le facteur de polarisation global pour l'intensité mesurée est une superposition de la diffraction par le monochromateur et de celle de l'échantillon. Le facteur de polarisation induit par le monochromateur et le cristal est donné par : $P = (1 + \cos^2 2\alpha \cdot \cos^2 2\theta)/(1 + \cos^2 2\alpha)$, avec 2θ l'angle de déviation du faisceau incident (angle de Bragg) par le cristal et 2α l'angle de Bragg du monochromateur [Zevin1995].

4.4.2. Correction de Lorentz :

C'est une correction géométrique prenant en compte le temps durant lequel le cristal est dans une position de diffraction pour chaque particule diffractée du faisceau incident, c'est-à-dire prenant en compte le fait que l'intensité d'un faisceau diffracté est dépendante de la vitesse à laquelle le nœud du réseau réciproque lui correspondant traverse la sphère d'Ewald. L'intensité observée lors d'un contact prolongé sera plus forte que celle correspondant à un nœud traversant rapidement la sphère d'Ewald. Le facteur de Lorentz est lié à la géométrie de l'instrument utilisé, il dépend donc à la fois de l'angle de Bragg et de la géométrie de diffraction. Dans le cas où le faisceau incident, le faisceau monochromatique et le faisceau diffusé (figure 8) sont coplanaires, la correction de Lorentz est alors égale à $1/\sin(2\theta)$.

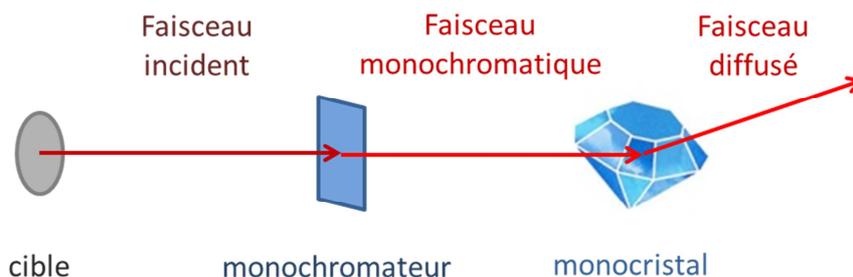


Figure 8 : Schématisation des faisceaux incident, monochromatique et diffusé.

Comme les corrections de Lorentz et de polarisation sont toutes deux liées aux conditions expérimentales, elles sont généralement couplées en un seul facteur LP. On a alors :

$$LP = \frac{(1 + \cos^2 2\alpha \cdot \cos^2 2\theta)}{(1 + \cos^2 2\alpha) \sin 2\theta}$$

Les données obtenues après intégration avec le programme SAINT prennent en compte ces deux corrections.

4.4.3. Correction d'absorption :

Lorsqu'un faisceau de rayon X traverse un matériau, ce dernier va absorber une partie du faisceau, son intensité va alors s'en trouver diminuée. Cette absorption dépend du coefficient d'absorption linéaire μ du milieu traversé.

Lors d'une réflexion de Bragg, une partie du faisceau sera réfléchi et une autre transmise, le faisceau réfléchi sera alors atténué d'un facteur T , appelé facteur de transmission, donné par :

$$T = \frac{I}{I_0} = \exp[-\mu(x_i + x_d)]$$

avec x_i et x_d les chemins parcourus dans le cristal par, respectivement, le faisceau incident et le faisceau diffusé. On a alors pour tout le volume du cristal un coefficient de transmission total:

$$T = \frac{1}{V} \int_V \exp[-\mu(x_i + x_d)] dV$$

avec dV une portion infinitésimale du volume V du cristal. La détermination de T est simple dans le cas d'échantillons sphériques ou cylindriques mais est bien plus compliquée pour des cristaux de forme polyédrique. Toutes les faces du cristal doivent alors être indexées et suffisamment bien définies. Cela nécessite également de connaître précisément les valeurs de x_i et x_d ainsi que celle de μ , et donc la composition du cristal, pour utiliser cette méthode, ce qui est difficilement possible [Ladd2003].

Apex II présente le programme SADABS [Bruker2013] permettant de prendre en compte l'absorption du matériau en indexant les faces du cristal et connaissant son coefficient d'absorption linéaire ou en faisant une correction multi-scan. Pour ce dernier, le programme exploite la haute redondance des données obtenues par des instruments de détection modernes comme moyen d'appliquer des corrections aux données intégrées en 3D. Il prend en compte une large variété de facteurs affectant les données tels que les variations de volume du cristal irradié, l'inhomogénéité du faisceau incident, l'absorption par le support du cristal, la décomposition du cristal et enfin l'absorption par le cristal lui-même. Pour cela l'absorption du faisceau diffusé $P(u, v, w)$ est modélisé en utilisant les fonctions harmoniques sphériques des cosinus directeurs (u, v, w) du faisceau diffusé orthogonalisé [Blessing1995]. On aura alors :

$$I = I_0 \cdot S(n) \cdot P(u, v, w)$$

avec I l'intensité corrigée, I_0 l'intensité mesurée et $S(n)$ les facteurs d'échelle.

A la fin du traitement, SADABS génère un fichier .hkl directement utilisable par les programmes de détermination structurale et d'affinement. Ce fichier contient les coordonnées hkl, l'intensité corrigée I ainsi que son incertitude σI associées à chaque réflexion intégrée.

Notons que dans le cas des cristaux dont la structure est modulée il y a présence de réflexions satellites pouvant être indexées par un ou plusieurs vecteurs de modulation. Ces vecteurs doivent être pris en compte lors de l'intégration par SAINT. Ainsi, à la fin du processus d'intégration et après correction d'absorption par SADABS, celui-ci génère un fichier contenant h, k, l, m, n, o, I , σI , pour chaque réflexion, avec m, n et o les coordonnées supplémentaires assignées aux réflexions satellites.

Notons également que lorsqu'il y a présence de macles, la correction d'absorption est effectuée avec le programme TWINABS [Sheldrick2009]. Un fichier contenant les informations corrigées concernant un seul des deux domaines et un fichier contenant les réflexions communes aux deux individus (réflexions contribuant à la même réflexion observée) et les réflexions n'appartenant qu'à un individu sont générés. Le premier fichier doit être utilisé pour la détermination de la structure et l'affinement initial. Le deuxième fichier doit alors être utilisé pour la suite de l'affinement.

Dans le cas où le cristal est modulé et maclé, il n'existe pas de moyen d'appliquer une correction d'absorption tenant compte des deux phénomènes. Or, c'est ce cas qui a été le plus observé dans ce travail de thèse. Nous avons donc appliqué des corrections d'absorption soit basées sur la morphologie soit sur la redondance des mesures mais sans tenir compte des effets liés à la présence de macles. Le biais qui en résulte est une explication pour la présence de paramètres de déplacements atomiques non définis qui apparaissent dans certains de nos affinements.

4.5. Résolution et affinement structural :

La résolution structurale passe avant tout par l'extraction de l'intensité des réflexions mesurées et donc par l'extraction des facteurs de structure puisque $I_{hkl} = |F| \cdot |F^*|$.

Les facteurs de structure sont donnés par :

$$F(\vec{H}) = \sum_k f_k \exp[i2\pi\vec{r}_k \cdot \vec{H}] = \int_V \rho(\vec{r}) \exp(i2\pi\vec{r} \cdot \vec{H}) dV$$

La densité électronique peut alors être exprimée en fonction de F :

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_H F(\vec{H}) \exp(-i2\pi\vec{r} \cdot \vec{H})$$

avec V le volume de la maille élémentaire.

Et comme $I_{hkl} = |F| \cdot |F^*|$, on peut alors penser que l'intensité expérimentale peut donner directement accès à la densité électronique en tout point de la maille. Mais en réalité la mesure de I_{hkl} ne fournit que des informations partielles sur les facteurs de structure. I_{hkl} fournira seulement la valeur absolue $|F|$ du facteur de structure complexe $F(\vec{H}) = |F(\vec{H})| \exp(i\varphi)$. Or le calcul de la densité électronique dépend également de la phase du facteur de structure.

Dans le cas des structures centrosymétriques les facteurs de structure sont réels car

$$F(\vec{H}) = \sum_k f_k \exp[i2\pi(hx_k + ky_k + lz_k)]$$

et pour un atome en $(x; y; z)$ correspond un atome de même type en $(-x; -y; -z)$. Ce qui mène au réel :

$$F(\vec{H}) = 2 \sum_{k/2} f_k \cos[2\pi(hx_k + ky_k + lz_k)].$$

Donc

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_H |F(\vec{H})| \cos[2\pi(hx_k + ky_k + lz_k) - \varphi(\vec{H})],$$

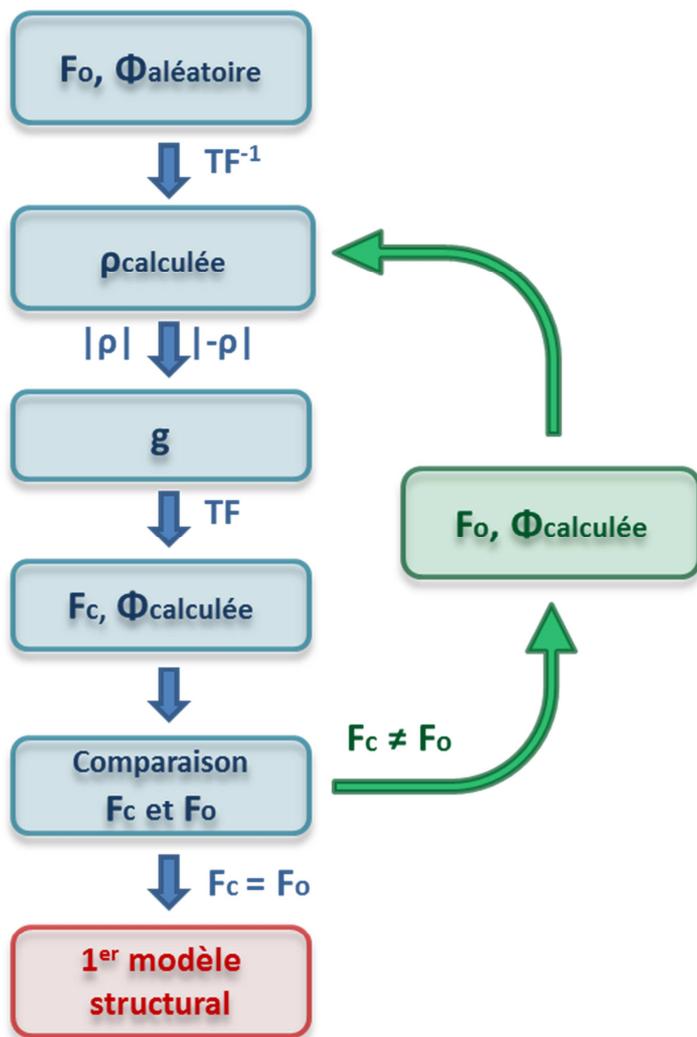
or $\varphi = 0$ ou π pour les structures centrosymétriques, ce qui donne

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l s(hkl) |F(hkl)| \cos[2\pi(hx_k + ky_k + lz_k)] \quad \text{avec } s(hkl) = \pm 1.$$

Même dans ce cas qui paraît simple il existe 2^n combinaisons de signes de s possibles, avec n le nombre de facteurs de structure. Il est donc difficile de calculer la densité électronique de façon directe quelle que soit la symétrie du système.

Cependant, la connaissance de la structure du matériau, et donc de sa densité électronique, permet le calcul des facteurs de structure ainsi que la prédiction des intensités des faisceaux diffractés. La vérification d'une hypothèse structurale peut alors être effectuée en comparant les facteurs de structure calculés pour la structure hypothétique (F_c) et les facteurs de structures observés expérimentalement (F_o). La concordance entre la structure hypothétique et la structure réelle peut alors être quantifiée.

Plusieurs méthodes ont été développées afin de rechercher un premier modèle structural qui sera par la suite à affiner : les méthodes directes, la méthode de Patterson et la méthode du charge-flipping [Oszlanyi2004]. Toutes les structures présentées dans ce manuscrit ont été résolues à l'aide de cette dernière. Cette méthode de résolution itérative développée en 2004 est incluse dans le programme SUPERFLIP [Palatinus2007]. Elle ne nécessite aucune connaissance de la composition chimique du matériau ou de sa symétrie.



Cette méthode (figure 9) consiste à associer à chaque valeur absolue de facteur de structure observé, F_o , une phase aléatoire, $\Phi_{aléatoire}$. La densité électronique correspondante est alors calculée par transformée de Fourier inverse. Toutes les valeurs de densité électronique positives et les négatives sont ensuite séparées. Le signe des $\rho_{calculées}$ négatives est alors inversé : c'est le charge flipping. Une carte de densité, g , ne contenant que des valeurs positives est alors obtenue. Les facteurs de structure, F_c , et les phases, $\Phi_{calculées}$, correspondant à cette carte sont alors calculés par transformée de Fourier. Ces nouveaux facteurs de structure sont alors comparés à ceux observés expérimentalement. En cas de non-concordance, les phases précédemment calculées sont associées aux facteurs de structures observés afin de calculer une nouvelle carte de densité électronique et recommencer à nouveau le même processus jusqu'à concordance des facteurs de structure observés et calculés. La carte de densité électronique finale, de symétrie P1, permet la détermination des atomes et des éléments de symétrie.

Figure 9 : Processus de détermination d'un modèle structural avec la méthode du charge-flipping.

4.6. Affinements :

Le premier modèle structural ayant été déterminé par la méthode précédemment présentée, il faut maintenant procéder à l'affinement de celui-ci. Dans notre étude, cette étape est effectuée avec le programme Jana2006 [Petricek2014]. On choisit de travailler en considérant minimum 10 réflexions observées indépendantes pour un paramètre à affiner. La pertinence de la structure affinée est donnée par les facteurs d'accord R_{obs} et wR_{obs} , tels que :

$$R_{obs} = \frac{\sum(|F_o| - |F_c|)}{\sum |F_c|}$$

$$wR_{obs} = \sqrt{\frac{\sum w(|F_o| - |F_c|)^2}{\sum w|F_c|^2}}$$

où w est le facteur de pondération affecté aux réflexions.

En dessous de $R_{obs} = 5\%$, pour des structures classiques on considère le modèle structural comme étant fiable. Dans le cas de structures modulées un facteur d'accord pour les réflexions satellites inférieur à 15% reste acceptable. Même si ces facteurs d'accord semblent valider la structure affinée, plusieurs vérifications sont nécessaires. Contrôler la cohérence de la valeur des distances interatomiques, de la valence formelle de chaque atome ainsi que les facteurs de déplacements atomiques est primordial. Les cartes de Fourier présentant la différence $F_o - F_c$ doivent également être examinées : la densité électronique résiduelle doit impérativement se trouver à côté de la position d'un atome lourd et ne doit pas être trop importante (au maximum 10% de la densité électronique de l'atome).

III. Transition vers un état ODC et Diffraction des Rayons X : Acquisition et traitement des données.

Durant une transition vers un état ODC, apparaît une distorsion périodique du réseau générant une modulation structurale périodique. Il est donc possible d'observer cette transition en utilisant la Diffraction des Rayons X. Cette transition est caractérisée, tout d'abord, par l'apparition de diffusion diffuse pré-transitionnelle aux abords de la température de transition sur le diagramme de DRX (figure 10b). Cette diffusion correspond aux fluctuations pré-transitionnelles 1D et à l'établissement d'un ordre local au sein du matériau. Lorsque la température est abaissée, cette diffusion diffuse se condense (figure 10c), la mise en ordre s'étend à de plus en plus de domaines dans le matériau. Et enfin, il y a apparition de réflexions satellites à la température de transition, résultat de la condensation complète de la diffusion (figure 10d). Un ordre à longue distance est établi et le matériau est alors dans l'état ODC. Ces réflexions satellites correspondent à l'apparition d'une nouvelle périodicité au système. Celles-ci peuvent être indexées à l'aide de vecteurs de modulation \mathbf{q}_0 , correspondant aux vecteurs de nesting présentés dans le chapitre précédent.

Certains matériaux, comme les bronzes monophosphate de tungstène, ont une valeur élevée d'un ou plusieurs paramètres de maille (supérieure à 35 Å) et des réflexions satellites, d'ordres élevés, très rapprochées les unes des autres. Cette proximité des réflexions de Bragg et des réflexions satellites peut être problématique lors du processus d'intégration des données collectées au laboratoire. En effet, au laboratoire nous n'avons pas une résolution suffisante pour pouvoir totalement séparer ces réflexions les unes des autres et l'intensité calculée par le logiciel d'intégration d'Apex II s'en retrouve faussée. Il est donc nécessaire, dans ce cas, d'utiliser un équipement adapté, avec un faisceau de rayon X ayant une faible divergence, un détecteur performant, afin de pouvoir séparer nettement les réflexions les unes des autres.

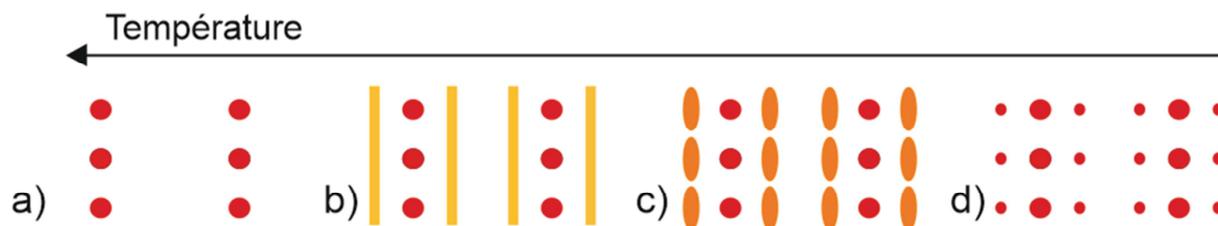


Figure 10 : Schéma de la transition vers un état ODC observée en DRX. En a) est représenté l'état normal métallique. Lorsque la température est abaissée, il y a apparition de diffusion diffuse pré-transitionnelle b). Cette diffusion se condense c) et forme, en dessous de la température de transition, des réflexions satellites, synonymes de l'établissement d'un ordre à longue distance. Le matériau est alors dans l'état ODC d).

L'utilisation du rayonnement synchrotron et d'un détecteur hybride à comptage de photons de type Pilatus développé par la société Dectris devient alors indispensable dans ce genre de situation. Ce type de détecteur a en outre l'intérêt d'être caractérisé par une absence de bruit et une forte dynamique de comptage, deux critères permettant la mesure de signaux de diffraction intenses et très faibles qui coexistent dans les mêmes régions de l'espace réciproque dans le cas d'une structure modulée.

1. Diffraction sur Grands Instruments : utilisation du rayonnement synchrotron :

Lorsque les réflexions des images de diffraction collectées au laboratoire sont de trop faible intensité, il est nécessaire de refaire ces mesures à l'aide d'un faisceau de rayons X plus intense. Le rayonnement synchrotron peut alors être utilisé. Celui-ci est émis par des électrons accélérés à des vitesses proches de celle de la lumière.

Ces électrons accélérés sont injectés dans un anneau de stockage dans lequel ils tournent pendant des heures (voir Figure 11). Des lignes de lumière sont disposées le long de cet anneau. Sur leur parcours ils passent à travers différents types d'aimants. Les aimants de courbure vont assurer la trajectoire circulaire des électrons tout en les accélérant, une partie de l'énergie emmagasinée est alors rendue sous forme d'un rayonnement dont le spectre va du visible aux rayons gamma. Sur les sections droites de l'anneau sont disposés des éléments d'insertion permettant de produire le rayonnement d'une ligne de lumière spécifique. Ils permettent d'obtenir en sortie une meilleure brillance. Ils sont constitués d'une succession périodique d'aimants de polarisations alternées, induisant une trajectoire sinusoïdale aux électrons le parcourant. Ce sont les onduleurs qui assurent la production de rayons X de basse énergie.

Durant cette thèse j'ai eu la chance de travailler sur 3 lignes du synchrotron de Grenoble (figure 12), l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility), sur lesquelles j'ai pu effectuer des mesures de diffraction élastique sur mes matériaux en bénéficiant d'une excellente résolution grâce aux détecteurs de pointe mis à disposition sur ces lignes de lumière. J'ai également travaillé sur des données collectées avant ma thèse sur la ligne de lumière CRISTAL du synchrotron SOLEIL (Saclay).

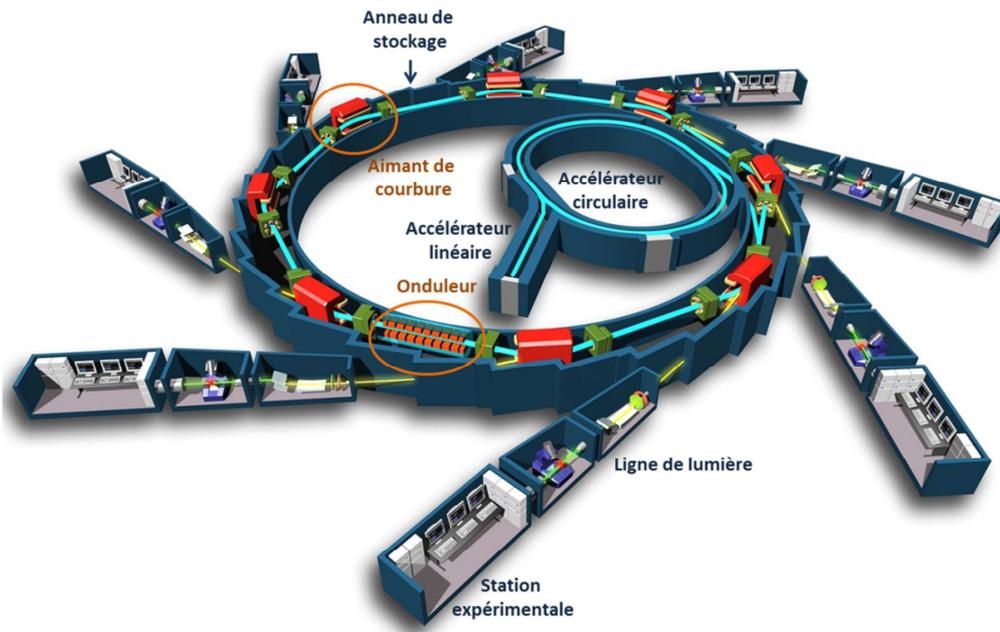


Figure 11 : Schématisation d'une installation synchrotron.



Figure 12 : Vue aérienne de l'ESRF.

1.1. Ligne de lumière ID23

Cette ligne, normalement dédiée à la biologie structurale, possède une optique composée d'un monochromateur au silicium [1 1 1] suivi d'un miroir toroïdal à incidence rasante pour focaliser le faisceau. La taille du faisceau au niveau de l'échantillon est de $35 \times 50 \mu\text{m}^2$. La résolution spatiale est alors du millier d'Angström. Cette ligne est caractérisée par l'utilisation d'un détecteur Pilatus6M très performant, qui présente une grande surface de détection ($424 \times 435 \text{ mm}^2$ composé de 2463×2527 pixels de $172 \times 172 \mu\text{m}^2$) ainsi qu'un bruit intrinsèque nul. La collecte s'effectue, dans notre cas, à une distance détecteur-échantillon de 117mm et avec un faisceau de 17 keV, ce qui correspond à une longueur d'onde de $0,7293 \text{ \AA}$. La résolution de l'acquisition est alors de $0,721 \text{ \AA}$. La collecte est effectuée sans shutter : l'exposition n'est pas interrompue pendant la lecture. Les mesures sont très rapides par rapport au diffractomètre du laboratoire : pour un même cristal, une collecte complète durant plusieurs jours au laboratoire dure 12 minutes sur ID23.

1.2. Ligne de lumière BM01

Cette ligne suisse-norvégienne de diffraction élastique sur monocristal possède également une optique composée d'un monochromateur au silicium [1 1 1] suivi d'un miroir focalisant. La taille du faisceau, au niveau de l'échantillon, est de $0,5 \times 0,5 \text{ mm}^2$. Cette ligne utilise un détecteur Pilatus2M, combinant une large zone de détection ($254 \times 289 \text{ mm}^2$ composé de 1475×1679 pixels de $172 \times 172 \mu\text{m}^2$) ainsi qu'un repositionnement facile dans les directions verticale et horizontale. Dans notre cas, la collecte s'effectue à une distance échantillon-détecteur de 146 mm avec un faisceau de 17,39 keV (ce qui correspond à une longueur d'onde de $0,7129 \text{ \AA}$). La résolution de l'acquisition est de $0,685 \text{ \AA}$. Sur cette ligne, une collecte complète de 7200 images (1 image tous les $0,05^\circ$) dure une heure.

Une fois que les images de diffraction élastique sont collectées, il va être nécessaire d'utiliser un nouveau formalisme prenant en compte les modulations présentées par le cristal, et donc les réflexions satellites présentes sur les images de DRX, dans la résolution structurale. La partie suivante traitera de ce formalisme et de sa mise en place par De Wolff [DeWolff1974].

2. Traitement des données de DRX élastique :

Utilisation du Formalisme des Super-Espaces

Dans cette partie, les éléments historiques sont principalement issues de [Toudic2015] et la théorie concernant le formalisme des super-espaces de [Pérez2009][VanSmaalen2007].

Depuis 1784, un cristal est décrit comme étant un empilement périodique dans trois directions de l'espace x, y, z d'un volume élémentaire, appelé maille cristalline [Haüy1784]. Un cristal est donc défini par un ordre à longue distance et une périodicité tridimensionnelle. Au début du XXème siècle, grâce à la découverte de la diffraction des rayons X par les cristaux [VonLaue1915], est associé au réseau direct du cristal, caractérisé par les vecteurs de bases $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$, un réseau réciproque $(\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*)$. La définition de cette nouvelle base de vecteurs permet l'indexation des réflexions qui composent la figure de diffraction, telle que :

$$\vec{H} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$$

avec h, k, l des entiers appelés indices de Miller.

Toutes les expériences de diffraction X confirment alors cette interprétation périodique des cristaux. Mais en 1931, Goldschmidt, Palache et Peacock n'arrivent pas à indexer les faces d'un cristal de calavérite ($\text{Au}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Te}_2$) avec ces trois indices de Miller (h, k, l) et remettent alors en cause la validité du modèle précédent [Goldschmidt1931]. De plus, en 1936 sont observées pour la première fois des réflexions supplémentaires sur les images de diffraction X, appelées réflexions satellites, ne pouvant pas être indexées avec la méthode précédemment décrite [Johansson1936]. Il faudra alors attendre 1974 pour que De Wolff propose une description super-espace complètement inédite permettant l'indexation de ces réflexions supplémentaires en introduisant un quatrième indice de Miller, tel que [DeWolff1974] :

$$\vec{H} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* + m\vec{q} \text{ avec } \vec{q} = \sigma_1\vec{a}^* + \sigma_2\vec{b}^* + \sigma_3\vec{c}^*$$

Cette interprétation permet alors l'indexation de toutes les faces de la calavérite [Dam1985].

Ceci prouve que ces phases qui ne semblent pas présenter de périodicité dans l'espace physique possèdent tout de même un ordre à grande distance. La périodicité du cristal est alors retrouvée dans des espaces de dimension supérieure à l'espace physique [DeWolff1974 ; 1977] [Janner1977] [Janssen2006]. Cet espace est de dimension $(3+d)$, égale au nombre de vecteurs indépendants indexant l'ensemble des réflexions de Bragg de l'image de diffraction. Les trois premières dimensions correspondent à l'espace physique tridimensionnel (R_3) auxquelles s'ajoutent d dimensions correspondant à des dimensions orthogonales à (R_3) nécessaires à l'indexation de toutes les réflexions satellites. Ces phases sont appelées phases a périodiques, même si nous devrions plutôt les appeler phases super-périodiques dues à l'existence de périodicités additionnelles.

Une nouvelle définition du cristal, prenant en compte ces phases aperiodiques, peut alors être établie : un cristal idéal est une distribution de matière donnant lieu à un diagramme de diffraction présentant des réflexions de Bragg pouvant être indexées à l'aide d'une combinaison linéaire à coefficients entiers d'un nombre limité de vecteurs de l'espace réciproque. Le vecteur de diffusion s'écrit alors :

$$\vec{H} = \sum_{i=1}^d h_i \vec{a}_i^*$$

avec d un nombre entier supérieur ou égal à 3.

Les phases aperiodiques peuvent être classées en trois groupes : les phases modulées, les cristaux composites et les quasi-cristaux. Dans la suite du manuscrit nous nous intéresserons uniquement aux composés appartenant à la classe des phases modulées.

2.1. Les phases modulées :

Elles peuvent être décrites comme le résultat de perturbations périodiques appliquées à une structure cristalline classique : la structure de base. Ces perturbations peuvent affecter de façon périodique la position des atomes au sein du matériau, ce sont des modulations dites displacives. Elles peuvent également affecter le taux d'occupation d'un site atomique, on parle alors de modulations d'occupation.

Le diagramme de diffraction d'une phase modulée est alors caractérisé par la présence de deux types de réflexions :

- Les réflexions principales (réflexions fondamentales) qui reflètent la position moyenne des atomes dans la structure (structure moyenne).
- Les réflexions satellites, généralement de faible intensité, qui reflètent les perturbations subies par la structure de base et indexées à l'aide du vecteur \vec{q} .

Si le rapport de la période de la perturbation et celle de la structure de base est rationnel, c'est-à-dire si σ_1, σ_2 et σ_3 sont rationnels, la modulation est dite commensurable. Si ce rapport est irrationnel, c'est-à-dire si au moins une composante du vecteur de modulation σ_1, σ_2 ou σ_3 est irrationnelle, on parle alors de structure modulée incommensurable. Dans ce dernier cas il y a une perte de la périodicité tridimensionnelle.

Le principe d'indexation du diagramme de diffraction d'une phase modulée à une dimension est présenté figure 13.

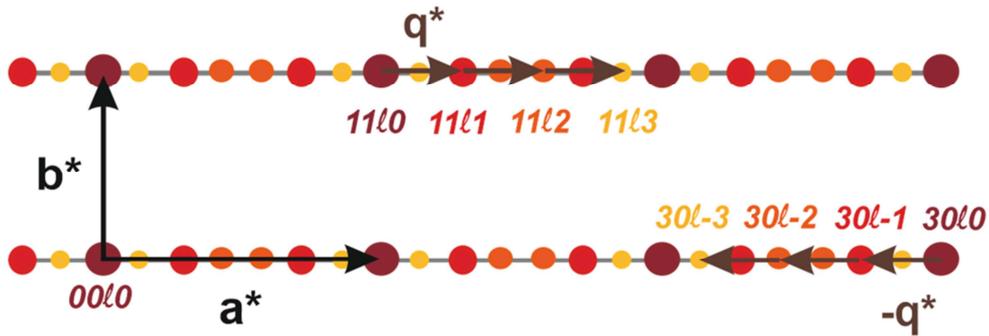


Figure 13 : Principe d'indexation des réflexions d'un diagramme de diffraction X d'une phase modulée. Les disques bruns représentent les réflexions principales ($hkl0$), les réflexions satellites d'ordre 1 sont en rouge ($hkl \pm 1$), celles d'ordre 2 en orange ($hkl \pm 2$) et celles d'ordre 3 en jaune ($hkl \pm 3$).

2.2. Formalisme Super-Espace :

Dans le cas des phases aperiodiques, la périodicité tridimensionnelle est perdue. Cependant, grâce au formalisme superspace imaginé par De Wolff [DeWolff1974], il est possible de restaurer cette périodicité perdue dans l'espace physique et ainsi permettre l'utilisation des outils cristallographiques nécessaires à la résolution structurale.

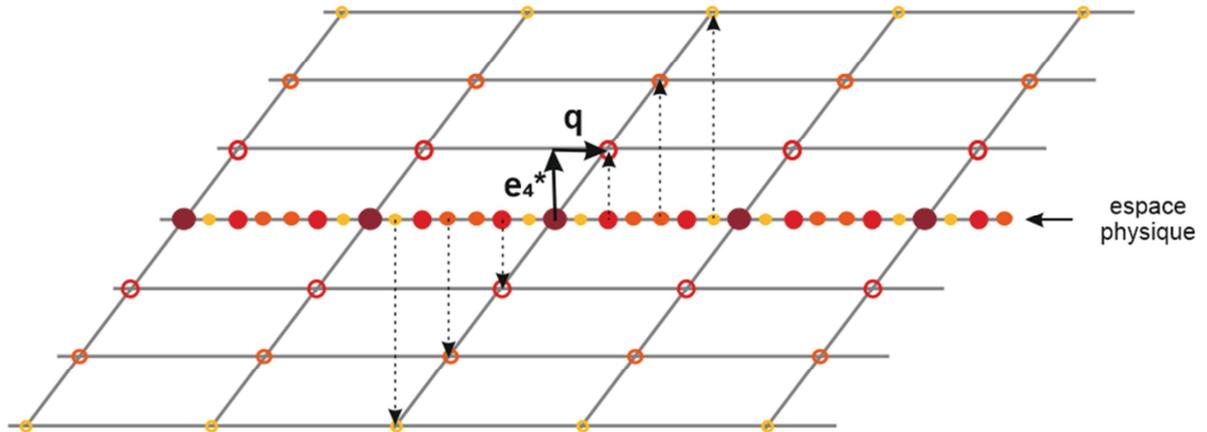


Figure 14 : Schéma de la reconstruction d'un réseau réciproque périodique à partir de la théorie superspace donnée par De Wolff. La ligne représentant l'espace physique est en fait le diagramme de diffraction réel.

Pour simplifier l'explication de la construction du super-réseau, nous considérerons le cas d'une phase modulée à une seule dimension et nous nous appuyerons sur la figure 14. Les réseaux direct et réciproque sont alors considérés dans un nouvel espace à (3+1) dimensions.

Définissons tout d'abord le vecteur \vec{e}_4^* orthogonal à l'espace physique (réseau réciproque réel). Les droites de direction $\vec{e}_4^* + \vec{q}$ passant par les réflexions principales (disques bruns) sont tracées et on y projette les réflexions satellites (disques rouges, orange et jaunes) : un réseau

périodique dans un espace à (3+1) dimensions est généré et les périodicités des perturbations et de la structure moyenne sont séparées. Le super-réseau a alors pour base $(\vec{A}_1^*, \vec{A}_2^*, \vec{A}_3^*, \vec{A}_4^*)$ avec :

$$\vec{A}_1^* = \vec{a}^*, \vec{A}_2^* = \vec{b}^*, \vec{A}_3^* = \vec{c}^* \text{ et } \vec{A}_4^* = \vec{q} + \vec{e}_4^*$$

En utilisant les relations de normalisation :

$$\vec{A}_i \cdot \vec{A}_j^* = \delta_{ij} \text{ avec } \delta_{ii} = 1 \text{ et } \delta_{ij} = 0 \text{ pour } i \neq j$$

La super-maille obtenue dans l'espace direct a alors pour vecteurs de base $(\vec{A}_1, \vec{A}_2, \vec{A}_3, \vec{A}_4)$, tels que :

$$\vec{A}_1 = \vec{a} - \sigma_1 \vec{e}_4, \vec{A}_2 = \vec{b} - \sigma_2 \vec{e}_4, \vec{A}_3 = \vec{c} - \sigma_3 \vec{e}_4,$$

$$\vec{A}_4 = \vec{e}_4 \text{ et } \vec{q} = \sigma_1 \vec{a}^* + \sigma_2 \vec{b}^* + \sigma_3 \vec{c}^*$$

Dans cette super-maille à (3+1) dimensions, chaque atome du cristal modulé sera alors représenté comme un objet à une dimension perturbé, c'est-à-dire, dans le cas d'une modulation displacive décrite à l'aide d'une dimension supplémentaire, par une corde ondulée (figure 15). Ainsi, sont définis pour chaque atome une position moyenne $r_0(x_0; y_0; z_0)$ et un déplacement atomique \vec{u}_i , représentant la modulation displacive. Dans le cas d'une modulation de l'occupation atomique O , une occupation moyenne O_0 et un écart par rapport à cette occupation o seront utilisés. Il est alors nécessaire d'introduire une quatrième coordonnée, relative à la quatrième dimension : x_4 (figure 15).

avec $\bar{x}_4 = \vec{q}^* \cdot \vec{r}_0$ la coordonnée moyenne de l'atome dans la quatrième dimension.

Le déplacement atomique et l'écart d'occupation seront exprimés en fonction de la quatrième dimension, on a alors :

$$\vec{r} = \vec{r}_0 + \vec{u}(\bar{x}_4)$$

et

$$O = O_0 + o(\bar{x}_4)$$

Les déplacements atomiques u_1, u_2 et u_3 associés aux directions x_1, x_2 et x_3 peuvent s'écrire à l'aide d'une décomposition en série de Fourier, tels que :

$$u_i = \sum_n A_{i,n} \cos 2\pi n \bar{x}_4 + \sum_n B_{i,n} \sin 2\pi n \bar{x}_4$$

Et l'occupation des sites :

$$O = O_0 + \sum_n A_n \cos 2\pi n \bar{x}_4 + \sum_n B_n \sin 2\pi n \bar{x}_4$$

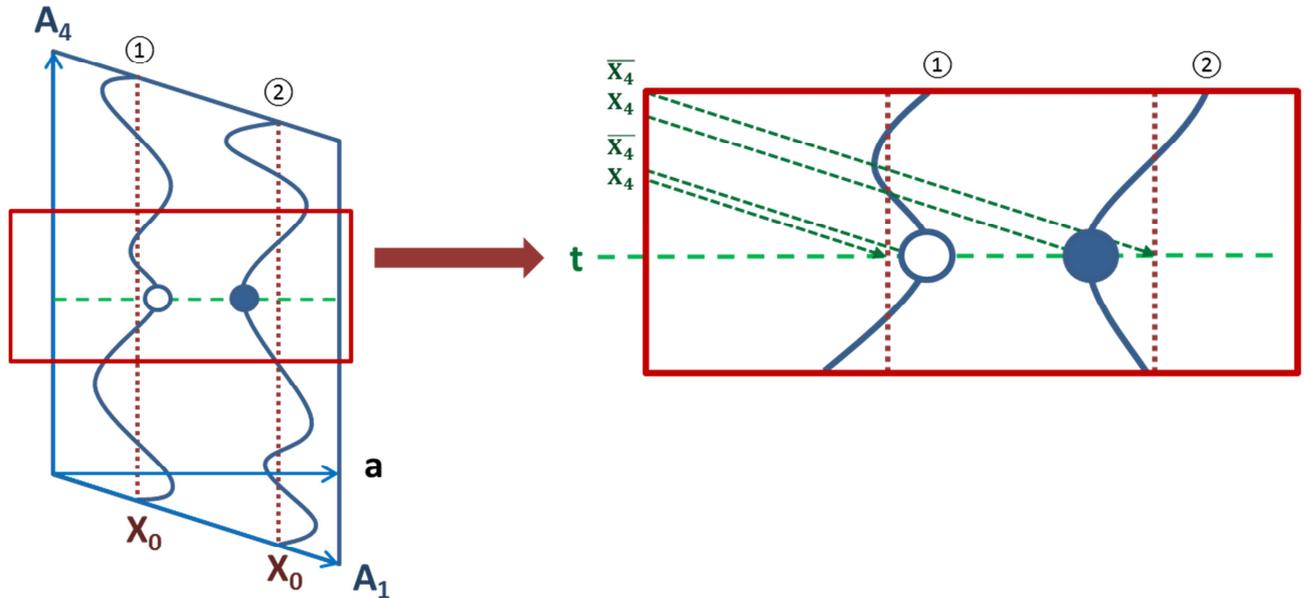


Figure 15 : Représentation d'un super-atome et définition des coordonnées permettant de repérer un point du super-atome dans la super-maille du super-cristal.

avec n l'ordre du développement, c'est-à-dire l'ordre maximum des réflexions satellites observés. Les paramètres affinaux sont alors A_n et B_n . Ces développements en série de Fourier sont associés aux fonctions c) et d) de la figure 16. Mais parfois il est nécessaire d'utiliser d'autres fonctions mathématiques, plus complexes, pour modéliser correctement les super-atomes. Une discontinuité de la densité électronique ou d'importantes amplitudes de modulation pourront alors être modélisées par des fonctions zigzag (figure 16b), en dents de scie (figure 16a) et en créneaux (figure 16e). Ces dernières fonctions ont été développées par V.Petricek [Petricek1995/2006/2016]. Pour ces fonctions, les paramètres affinaux sont le domaine d'existence du super-atome selon $x_4 : \Delta$, la position centrale du domaine d'existence : \bar{x}_4^0 , et la pente de la dent de scie ou du zigzag suivant x_1, x_2 et x_3 . Ainsi, nous avons tous les outils nécessaires à la modélisation des domaines atomiques (super-atome) du super-cristal.

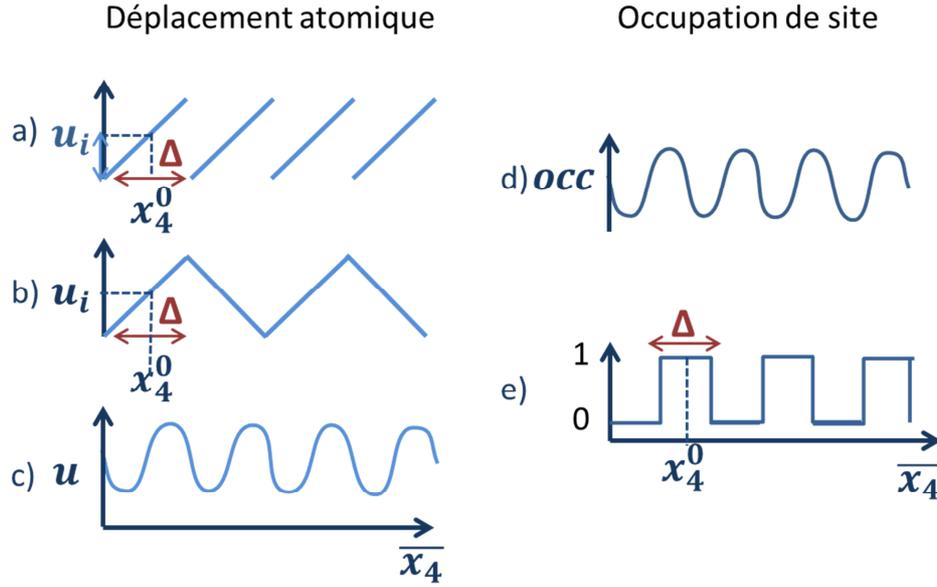


Figure 16 : Fonctions utilisées pour modéliser les déplacements atomiques (a, b et c) et les modulations d'occupation des super-atomes (d et e).

2.3. Symétrie et Super-Espace :

Dans le super-espace, le concept de symétrie peut également être généralisé. Cette généralisation est indispensable à la description du super-cristal.

Une opération de symétrie S dans le super-espace peut être représentée par :

$$S = \begin{bmatrix} R_E & 0 \\ R_M & R_I \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \vec{\tau}_E \\ \vec{\tau}_I \end{bmatrix}$$

La première matrice représente la partie rotatoire de l'opération de symétrie et la deuxième matrice représente la partie translatrice. La première ligne agit sur la structure moyenne, elle est appelée partie externe. Elle est composée d'une matrice (3x3) classique, R_E , reflet de la symétrie du système et d'une translation $\vec{\tau}_E$. La deuxième ligne représente la partie interne : elle agit sur les phases des fonctions de modulation. R_I indique comment le vecteur \vec{q} est transformé par l'opération de symétrie R_E . Il peut être transformé en $\pm\vec{q}$. R_M peut être exprimé comme :

$$R_M = q \cdot R_E - R_I \cdot q$$

Dans le cas où le vecteur de modulation \vec{q} n'a pas de composante rationnelle, $R_M = 0$.

Et enfin, $\vec{\tau}_I$ correspond à une possible translation suivant \vec{A}_4 qui déphase les fonctions de modulation. Les valeurs de τ_1 peuvent alors être les suivantes :

τ_I	0	1/2	$\pm 1/3$	$\pm 1/4$	$\pm 1/6$
symbole	0	s	t	q	h

A chacune de ces valeurs est associé un symbole [DeWolff1981]. Ces translations conduisent à des extinctions systématiques sur les diagrammes de diffraction, tabulées dans les tables internationales de cristallographie [Janssen2006].

En résumé, l'opération de symétrie S transforme classiquement la position moyenne $(x_0; y_0; z_0)$ d'un atome ① par R_E et $\vec{\tau}_E$ en un atome ②. La coordonnée dans la quatrième dimension de l'atome transformé est alors $\overline{x_4^{(2)}} = R_I \overline{x_4^{(1)}} + \overline{\tau_1}$ et les fonctions de modulation deviennent :

$$u_i^{(2)}(\overline{x_4^{(2)}}) = \{R_E | \tau_E\} u_i^{(1)}[R_I(\overline{x_4^{(1)}} - \tau_1)]$$

et

$$O^{(2)}(\overline{x_4^{(2)}}) = O^{(1)}[R_I(\overline{x_4^{(1)}} - \tau_1)]$$

Le groupe du super-espace est alors défini par la classe de Bravais du cristal modulé et par les translations non primitives éventuelles qui lui sont associées. Les groupes de super-espace sont notés à l'aide du symbole d'Hermann-Mauguin (figure 17), regroupant le centrage et les éléments de symétrie suivant les directions cristallographiques de la structure moyenne, suivi des composantes du vecteur de modulation et enfin le symbole associé aux déplacements intrinsèques dans la quatrième dimension, c'est-à-dire associé à la valeur de $\tau_1(0, s, t, q, h)$.

Centrage : P, A, B, C, I, F, R, X Symbole d'Hermann-Mauguin: éléments de symétrie de la structure moyenne Vecteur de modulation Déplacements intrinsèques dans la 4^{ème} dimension: τ_I

P 2/n ($\sigma_1 0 \sigma_3$) 0s

Figure 17 : Notation pour les groupes de super-espace

Tous les groupes super-espace sont accessibles dans les tables de cristallographie [Janssen1995]. Ainsi, pour les structures en (3+1) dimensions, il existe 756 groupes de super-espace, tabulés par De Wolff [DeWolff1981]. Une liste des groupes de super-espace de dimensions (3+2) et (3+3) a été faite par Yamamoto [Yamamoto2001 ; 2005]

2.4. Facteur de structure d'un cristal modulé :

Comme nous l'avons vu dans la partie de méthodologie expérimentale, la résolution d'une structure nécessite l'accès aux intensités de diffraction des réflexions principales et satellites, dans le cas d'une structure modulée. Pour cela la détermination du facteur de structure est obligatoire. L'expression d'un facteur de structure généralisé pour une structure modulée en n dimensions, c'est-à-dire une structure décrite à l'aide de (3+ d) dimensions, a été déterminée par A.Yamamoto [Yamamoto 1982]. La contribution au facteur de structure d'un atome indépendant μ , pour une modulation displacive à n dimensions, est alors donnée par :

$$F^\mu(\vec{H}) = \int_0^1 d\bar{x}_4^\mu \dots \int_0^1 d\bar{x}_{3+d}^\mu f^\mu(\vec{H}) P^\mu \times \exp \left\{ - \sum_{ij} h_i B_{ij}^\mu h_j + 2\pi i \sum_j h_j x_j^\mu \right\}$$

avec $1 \leq i \leq d$ et $1 \leq j \leq d$

$f^\mu(\vec{H})$: facteur de diffusion atomique

P^μ : probabilité d'occupation du site atomique

h_i : composante vectorielle suivant la dimension i

B_{ij}^μ : Tenseur d'agitation thermique

x_j^μ : coordonnée de l'atome suivant la dimension j

Si on considère maintenant une structure en (3+1) dimensions qui subit uniquement une modulation displacive, on obtient :

$$F^\mu(\vec{H}) = \int_0^1 d\bar{x}_4^\mu f^\mu(\vec{H}) \times \exp \{ 2\pi i \sum_j h_j x_j^\mu \}$$

avec $1 \leq j \leq 4$

or,

$$\sum_j h_j x_j^\mu = \vec{H} \cdot [\vec{r}_0^\mu + \vec{u}^\mu(\bar{x}_4^\mu)] = (\vec{H}_0 + m\vec{q}) \cdot (\vec{r}_0^\mu + \vec{u}^\mu(\bar{x}_4^\mu)) = \vec{H}_0 \cdot \vec{r}_0^\mu + \vec{H} \cdot \vec{u}^\mu(\bar{x}_4^\mu) + m\bar{x}_4^\mu$$

On obtient alors,

$$F^\mu(\vec{H}) = \exp \left(2\pi i \vec{H}_0 \cdot \vec{r}_0^\mu \right) f^\mu(\vec{H}) \int_0^1 d\bar{x}_4^\mu \times \exp \left\{ 2\pi i \left[\vec{H} \cdot \vec{u}^\mu(\bar{x}_4^\mu) + m\bar{x}_4^\mu \right] \right\}$$

En réinjectant l'agitation thermique et la probabilité d'occupation du site atomique dans l'équation et en sommant sur tous les atomes du cristal, on a finalement :

$$F(\vec{H}) = \sum_{\mu} \exp\left(2\pi i \vec{H}_0 \cdot \vec{r}_0^{\mu}\right) f^{\mu}(\vec{H}) \int_0^1 d\bar{x}_4^{\mu} P^{\mu} \times \exp\left\{-\sum_{ij} h_i B_{ij}^{\mu} h_j + 2\pi i \left[\vec{H} \cdot \vec{u}^{\mu}(\bar{x}_4^{\mu}) + m\bar{x}_4^{\mu}\right]\right\}$$

avec $1 \leq i \leq 4$ et $1 \leq j \leq 4$

La densité électronique du cristal en $(3+d)$ dimensions est alors donnée par :

$$\rho(x_1, \dots, x_{3+d}) = \frac{1}{V} \sum_{h_i} F(\vec{H}) \exp\left\{2\pi i \sum_{j=1}^{3+d} h_j x_j\right\}$$

2.5. Retour au cristal réel :

Nous venons de voir que le formalisme super-espace permet de retrouver dans un espace à $(3+d)$ dimensions une périodicité de translation qui était perdue dans l'espace physique. Nous pouvons alors, grâce à la réintroduction de l'expression de la densité électronique, déterminer la structure d'un super-cristal avec le programme d'affinement Jana2006 [Petricek2014]. Ce super-cristal n'existe pas physiquement, il n'est donc pas l'aboutissement du traitement d'une phase modulée. Il nous faut obtenir la structure réelle du cristal. Le cristal réel est en fait une section perpendiculaire à l'axe de la quatrième dimension. Pour cela on définit la coordonnée t , représentant l'espace physique, telle que :

$$t = \bar{x}_4 - \vec{q} \cdot \vec{r}_0$$

Le cristal réel correspond donc à $t = \text{constante}$.

Pour un vecteur de modulation incommensurable, tout point du super-atome correspond à une position atomique dans le cristal réel et donc toutes les sections du super-cristal sont équivalentes à une origine près. Généralement on étudie la section $t = 0$.

Pour un vecteur de modulation $\vec{q} = \sigma_1 \vec{a}$, la position des atomes de la n ième maille est alors retrouvée sur la section $t = (n - 1) \times \sigma_1$.

Pour une modulation commensurable, t ne décrit plus tous les points des cordes représentant les super-atomes. Seuls certains points des cordes ont une réalité physique. Il nous faut alors déterminer la valeur de t correspondant à la structure réelle. Or, les différentes sections possibles ne présentent pas la même symétrie. Le critère suivant va nous permettre d'identifier des sections particulières de haute symétrie : tout atome appartenant à une section t doit être transformé par les éléments de symétrie du super-cristal en un atome appartenant à la même section t . Les différentes sections peuvent donner différents groupes d'espace pour la super-structure. Il sera alors nécessaire

de tester les différentes sections possibles du super-cristal pour connaître la structure réelle du matériau [VanSmaalen2007].

Nous venons de voir que la détermination structurale d'un état ODC nécessite, tout d'abord, l'utilisation d'un matériel de pointe pour l'enregistrement des données de DRX, c'est-à-dire l'utilisation d'équipements synchrotron. Ceci permet la collecte d'un maximum de réflexions satellites de faible intensité ainsi que l'obtention d'une résolution suffisante à la séparation totale des réflexions, ce qui n'est pas possible au laboratoire. L'intégration des données sera alors bien meilleure qu'avec l'utilisation de données acquises au laboratoire et la détermination structurale est alors possible. La résolution de la structure du matériau à l'état ODC demande alors l'application du formalisme super-espace, présenté précédemment, afin de pouvoir traiter la modulation du réseau cristallin engendrée par l'apparition de l'ODC.

L'état ODC est donc identifiable en diffraction élastique des rayons X par l'apparition de réflexions satellites sur le diagramme de diffraction, cependant d'autres techniques de mesures permettent également de le repérer et de le caractériser. Des mesures de diffusion inélastique donnent accès à des informations concernant le réseau cristallin, qui change de comportement à la transition, et des mesures de transport permettent de sonder les propriétés électroniques du matériau, directement affectées à la transition.

IV. Diffusion inélastique des rayons X

Classiquement, l'étude de la dynamique structurale d'un matériau à des impulsions et énergies caractéristiques des excitations collectives est effectuée par diffusion inélastique des neutrons. Les neutrons sont particulièrement appropriés à ce type d'expérience puisque leur énergie est d'environ 100 meV, c'est-à-dire comparable à l'énergie des excitations collectives associées aux phonons. Cependant, cette expérience nécessite l'utilisation d'un cristal de dimensions centimétriques. Dans notre étude, les cristaux disponibles ont tous une taille de l'ordre de la centaine de microns, il est donc impossible de réaliser cette expérience à l'aide de neutrons. Une alternative consiste alors à utiliser des rayons X, dont la diffusion inélastique est usuellement utilisée pour sonder des excitations d'énergies bien plus importantes (pouvant aller jusqu'au keV), comme les excitations d'électron de cœur (effet Compton), excitations collectives du noyau atomique, excitations collectives magnétiques (magnon), excitations collectives électroniques (plasmon). La gamme d'énergie la plus basse, 0-100 meV, permet de mesurer l'énergie et l'impulsion des modes de vibration collective des atomes du réseau cristallin, c'est-à-dire permet de mesurer la dispersion des phonons au sein du système. La diffusion inélastique des rayons X peut donc, tout comme les neutrons, donner des informations sur la dynamique du système et sur l'importance du couplage électron-phonon au sein du matériau étudié.

L'expérience consiste à mesurer l'énergie et l'impulsion de photons, après diffusion par le cristal, dont on connaît précisément l'énergie et l'impulsion initiales. En s'appuyant sur le principe de

conservation de l'énergie et de la quantité d'impulsion, on peut alors déduire de ces mesures l'énergie du mode phonon de la zone de l'espace réciproque sondée et son impulsion. En supposant que la probabilité d'interaction soit suffisamment faible pour que les photons incidents ne subissent qu'une seule diffusion, on a alors :

$$E_i = E_{diff} \pm E_{ph}$$

$$\vec{p}_i = \hbar \vec{k}_i = \hbar \vec{k}_{diff} \pm \hbar \vec{Q}$$

$$\vec{k}_i = \vec{k}_{diff} \pm \vec{Q}$$

Le signe + correspond alors au processus de création d'un phonon, appelé processus Stokes, et le signe - au cas de l'absorption de l'énergie d'un phonon, phénomène Anti-Stokes.

Notons également que $\vec{Q} = \vec{r} + \vec{q}$ avec \vec{r} le vecteur du nœud du réseau réciproque le plus proche de la zone sondée et \vec{q} le vecteur d'onde de propagation du phonon à partir du nœud défini par \vec{r} .

L'énergie d'un mode phonon est de l'ordre de 0 à 100meV et leur impulsion de l'ordre de 1\AA^{-1} , il est alors nécessaire de travailler avec des photons d'impulsion incidente similaire à \vec{Q} . Ceci correspond à un photon X de 2 keV. Pour pouvoir déterminer l'énergie du mode phonon, il est nécessaire d'avoir une résolution de 10^{-7} keV. Cette résolution peut être obtenue par l'utilisation de monochromateurs performants tels que ceux installés sur la ligne de lumière ID28 à l'ESRF.

Pour plus d'explications sur la diffusion inélastique des rayons X je vous invite à consulter le livre *Aperiodic Crystals, From Modulated Phases to Quasicrystals* (et plus particulièrement le chapitre 6) de Ted Janssen, Gervais Chapuis et Marc de Boissieu [Janssen2007] ainsi que la thèse de Maxime Leroux [Leroux2012].

Les expériences de diffusion inélastique des rayons X qui vous seront présentées dans cette thèse ont été effectuées à basse température sur la ligne de lumière ID28 à l'ESRF. Sur la figure 18 est représentée la ligne avec ses différentes optiques.

Un cristal monochromateur de silicium Si(h,h,h) est utilisé (avec $7 \leq h \leq 13$) afin de changer la résolution des mesures (de l'ordre du meV, voir tableau 2). Pour cela, la température du cristal de silicium pur est contrôlée et modifiée (thermalisé au millikelvin près), ses paramètres de maille varient alors légèrement. Le changement de la distance inter-réticulaire d_{hhh} induit va donc modifier la longueur d'onde du faisceau.

L'analyseur consiste en un bras de 7 mètres en rotation dans le plan horizontal et équipé de 5 blocs cristallins sphériques et d'un bras de 12 mètres équipé de 4 blocs supplémentaires. Les spectres de 9 vecteurs de transfert \vec{Q} peuvent être enregistrés simultanément. Un bloc analyseur est constitué de 12000 cristaux de silicium de $0,6 \times 0,6 \times 3 \text{mm}^3$ fixés à un substrat de silicium courbé.

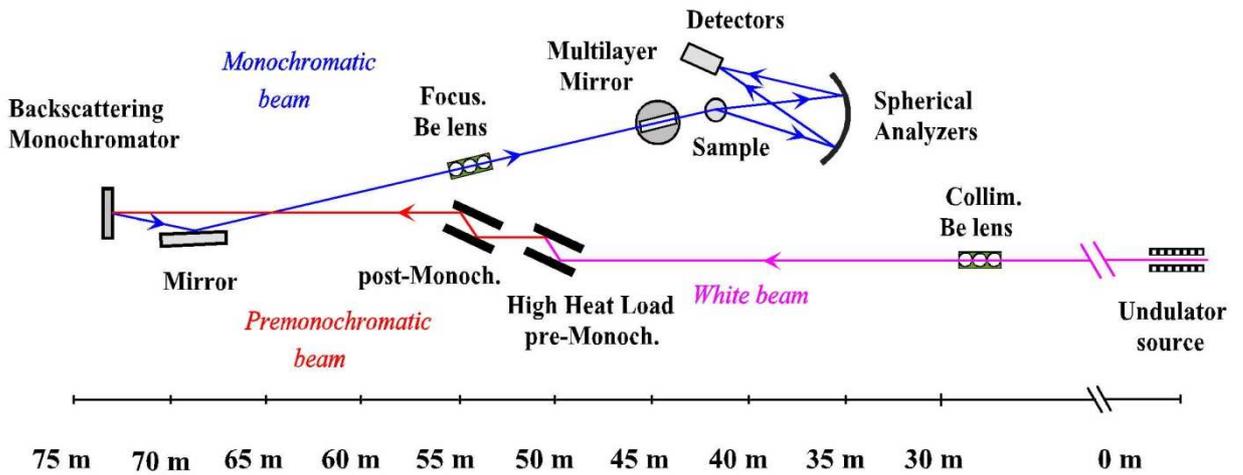


figure 18 : Schéma de la ligne ID28 de diffusion inélastique de l'ESRF [ESRF].

Réflexion de Bragg	Energie (keV)	Résolution ΔE (meV)	Q_{max} (nm^{-1})	Q_{min} (nm^{-1})	ΔQ (nm^{-1})	Flux (ph./s/200mA)
(7,7,7)	13.840	7.6 ± 0.2	64	1	1.89	10.5×10^{10}
(8,8,8)	15.817	5.5 ± 0.2	74	1	2.16	9.00×10^{10}
(9,9,9)	17.794	3.0 ± 0.2	83	1	2.43	2.70×10^{10}
(11,11,11)	21.747	1.5 ± 0.1	101	1	3.00	6.60×10^9
(12,12,12)	23.725	1.3 ± 0.1	111	1	3.24	5.85×10^9
(13,13,13)	25.704	1.0 ± 0.1	120	1	3.50	1.47×10^9

Tableau 2 : caractéristiques du spectromètre X de la ligne ID28 dans les 6 configurations possibles.

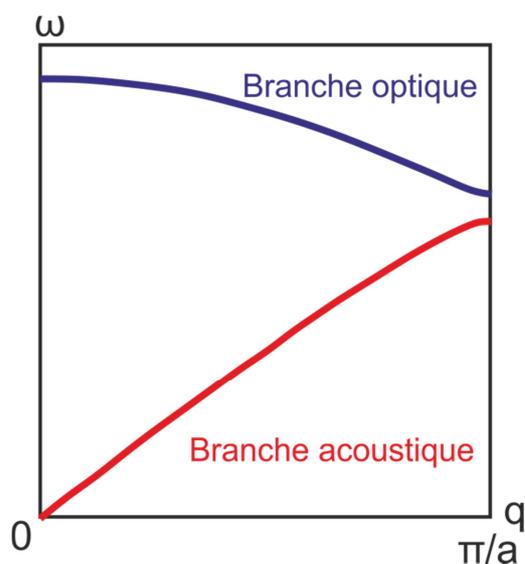


Figure 19 : Spectre de dispersion théorique des phonons. Deux branches de phonon sont identifiables : une branche optique et une branche acoustique.

Pour nos travaux, une première phase de prospection a été faite avec le monochromateur Si(9 9 9) puis le Si(12 12 12) a été utilisé afin d'avoir la meilleure résolution possible pour nos mesures tout en gardant un flux acceptable. La mesure dure environ une heure pour chaque spectre.

Les mesures de diffusion inélastiques consistent en un balayage en énergie à un point de l'espace réciproque et à une température donnée. On obtient alors un spectre en énergie donnant le nombre de photons ayant échangé une énergie E et transféré une impulsion \vec{Q} . Ce nombre est alors renormalisé par une grandeur proportionnelle au flux de photons incidents. Les spectres obtenus présentent alors des pics correspondant aux photons diffusés. Ces pics, s'ils ne sont pas positionnés en $E=0\text{meV}$, correspondent alors au résultat de l'interaction des photons incidents avec le mode phonon. Un pic d'énergie positive correspond à l'énergie d'un mode phonon ayant été créé et son symétrique par rapport à $E=0\text{meV}$, d'énergie négative, correspond à l'énergie du mode phonon ayant été absorbé.

De chaque spectre peuvent alors être extraits la position en énergie des pics, leur largeur à mi-hauteur et leur intensité et les courbes de dispersion de phonons alors être tracées. On peut y identifier deux branches de phonons : la branche optique et la branche acoustique (figure 19).

V. Mesures de transport

L'observation d'une transition vers un état ODC peut être faite par diffraction des rayons X où des réflexions satellites caractéristiques de la super structure apparaissent sur le diagramme de diffraction en dessous de la température de transition. La diffusion inélastique des rayons X permet également l'étude de la transition par observation de l'amollissement d'un mode phononique à la température de transition. Mais cette transition peut aussi être détectée à l'aide de mesures de transport telles que des mesures de résistivité avec ou sans champ magnétique appliqué, de susceptibilité magnétique, d'effet Hall, d'effet Seebeck,... Au cours de cette thèse nous nous sommes concentrés sur l'observation des transitions ODC des bronzes monophosphate de tungstène par des mesures de résistivité.

1. ODC et Résistivité

Lors de la transition, nous avons montré dans le chapitre précédent qu'il y a ouverture d'un gap pour les zones de la surface de Fermi pouvant être emboîtées, il y a alors une perte de porteurs de charge. Ceci se traduit par une anomalie sur la courbe de résistivité du matériau (voir figure 20).

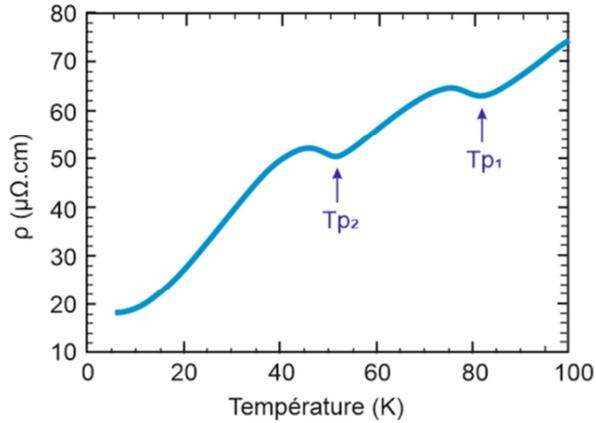


Figure 20 : Suivi de résistivité en température, sans champ magnétique, du $P_4W_8O_{32}$. Deux anomalies de résistivité associées à des transitions de Peierls γ sont observées (à T_{p1} et T_{p2}) [Schlenker1996].

Pour faire cette mesure sur monocristal, nous utilisons la méthode 4 pointes en configuration normale : un courant I est injecté sur un des bords de l'échantillon et ressort au bord opposé (figure 21). Entre ces deux bornes sont appliqués deux contacts entre lesquels est mesurée la tension, ce qui nous permet d'accéder à la valeur de la résistance de l'échantillon. En négligeant les corrections de second ordre du facteur de forme, la résistivité est alors obtenue à l'aide de la relation suivante :

$$\rho \approx R \frac{S}{l} = \frac{V_{AB}}{I} * \frac{S}{l}$$

Avec S la section de l'échantillon et l la distance entre les deux contacts de tension, c'est-à-dire AB sur la figure 20.

Les contacts à la surface de l'échantillon sont réalisés en déposant une goutte de laque d'argent sur des fils d'or 25 μ m de diamètre. La laque d'argent utilisée est la 6828 DuPont, elle doit subir un recuit après être appliquée pour que l'argent puisse se diffuser à la surface de l'échantillon.

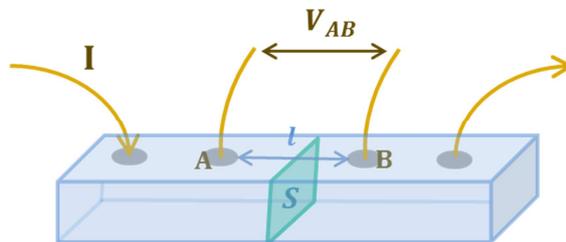


Figure 21 : Application de contacts sur un matériau d'épaisseur fine pour une mesure dite « dans le plan », c'est-à-dire dans le plan ab pour les bronzes monophosphate de tungstène.

Les mesures sont faites à l'aide d'un PPMS Quantum Design refroidi à l'hélium liquide ce qui permet d'atteindre des températures de mesures allant jusqu'à 1,8K. Une fois les contacts appliqués, les cristaux sont montés sur un puck PPMS qui est alors installé sur un rotateur horizontal. La mesure

s'effectue avec un courant alternatif de fréquence 7 Hz. Un courant I est appliqué à l'échantillon et la réponse en tension de celui-ci est enregistrée sur ordinateur. La détermination de la résistance R du matériau, et donc de sa résistivité, peut alors être effectuée.

Durant ma thèse j'ai dû manipuler des cristaux de très petites dimensions, il a donc fallu développer des techniques permettant une application de contacts en manipulant le moins possible l'échantillon, pour ne pas le perdre ou l'endommager, ainsi qu'un protocole permettant d'obtenir des résistances de contacts faibles pour des matériaux présentant des problèmes d'interface cristal/laque d'argent donnant, sans traitement, des résistances de contact de l'ordre du kilo Ohm ou, dans le meilleur des cas, de l'ordre de plusieurs centaines de Ohms. Deux paramètres liés aux contacts régissent la qualité des mesures effectuées : la résistance de contact et le bruit de cette résistance. La qualité des contacts est donc d'une importance capitale.

Pour faire des mesures en dessous de 2K jusqu'à des températures de l'ordre de 10^{-2} K par la méthode de dilution d'hélium 3 dans l'hélium 4, c'est-à-dire des mesures très basse température, il est nécessaire de réduire au maximum ces résistances de contacts. Lors des mesures de résistivité un courant est injecté dans le matériau. Si les résistances de contact sont trop élevées, un dégagement de chaleur important produit par effet Joule empêchera le refroidissement du système. C'est au cours de ma collaboration avec le laboratoire Bajas Temperaturas de San Carlos De Bariloche (Argentine) que j'ai appris à réaliser des contacts peu résistifs adaptés aux mesures de résistivité en dilution. Cette procédure consiste à faire un dépôt de quatre plots d'argent à la surface du cristal par pulvérisation cathodique pour enfin venir contacter des fils d'or sur ces plots à l'aide d'une laque d'argent époxy Epotec®. J'ai pu alors adapter cette méthode et développer ce processus pour mes cristaux de MPTBp. Cependant, même en utilisant cette méthode sur les MPTBp, les résistances de contacts étaient toujours du même ordre de grandeur, c'est-à-dire de l'ordre du kilo Ohm. Ceci confirme donc qu'il existe un réel problème à l'interface avec la surface du cristal. Un traitement chimique appliqué au cristal est donc nécessaire avant d'effectuer le dépôt d'argent.

Dans la littérature, un nettoyage chimique avait été effectué pour la mesure de la transition supraconductrice du terme $m=7$ [Hess1997d], nous avons alors utilisé le même protocole. Le cristal est d'abord nettoyé à l'acétone pendant 5 min pour éliminer la graisse appliquée sur le cristal lors de la caractérisation DRX. Puis le cristal est plongé dans un bain d'ammoniac à 28% chauffé à 70°C pendant une heure. La surface du cristal est alors propre et le dépôt des plots d'argent doit être effectué très rapidement après ce nettoyage chimique.

Pour pouvoir faire un dépôt de 4 plots d'argent il nous faut faire un masque sur le cristal permettant de cibler 4 zones de la surface séparées les unes des autres et de protéger les bords du cristal pour ne pas raccorder deux plots entre eux par un dépôt d'argent sur l'épaisseur du cristal. Pour cela sont utilisés classiquement des masques en aluminium, c'est-à-dire des bandelettes d'aluminium déposées et plaquées contre le cristal. Cette étape pose également problème: les cristaux de MPTBp que je voulais contacter étaient bien trop petits (environ 400 microns pour les plus petits) pour pouvoir utiliser des bandes d'aluminium et être sûre que celles-ci seraient bien accolées au cristal. J'ai appris au laboratoire Bajas Temperaturas de Bariloche que dans ces cas-là il

est possible de se servir de vernis « General Electric » comme masque, la couverture des zones à masquer est alors optimale. Seulement le nettoyage du masque nécessite l'utilisation d'éthanol, le dépôt d'argent est donc proscrit puisqu'il se dégradera au contact du solvant. Au laboratoire nous disposons également d'une cible pour pulvérisation cathodique d'or et une de platine. L'or n'adhérant pas du tout à la surface de mes cristaux, je me suis finalement tournée vers le platine, qui adhère au cristal et qui ne subit aucune altération lors du trempage dans l'éthanol.

Deux autres alternatives au masque entièrement en vernis « General Electric » ont été développées durant ma thèse. La première a été imaginée avec Laurence Hervé, ingénieure d'études au CRISMAT. Elle consiste à tendre un bout de tissu pour tamis sur le cristal à l'aide d'une rondelle métallique et d'un aimant, voir figure 22. L'avantage du tissu pour tamis est de pouvoir utiliser un maillage de la taille du plot que l'on veut obtenir, pour un petit cristal on pourra utiliser un maillage de $25 \times 25 \mu\text{m}^2$, et pour les cristaux plus gros, des maillages de $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ et de $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ sont également disponibles. Le résultat obtenu sur un gros cristal avec le maillage le plus fin vous est présenté figure 23. Ces deux photos, avec deux contrastes différents, mettent en évidence la qualité du masque effectué avec cette technique en montrant la nette délimitation obtenue entre les plots déposés.

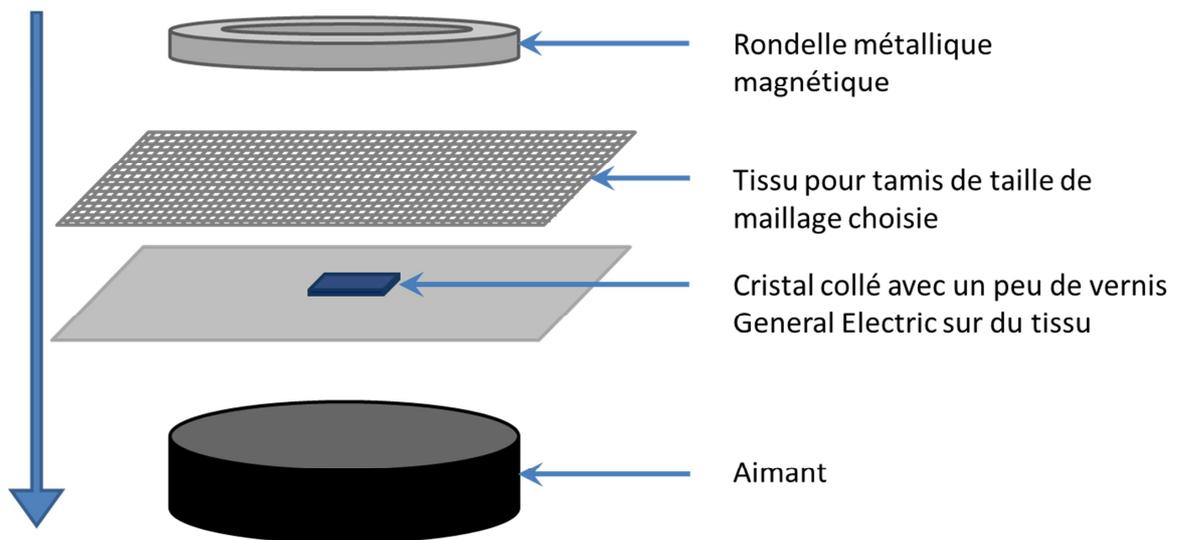


Figure 22 : Dispositif permettant de faire un masque sur un cristal à l'aide de tissu pour tamis.

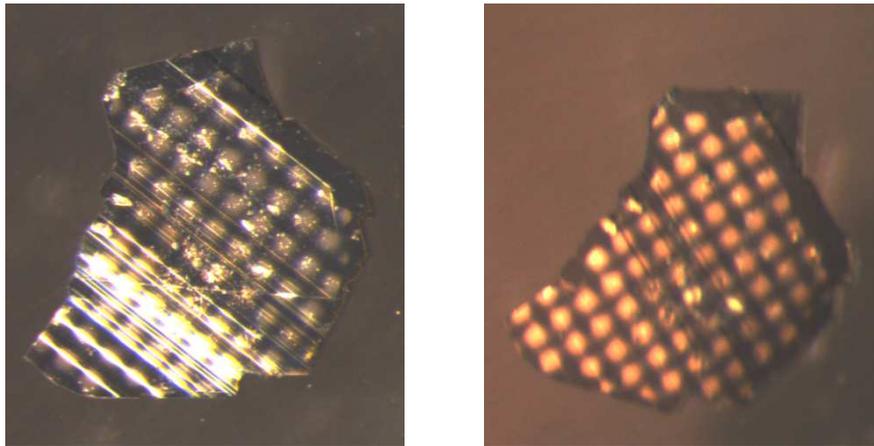


Figure 23 : Dépôt obtenu sur un cristal test en utilisant du tissu pour tamis de maillage $25 \times 25 \mu\text{m}^2$, comme masque. La première photo, où le cristal est net, présente des reflets à la surface du cristal, dus aux caractères métallique et lamellaire de l'échantillon. La deuxième image, moins nette, présente le même cristal photographié avec un autre angle d'éclairage afin de s'affranchir des reflets observés sur la première image.

Ces photos ont été prises avec un grossissement de x70.

La deuxième alternative consiste à se servir d'une grille de microscopie TEM propre que l'on vient plaquer contre le cristal, dont l'épaisseur a été recouverte de vernis, voir figures 24 et 25. Ceci permet un dépôt très net et régulier de la taille désirée, contrairement au masque fait uniquement de vernis GE. Le dépôt obtenu sur deux cristaux test vous est présenté figure 25.

Une fois les quatre plots déposés sur le cristal, nous pouvons passer à la dernière étape, c'est-à-dire l'application de fils d'or, de 25 microns de diamètre pour les petits cristaux et d'argent de 50 microns de diamètre pour les gros cristaux, sur les plots à l'aide d'une laque d'argent époxy (Dupont 6828). Cette laque nécessite un recuit à environ 150°C , il est donc impératif de ne pas utiliser de vernis GE pour maintenir le cristal pendant la procédure. En chauffant le vernis se rigidifie puis de se rétracte ce qui risque de casser le cristal.

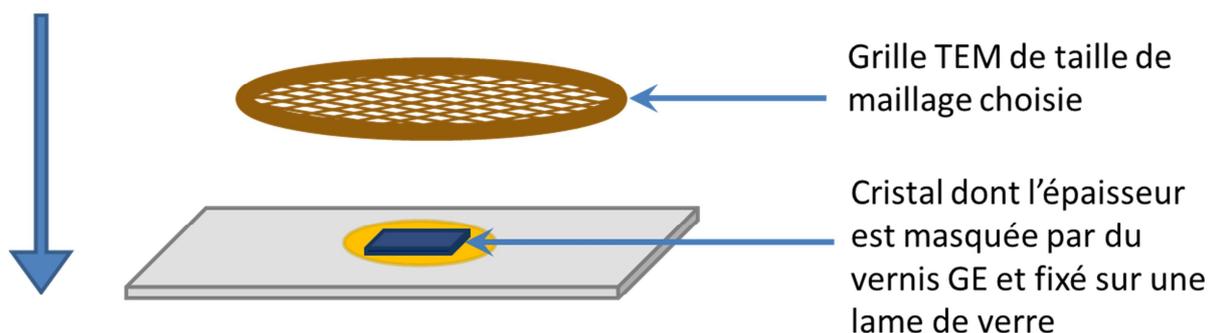


Figure 24 : Dispositif permettant de faire un masque sur un cristal à l'aide d'une grille TEM.

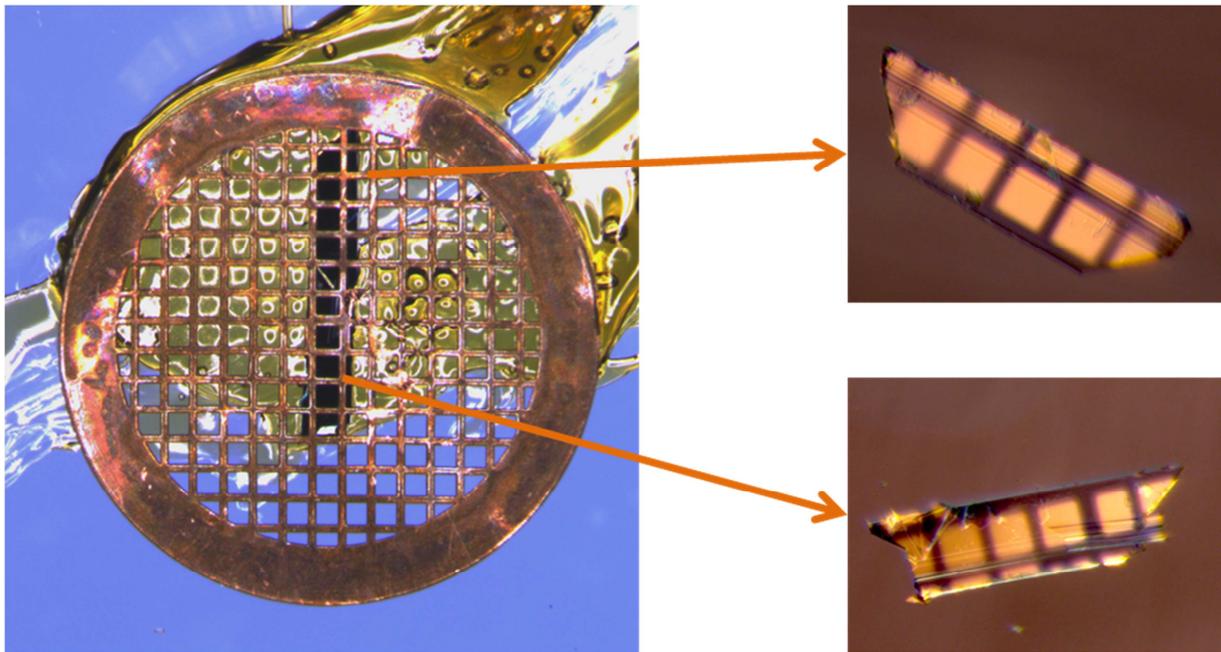


Figure 25 : Dépôt obtenu sur deux cristaux test en utilisant une grille de microscopie TEM de maillage $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ comme masque. La photo de la grille a été prise avec un grossissement $\times 40$ et les photos des cristaux avec un grossissement de $\times 120$.

Finalement, l'optimisation de ces procédures m'a permis de passer de résistances de contact de l'ordre du kilo-Ohm à des résistances de l'ordre de la cinquantaine d'Ohms, pour des cristaux dont la longueur pouvait atteindre $400 \mu\text{m}$.

Durant ma thèse nous avons dû réaliser des mesures de résistivité à haute température, pour cela un nouveau dispositif expérimental a été monté au laboratoire, celui-ci vous sera présenté dans le chapitre VI.

2. Magnétorésistance du matériau

Un composé peut présenter une variation de sa réponse résistive en lui appliquant un champ magnétique. Cette variation est de l'ordre de quelques pourcents dans un métal. Par exemple, pour le cuivre, celle-ci est de 2% à température ambiante sous 30 Teslas [Kapitza1929]. Cette magnétorésistance peut également présenter une forte anisotropie. Dans cette partie nous nous proposons de vous présenter ce phénomène dans le cas d'un métal non magnétique.

L'équation du mouvement d'un électron, dans le modèle de Drude, s'écrit :

$$m \frac{dv}{dt} + \frac{m}{\tau} v = -eE$$

A l'état stationnaire, cette équation admet pour solution :

$$v = -\frac{e\tau}{m}E = -\mu E$$

avec $\mu = \frac{e\tau}{m}$ la mobilité des porteurs de charge. La densité de courant s'exprime alors :

$$j = -env = en\mu E$$

avec n la densité de porteurs de charge. On en déduit la conductivité telle que :

$$\sigma = en\mu \text{ car } j = \sigma E.$$

Lorsqu'un champ magnétique B est appliqué sur un matériau métallique, une force de Lorentz $-e\mathbf{v} \wedge \mathbf{B}$ est générée ; avec e la charge élémentaire, \mathbf{v} la vitesse des particules chargées, \mathbf{B} le champ magnétique appliqué. On a alors :

$$m \frac{d}{dt} \mathbf{v} + \frac{m}{\tau} \mathbf{v} = -e\mathbf{E} - e(\mathbf{v} \wedge \mathbf{B})$$

avec \mathbf{E} le champ électrique appliqué au matériau et τ le temps de relaxation correspondant au temps entre deux collisions de la particule avec une impureté. On peut alors définir la fréquence cyclotron des électrons telle que :

$$\omega_c = -\frac{eB}{m^*}$$

La résolution de l'équation du mouvement d'une particule soumise à un champ magnétique et un champ électrique dans l'état stationnaire conduit à :

$$\mathbf{v} = -\mu(\mathbf{E} + \mathbf{v} \wedge \mathbf{B})$$

Et la densité de courant devient alors :

$$\mathbf{j} = -en\mathbf{v} = en\mu\mathbf{E} - \mu(\mathbf{j} \wedge \mathbf{B}) = \sigma_0\mathbf{E} - \mu(\mathbf{j} \wedge \mathbf{B})$$

$$\text{avec } \sigma_0 = \sigma(B = 0)$$

Il peut en être déduit :

$$\mathbf{E} = \frac{1}{\sigma_0}(\mathbf{j} + \mu(\mathbf{j} \wedge \mathbf{B})) \text{ avec } \frac{1}{\sigma_0} = \rho_0$$

En considérant que le champ électrique est appliqué suivant l'axe x et le champ magnétique suivant l'axe z , on obtient :

$$E_x = \rho_0(j_x + \mu j_y B_z)$$

et puisque

$$E_y = \rho_0(j_y - \mu j_x B_z) = 0$$

on a alors

$$j_y = \mu j_x B_z$$

et donc

$$E_x = \rho_0(j_x + \mu^2 j_x B_z^2) = \rho_0 j_x (1 + \mu^2 B_z^2)$$

La magnétorésistance d'un matériau est définie comme le changement relatif de sa résistance électrique lors de l'application d'un champ magnétique B [Bechtold2009]. Soit :

$$MR = \frac{\rho(B) - \rho(B = 0)}{\rho(B = 0)} = \frac{\rho_0(1 + \mu^2 B_z^2) - \rho_0}{\rho_0} = \mu^2 B_z^2$$

Deux régimes de magnétorésistance sont distinguables :

- $\omega_c \tau \ll 1$: limite de champ faible, la magnétorésistance croît comme B^2 dans la direction des orbites ouvertes ou sature dans la direction des orbites fermées. Dans ce régime, le phénomène de diffusion joue un grand rôle dans la magnétorésistance.
- $\omega_c \tau \gg 1$: limite de champ fort, l'électron a suffisamment de temps pour parcourir l'orbite cyclotron plusieurs fois entre deux collisions. Ce régime est appelé régime des oscillations quantiques et permet d'obtenir des informations plus précises sur la topologie de la surface de Fermi.

Dans cette thèse nous nous travaillerons dans le régime de transport classique, c'est-à-dire dans la limite du champ faible.

Dans les composés quasi-2D la surface de Fermi est attendue quasi-cylindrique [Schlenker1996]. Cette topologie peut être retrouvée grâce à l'anisotropie de la magnétorésistance du matériau. Celle-ci peut être obtenue pour un échantillon en travaillant avec une force de Lorentz constante, c'est-à-dire avec \mathbf{B} perpendiculaire à \mathbf{j} . L'anisotropie de la magnétorésistance peut alors être démontrée en effectuant des mesures de résistance en fonction de l'angle θ , angle entre l'axe de la surface de l'échantillon où ont été déposés les contacts et l'axe du champ magnétique auquel est exposé l'échantillon. Si la surface de Fermi du matériau est isotrope, alors la magnéto-résistance ne présentera pas de variations, c'est-à-dire sera constante, et si la surface de Fermi est anisotrope alors les variations de la magnéto-résistance reflèteront la forme de la surface de Fermi.

On considèrera par la suite que la surface de Fermi n'est que très faiblement ondulée. En présence d'un champ magnétique, les particules, dans l'espace des k , suivent une trajectoire cylindrique qui intercepte la surface de Fermi et qui est perpendiculaire à la direction du champ magnétique appliqué (figure26).

Pour θ différent de 90° , les orbites décrites par les particules sont fermées et la fréquence cyclotron est définie par ω_c . La plus petite valeur de ω_c est atteinte pour $\theta = 0^\circ$ et est notée ω_0 . L'approximation suivante pourra alors être utilisée $\omega_c \tau \approx \omega_0 \tau \cos \theta$ (avec $\theta \neq 90^\circ$). La magnétorésistance présentera donc une anisotropie en cosinus pour un matériau quasi-2D.

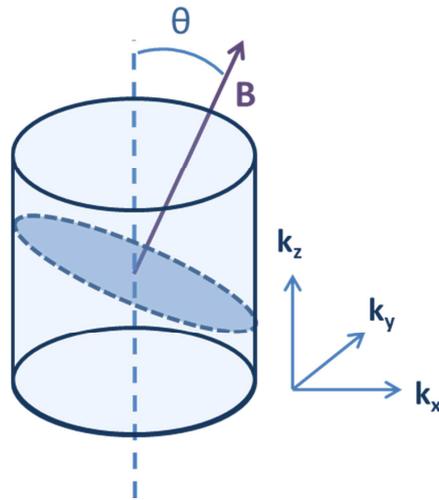


Figure 26 : Représentation de la Surface de Fermi 2D et de l'orbitale d'une particule soumise au champ magnétique B .

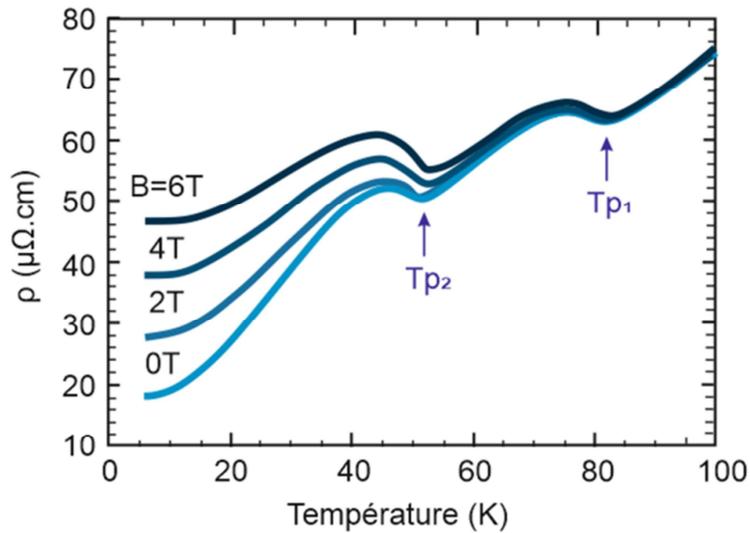


Figure 27 : Suivi de résistivité en température du $\text{P}_4\text{W}_8\text{O}_{32}$ pour différentes valeurs du champ magnétique B montrant une augmentation de la résistivité du matériau sous champ magnétique, prouvant le caractère magnétorésistant de l'échantillon. [Schlenker1996].

Notons que d'autres composantes périodiques de la magnétorésistance angulaire peuvent être observées sous un champ magnétique suffisamment élevé. Celles-ci sont dues à une ondulation périodique de la surface de Fermi cylindrique.

Expérimentalement il est possible d'exposer un échantillon à un champ magnétique allant jusqu'à 14 Teslas au laboratoire CRISMAT. La magnétorésistance de cet échantillon peut être mise en évidence par des mesures de la résistance du matériau à différentes valeurs de champ magnétique (figure 27) et son anisotropie peut être mesurée à l'aide d'un moteur permettant de faire varier θ en ajustant la position du rotator.

**Chapitre III : Etat de l'art sur les Bronzes MonoPhosphate de
Tungstène**

Un peu d'histoire...

Les Bronzes mono phosphate de tungstène (MPTB) ont été synthétisés pour la première fois au laboratoire CRISMAT à la fin des années 1970. Ils représentent une large famille de composés de formulation chimique $A_x(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$, avec $A=\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Pb}^{2+} \dots$, x pouvant être égal à 0 et m variant de 2 à 14. Leurs structures à température ambiante furent alors amplement étudiées par B. Raveau et son équipe : J.P. Giroult, Ph. Labbé, M. Goreaud et A. Benmoussa en Diffraction des Rayons X [Giroult1981, Giroult1982, Benmoussa1982, Labbé1986, Labbé1992] et B. Domengès et M. Hervieu en microscopie électronique [Domengès1983 ; 1984 ; 1988 ; 1990]. En 1984 ont été effectuées les premières mesures de transport, toujours au CRISMAT, sur des MPTB au sodium $\text{Na}_x(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$ par A. Benmoussa et D. Groult [Benmoussa1984]. Quelques années plus tard, l'intérêt pour les MPTB s'exporte dans d'autres laboratoires [Wang1987]. Les premières mesures de propriétés physiques sur les $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$ sont alors publiées en 1989 par E. Wang et M. Greenblatt [Wang1989]. C'est dans cette dernière publication que l'on peut également retrouver les premiers calculs de structure de bandes pour cette famille de composés, effectués par E. Canadell et M. Whangbo [Wang1989].

Dans les années 1990, plusieurs publications sur les calculs de structure de bande des MPTB, de Canadell et Whangbo, sont publiées et le concept de « hidden nesting » (« emboîtement caché » en français) émerge en 1991 [Whangbo1991]. Ce concept permet d'expliquer l'observation d'états « ondes de densité de charges » (ODC) pour certains métaux 2D, de bandes partiellement remplies, et présentant plusieurs surfaces de Fermi 2D ne possédant aucune possibilité d'emboîtement parfait. C'est le cas des MPTB. Ce concept vous sera présenté dans la suite de ce chapitre. Plusieurs états ODC sont alors théoriquement attendus pour ces composés [Canadell1991]. Les mesures de transport et de DRX en température se multiplient alors afin d'observer ces fameux états (voir figure 1). Les températures de transition vers les états ODC sont extraites des mesures de transport, où des anomalies apparaissent à la transition [Wang1989b, Lehmann1993, Hess1997a/b/c/d/e/f], ou sont déterminées par observation des diagrammes de diffraction des rayons X en température [Ottolenghi1995; 1996].

Toujours dans les années 1990, une vaste campagne d'études en température des réflexions satellites et de la diffusion diffuse pré-transitionnelle présentes dans les diagrammes DRX est menée par J.-P. Pouget et son équipe [Foury1991 ; 1993a /b /c][Ottolenghi1995; 1996]. Un inventaire des températures de transition ainsi que des vecteurs de modulation est alors proposée par Ottolenghi [Ottolenghi1996].

En 1997, Witkowski *et al* tentent de lier les calculs théoriques de Canadell et Whangbo [Whangbo1991] à l'expérience par des mesures de spectroscopie photo-émission résolue en angle : mesures ARPES, sur des cristaux de $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$ avec $6 \leq m \leq 12$ [Witkowski1997]. Cette technique expérimentale permet d'observer la distribution des électrons dans l'espace réciproque à la surface du matériau et sa modification durant la transition état normal \rightarrow état ODC. Une comparaison avec les calculs de structures de bandes précédemment proposés dans la littérature est alors possible. De

telles mesures ont également été effectuées plus récemment par S. Paul *et al* sur un cristal de $P_4W_{12}O_{44}$, en bon accord avec les calculs théoriques proposés pour ce terme [Paul2014; 2016].

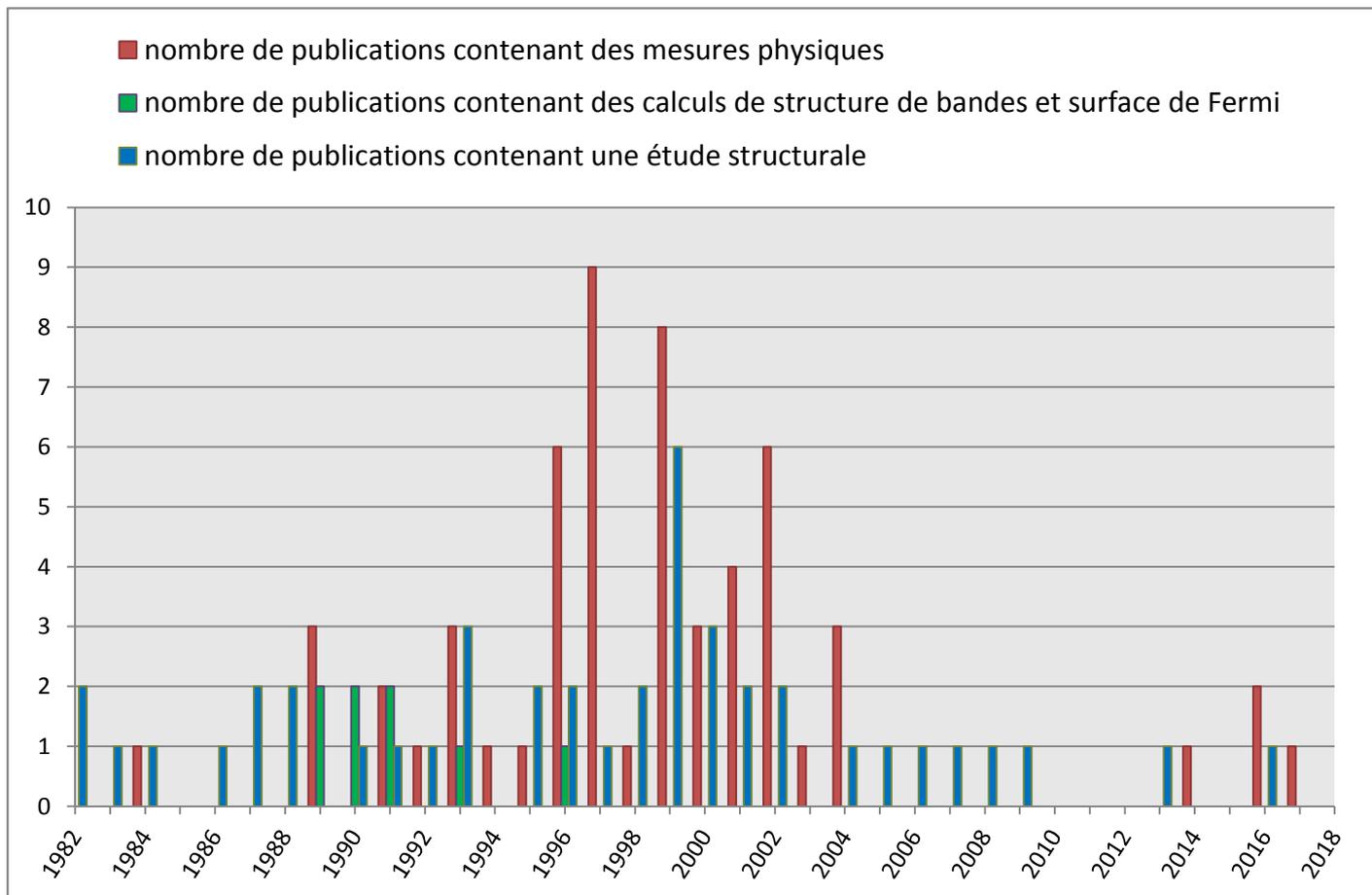


Figure 1 : Graphique représentant le nombre de publications concernant les études structurales, de transport ou de calculs théoriques pour la famille des MPTB en fonction du temps.

Du côté des études structurales, en 2000, P. Roussel résout la structure du MPTB $P_4W_{20}O_{68}$ ($m=10$) à 293K [Roussel2000a]. La température de transition consignée par J-P Pouget pour ce composé étant bien au-dessus de la température ambiante, cet article reporte la première structure de cette famille résolue dans l'état ODC [Roussel2000a]. Quelques mois plus tard, J. Lüdecke publie la structure dans l'état ODC du $P_4W_8O_{32}$ ($m=4$) à 20K [Lüdecke2001]. Ce sont les deux seules structures de MPTB ayant été résolues dans l'état ODC à ce jour.

Enfin, Zhu *et al* proposent une étude optique des vibrations du réseau cristallin en réflectivité, afin d'extraire du spectre vibrationnel des changements comportementaux à la transition de Peierls, pour $P_4W_8O_{32}$ ($m=4$) et $P_4W_{12}O_{44}$ ($m=6$) en 2001 [Zhu2001] et pour $P_4W_4O_{20}$ ($m=2$) et $P_4W_{14}O_{50}$ ($m=7$) en 2002 [Zhu2002].

On peut voir sur la figure 1 que le nombre de publications à propos des MPTB s'essouffle depuis une dizaine d'années. Les publications les plus récentes concernent principalement des études structurales, dont 5 publications sur l'insertion structurale d'ions lithium dans les bronzes monophosphate de tungstène [Rodríguez2006][Martinez-de La Cruz2005 ;2007; 2008; 2009], des études ARPES [Paul2014 ; 2016], une étude mettant en avant l'effet Nernst géant pour $P_4W_{12}O_{44}$ ($m=6$) [Kolincio2016] et enfin une étude concernant l'évolution des modes collectifs cohérents lors de transitions ODC successives pour le $P_4W_{12}O_{44}$ [Stojchevska2017].

Trois différents types d'études des bronzes sont donc retrouvés dans la littérature. Nous nous proposons d'exposer les aspects structuraux des MPTB répertoriés dans la littérature dans une première partie. Puis de faire un récapitulatif des propriétés physiques déjà étudiées dans une deuxième partie, et enfin nous parlerons brièvement des calculs théoriques proposés pour ces composés.

I. Structure des MPTB et littérature

1. Description structurale des Bronzes MonoPhosphate de Tungstène :

Comme précédemment expliqué, les MPTB représentent une large famille de termes de formule chimique générale $A_x(PO_2)_4(WO_3)_{2m}$, avec A une lacune ou un cation : Na^+ , K^+ , Pb^{2+} ...

Leur structure peut être décrite comme un empilement régulier de couches conductrices de type ReO_3 , composée d'octaèdres WO_6 partageant leurs sommets, et de couches de tétraèdres de phosphate PO_4 (voir figure 2). Dans chaque couche de WO_6 , les plus grandes chaînes présentent une longueur de m octaèdres. La valeur de m est alors directement reliée à l'épaisseur d'une dalle octaédrique et donc à la valeur du paramètre de maille c . Chaque groupement phosphate joue le rôle de réservoir de charges, donnant un électron à la couche d'octaèdres. Le nombre d'électrons de conduction par atome de tungstène est alors donné par $\frac{4+x}{2m}$, avec $x = 0$ pour les MPTBp. On a donc un système modèle permettant l'étude du rôle de la dimensionnalité et la densité électronique sur les instabilités de Peierls en faisant varier la valeur du paramètre m et en jouant sur la nature des cations insérés dans les tunnels des MPTB. Le paramètre m gouverne donc la dimensionnalité de ces composés du point de vue structural et électronique.

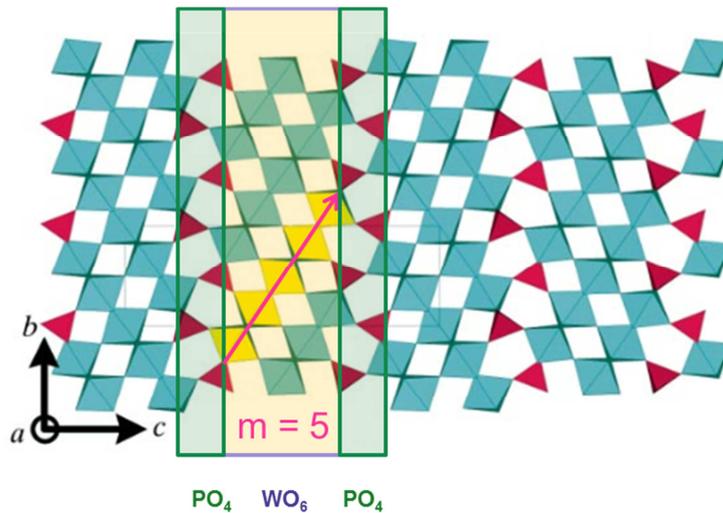


Figure 2 : Structure du composé $P_4W_{10}O_{38}$, soit $m=5$ [Roussel2001]

Deux sous-familles de bronzes monophosphate de tungstène ont été découvertes durant les synthèses de B. Raveau et son équipe : les bronzes monophosphate de tungstène à tunnels **pentagonaux** (MPTB**p**) qui ont pour formule générale $(PO_2)_4(WO_3)_{2m}$ [Giroult1981 ; Labbé1986 ; Domengès1984], et les bronzes monophosphate de tungstène avec tunnels **hexagonaux** (MPTB**h**) de formule générale $A_x(PO_2)_4(WO_3)_{2m}$, avec $A=Na, K, Pb...$ [Giroult1982 ; Benmoussa1984].

Les deux formes de MPTB diffèrent dans le mode de connexion entre deux dalles {1 couche de WO_6 + 1 couche de PO_4 } successives (figure 3) :

- Si ces dalles sont liées par translation, tous les octaèdres de la structure ont alors la même orientation et des fenêtres hexagonales peuplées de cations sont formées à leur jonction. On appelle ces composés les MPTBh.
- Si les dalles sont liées par rotation autour d'un axe 2, des fenêtres pentagonales sont formées à leur jonction et les octaèdres présentent une orientation différente d'une dalle à la dalle adjacente. Ces composés sont appelés MPTBp.

Dans la littérature ont été répertoriés des termes dont la valeur de m varie de 2 à 14. Dans cette famille, les paramètres a et b restent identiques quel que soit la valeur de m , respectivement égaux à 5,3 Å et 6,55 Å. Le paramètre c , lui, est dépendant de la valeur de m tel que :

$$c = \frac{m * a * \cos(35^\circ)}{\sqrt{2}} + 4,90 \text{ \AA}$$

Donc seule la valeur du paramètre de maille c nous indique quel est le membre de la famille des MPTB étudié.

Dans la suite de cette thèse on s'intéressera principalement à la sous-famille des MPTBp. Celle-ci est la plus étudiée physiquement et structuralement : elle a fait l'objet d'environ deux fois

plus de publications que la sous-famille des MPTBh. Un tableau récapitulatif des études concernant les MPTBp est proposé ci-dessous. (Tableau 1)

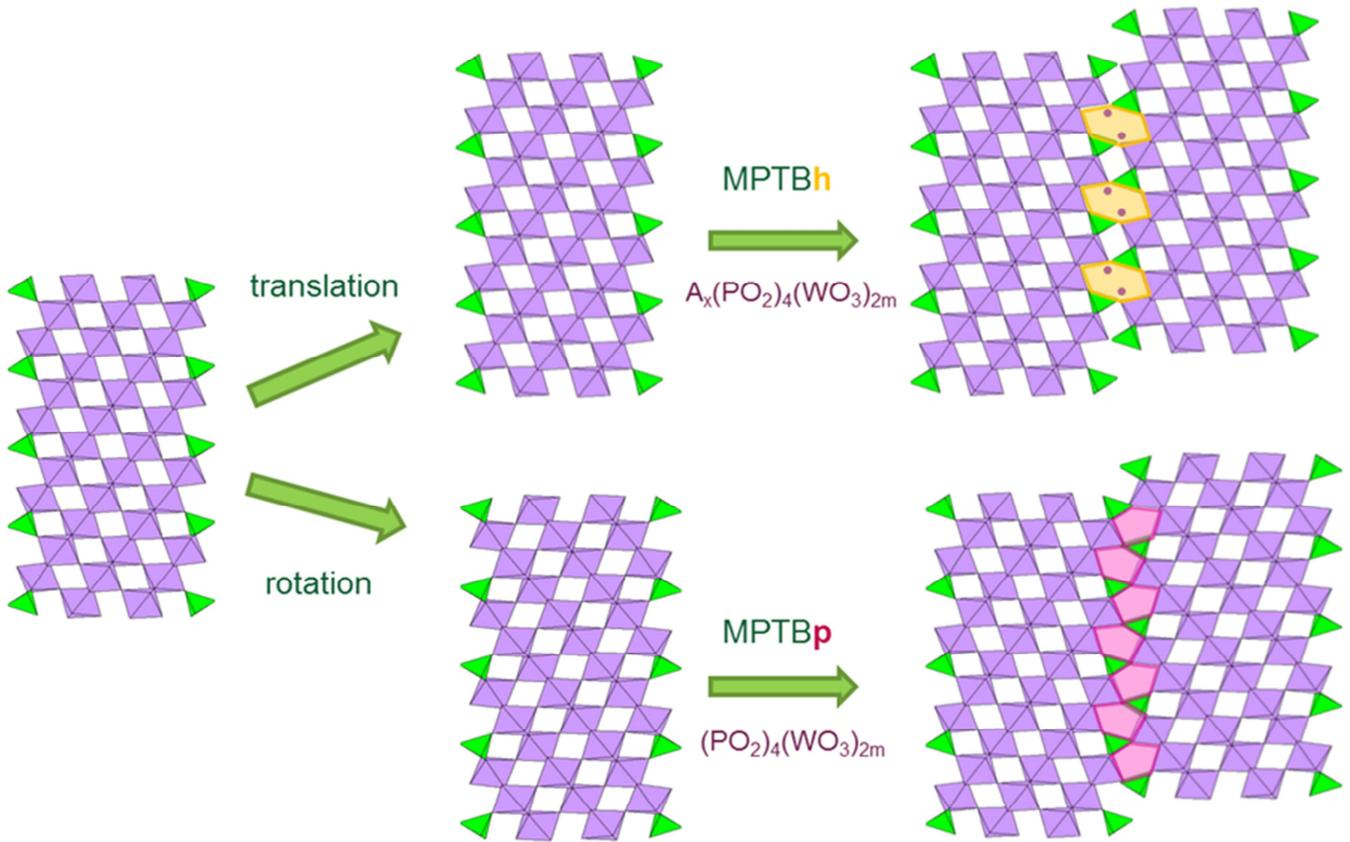


Figure 3 : Représentation des deux sous-familles de MPTB en fonction de l'opération qu'il existe entre deux dalles successives. En jaune sont mis en évidence les tunnels hexagonaux, peuplés par des cations, présentés par les MPTBh et en rose les tunnels pentagonaux des MPTBp.

Chapitre III : Etat de l'art sur les Bronzes MonoPhosphate de Tungstène

m	Formule	Symétrie et paramètres de maille	T _c (K)	Vecteurs de modulation : $\mathbf{q} (\sigma_1\mathbf{a}^* + \sigma_2\mathbf{b}^* + \sigma_3\mathbf{c}^*)$	Propriétés physiques	Propriétés structurales
2	P ₄ W ₄ O ₂₀	Monoclinique GE: ? a=5,22 Å b=6,54 Å c=11,17 Å α=90,34°			Baran1990, Teweldemedhin1991, Greenblatt1996, Zhu2002	Kinomura1988
2	P ₄ W ₄ O ₂₀	Orthorhombique GE: P2 ₁ cn a=5,23 Å b=6,55 Å c=11,17 Å				Wang1989
4	P ₄ W ₈ O ₃₂	Orthorhombique GE: P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ a=5,28 Å b=6,57 Å c=17,35 Å	80(±1) 52(±1)	$\mathbf{q}_1=(0,330(5);0,295(5);?)$ $\mathbf{q}_2=(0,340(5);0,000(5);?)$	Teweldemedhin1992, Lehman1993, Rötger1993, Rötger1994, LeTouze1995, Schlenker1995, Hess1996, Schlenker1996, LeTouze1996, Hess1997a, Beille2001, Zhu2001, Mascaraque2002, Foury-Leylekian2002, Roca2004	Giroult1981, Domengès1984, Foury1993a/b/c,
4	P ₄ W ₈ O ₃₂	Orthorhombique à 20K SGE: P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (σ ₁ ,σ ₂ ,0)(-σ ₁ ,σ ₂ ,0) a=5,294(1) Å b=6,591(2) Å c=17,415(16) Å		$\mathbf{q}_1=(0,330(2);0,292(2);0,000(2))$ $\mathbf{q}_2=(-0,330;0,292;0)$		Lüdecke2001
5	P ₄ W ₁₀ O ₃₈	Monoclinique GE: P2 ₁ /n a=5,28 Å b=6,57 Å c=20,45 Å β=90,40°	83(±5) 60(±2)	$\mathbf{q}_1=(0,32(1);0,29(1);0,0(1))$ $\mathbf{q}_2=(0,36(1);0,00(5);0,0(1))$	Beierlein1999, Dumas1999, Dumas2002	Roussel1999a, Foury1999
4+6	P ₄ W ₁₀ O ₃₈	Monoclinique GE: P2 ₁ a=5,28 Å b=6,57 Å c=20,57 Å α=96,18°	158(±2)	$\mathbf{q}_1=(0,330(5);0,295(5);?)$ $\mathbf{q}_2=(0,33(4);0,00(4);?)$	Schlenker1996, Hess1997b, Dumas1999, Beierlein2000, Beille2001	Benmoussa1982, Domengès1984, Foury1999 Foury- Leylekian2002
6	P ₄ W ₁₂ O ₄₄	Orthorhombique GE: P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ a=5,29 Å b=6,56 Å c=23,55 Å	120(±1) 62(±1) ≈30	$\mathbf{q}_1=(0,385(5);0,000(5);?)$ $\mathbf{q}_2=(0,310(5);0,295(5);?)$ $\mathbf{q}_3=(0,29(2);0,11(2);?)$	Wang1989a/b, Foury1991, Lehman1993, Rötger1993, Rötger1994, Letouze1995, Hess1996, Schlenker1996, Greenblatt1996, LeTouze1996, LeTouze1997, Witkowski1997, Hess1997a, Dumas1999, Beille2001, Zhu2001, Zhu2002, Foury-Leylekian2002, Beierlein2003, Paul2014, Paul2016, Kolicio2016, Stojchevska2017	Domengès1984, Labbé1986, Foury1991, Foury1993a/b/c, Kolicio2016

Chapitre III : Etat de l'art sur les Bronzes MonoPhosphate de Tungstène

7	$P_4W_{14}O_{50}$	Monoclinique GE: $P2_1/n$ $a=5,29 \text{ \AA}$ $b=6,56 \text{ \AA}$ $c=26,65 \text{ \AA}$ $\beta=90,19^\circ$	188(\pm 1) 60(\pm 1)	$nq_1=(0,260(3);0,073(3);0,27(5))$ $n=1;2;3;4;5;6;7$ $nq_2=(0,12(1);0,03(1);0,15(5))$ $n=1,3,5$	Foury1991, Lehman1993, Rötger1993, Rötger1994, Schlenker1995, Greenblatt1996, Hess1997c/d, Hess1999, Dumas1999, Dumas2000, Zhu2002	Domengès1984, Foury1991, Foury1993a/b/c, Roussel1996, Domengès1996
8	$P_4W_{16}O_{56}$	Orthorhombique GE: $P2_12_12_1$ $a=5,29 \text{ \AA}$ $b=6,55 \text{ \AA}$ $c=29,70 \text{ \AA}$	\approx 220 \approx 200	SRO: $q_1=(0,47(2);0,02(1);0,15(10))$ SRO: $nq_2=(0,19(2);0,03(1);0,15(5))$ $n=1,2,3,4,5,6$	Schlenker1996, Greeblatt1996, Witowski1997, Hess1997f, Dumas1999, Dumas2000	Domengès1984, Labbé1986, Ottolenghi1995, Ottolenghi1996
9	$P_4W_{18}O_{62}$	Triclinique GE: $P\bar{1}$ $a=5,30 \text{ \AA}$ $b=6,55 \text{ \AA}$ $c=32,79 \text{ \AA}$ $\alpha=90,00^\circ$ $\beta=90,20^\circ$ $\gamma=89,78^\circ$		Pas de satellite à température ambiante		Domengès1984, Roussel1999b
9	$P_4W_{18}O_{62}$		565(\pm 5) 330(\pm 5)	$q_1=(0,50(1);0,00(1);0,0(2))$ $q_2=(0,17(1);0,00(1);0,0(2))$	Schlenker1996, Hess1997f, Witowski1997, Dumas1999, Dumas2000	Foury1993a/c, Ottolenghi1995, Ottolenghi1996
10	$P_4W_{20}O_{68}$	Monoclinique SGE : $P2_1(\sigma_100)0$ $a=5,30 \text{ \AA}$ $b=6,55 \text{ \AA}$ $c=35,82 \text{ \AA}$ $\gamma=90,60^\circ$	\approx 450	$q_1=(0,43(1);0,00(1);0,0(1))$	Schlenker1995, Witowski1997, Kolincio2013	Foury1993a/c, Ottolenghi1995, Ottolenghi1996, Roussel2000a
11	$P_4W_{22}O_{74}$	Monoclinique SGE : ?	560(\pm 5)	$nq_1=(0,43(1);0,00(1);0,0(1))$ $n=1,2,3$		Domengès1984, Foury1993a/c, Ottolenghi1996
12	$P_4W_{24}O_{80}$	Orthorhombique GE: $P2_12_12_1$ $a=5,31 \text{ \AA}$ $b=6,55 \text{ \AA}$ $c=42,11 \text{ \AA}$		Pas de satellite à température ambiante		Domengès1984, Roussel1998
12	$P_4W_{24}O_{80}$	Monoclinique SGE : ? $a=5,31 \text{ \AA}$ $b=6,55 \text{ \AA}$ $c=42,00 \text{ \AA}$ $\gamma=90,72^\circ$	535(\pm 5) 500(\pm 5)	$q_1=(0,12(1);0,00(2);0,0(2))$ $q_2=(0,50(1);0,00(1);0,5(2))$	Schlenker1995, Schlenker1996, Witowski1997, Paul2016	Yan1995, Ottolenghi1996, Roussel1998
13	$P_4W_{26}O_{86}$	Monoclinique SGE : ? $a=5,32 \text{ \AA}$ $b=6,55 \text{ \AA}$ $c=45,04 \text{ \AA}$ $\gamma=91,06^\circ$	550(\pm 5) 510(\pm 5) 160(\pm 10)	$nq_1=(0,053(8);0,016(10);?)$ $n=1,2$ $q_2=(0,50(1);0,00(1);0,0(2))$ $q_3=(0,178(8);0,145(10);?)$	Schlenker1996, Hess1997e	Ottolenghi1996, Hess1997e, Roussel1999b
14	$P_4W_{28}O_{92}$	Monoclinique GE: ? $a=5,32 \text{ \AA}$ $b=6,54 \text{ \AA}$ $c=48,00 \text{ \AA}$ $\gamma=91,04^\circ$	730/695	$q_1=(0,50(1);0,00(1);0,5(2))$	Schlenker1996	Domengès1984, Ottolenghi1996, Roussel1999b

Tableau 1 : tableau récapitulatif des études menées sur la sous-famille des MPTBp. Pour chaque valeur de m sont indiqués la formule chimique et les paramètres de maille du matériau, les températures de transition vers un état onde de densité de charges, les vecteurs de nesting (vecteurs de modulation) correspondant à ces états et les références des publications concernant ce terme.

GE correspond au groupe d'espace déterminé pour la structure à l'état normal. SGE correspond au super groupe d'espace de la structure à l'état ODC. n correspond à l'ordre des réflexions satellites observé.

2. Différences structurales dans la sous-famille des MPTBp :

Les connaissances sur les structures des MPTBp sont assez complètes dans l'état fondamental, c'est à dire l'état du composé au-dessus de la première température de transition. Cet état présente une structure sans déformation, contrairement aux états ODC qui présentent des modulations structurales commensurables ou incommensurables et qui sont donc bien plus difficiles à résoudre. L'état fondamental a été déterminé pour les termes de m allant de 4 à 8 à température ambiante [Giroult1981 ; Labbé1986 ; Kinomura1988 ; Wang1989 ; Roussel1999a ; Domengès1984]. La structure des termes $m=9$ et $m=12$ à température ambiante, dans un état non-modulé, a également été résolue [Roussel1999b ; Roussel1998] ; la température de transition attendue pour ces deux termes étant bien supérieure à la température ambiante, ces composés devraient présenter une modulation structurale. On peut imaginer qu'une quantité importante de défauts dans ces cristaux compromet la mise en place de l'onde de densité de charges ; on montrera par la suite l'importance de la qualité cristalline (chapitre V) dans l'observation des états ODC. Les structures dans l'état fondamental des membres $m=10, 11, 13$ et 14 restent à ce jour inconnues. Enfin, signalons que pour la composition $P_4W_{10}O_{38}$ deux termes différents existent : le terme $m=5$ mais également le terme $m=4/6$, intercroissance régulière de tranches $(PO_2)_2(WO_3)_4$ et $(PO_2)_2(WO_3)_6$.

Sur la base de ces analyses structurales, un modèle (3+1)D a été déterminé pour prédire la structure des MPTBp dans l'état fondamental [Pérez2013]. L'objet de ce travail était de révéler les caractéristiques communes cachées de ces matériaux. Le modèle, défini à partir d'une sous maille $a \approx 5,30 \text{ \AA}$; $b \approx 6,58 \text{ \AA}$; $c \approx 2,95 \text{ \AA}$; $\alpha \approx \beta \approx \gamma \approx 90^\circ$, d'un vecteur de modulation $\mathbf{q} = \frac{1}{m+2} \mathbf{c}$, du groupe de super espace $Pn\bar{m}(00\sigma_3)0s0$ et de 4 atomes dont la position moyenne et les déplacements atomiques associés sont fonction de m , permet de décrire la structure des MPTBp dans l'état fondamental. Ce modèle prévoit notamment une différence de symétrie en fonction de la parité de m : il attribue le groupe d'espace $P2_12_12_1$ pour les termes pairs et $P2_1/n$ pour les termes impairs. Cette assertion se vérifie dans le tableau 1 pour les termes dont l'état fondamental est connu à l'exception du $m=9$ pour lequel la structure a été déterminée en utilisant le groupe d'espace $P\bar{1}$. Notons toutefois que l'analyse structurale réalisée au laboratoire de l'état fondamental à 375°C d'un cristal de $m=9$ présentant à température ambiante un état modulé (voir figure 4), est en accord avec l'hypothèse du groupe d'espace $P2_1/n$; ce résultat n'a pas encore fait l'objet d'une publication.

Il semble donc bien établi que les termes pairs des MPTBp ont une symétrie orthorhombique alors que les termes impairs sont monocliniques. Ce caractère monoclinique des termes impairs implique une faible déviation de l'angle β par rapport à 90° (de l'ordre du dixième de degré). En raison de ce faible écart, les termes impairs observés jusqu'à maintenant présentent des macles par mériédrie pseudo réticulaire. Une description approfondie de ces macles a été publiée par Roussel [Roussel2000b ; 2001].

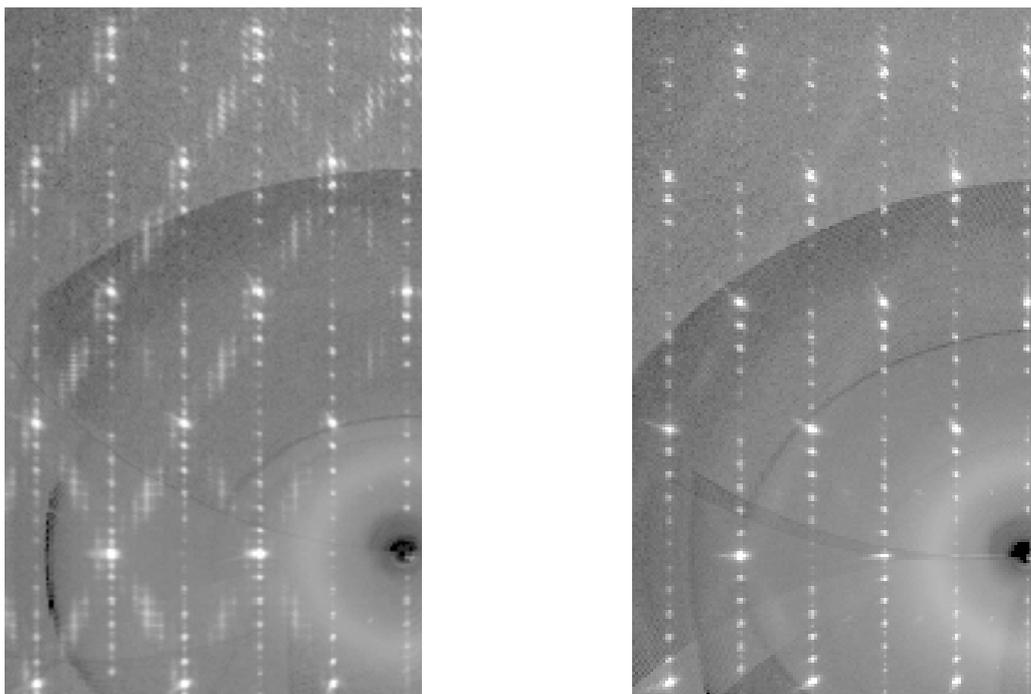


Figure 4 : Plans de diffraction (h0l)* assemblés à partir d'images expérimentales pour le terme m=9. A gauche, à température ambiante, à droite, à 375°C.

Les connaissances sur les états des MPTBp en-dessous de la première température de transition sont beaucoup plus parcellaires. Les vecteurs de modulations identifiés par l'équipe de J-P. Pouget sont reportés dans le tableau 1 et la figure 5 représente les différentes températures de transition observées pour l'ensemble de la famille des MPTBp. Il faut noter que pour les composés de valeur de m inférieure ou égale à 8, les vecteurs de modulation répertoriés sont caractéristiques d'une onde de densité de charges en position incommensurable par rapport au réseau cristallin. Pour les termes m supérieurs à 8, les ODC semblent être en position commensurable par rapport à la maille cristalline. De plus, pour certaines valeurs de m, il y a apparition d'un doublement de maille, traduit par le vecteur de modulation $\mathbf{q}=(0,5; 0; 0,5)$ ou $\mathbf{q}=(0,5; 0; 0)$. Ceci semble donc être la traduction structurale d'un net changement de comportement entre hauts termes et bas termes. Cette hypothèse est renforcée par un brusque changement de la température de première transition entre m=8 et m=9 (figure 5), qui serait en faveur d'un changement de nature de la première transition.

Il faut également noter que le terme m=8 est très particulier. Ce terme fit l'objet d'une étude en DRX par l'équipe de Pouget en 1996 [Ottolenghi1996]. Il a été constaté que sur toute la famille des MPTBp, seul ce terme ne présente pas un ordre à longue distance, c'est à dire qu'aucune condensation ponctuelle de la diffusion diffuse pré-transitionnelle n'est observée sur les diagrammes de DRX lorsque la température est abaissée. Cependant à partir de l'analyse de cette diffusion, ces auteurs ont pu définir un « pseudo » vecteur de modulation \mathbf{q}_2 ; de nombreuses harmoniques (jusqu'à l'ordre 6) sont observées pour la diffusion diffuse. Notons que le terme m=7 présente également cette particularité [Foury1993b].

Pour conclure, notons que seules les structures des termes $m=4$ [Lüdecke2001] et $m=10$ [Roussel2000a] ont été déterminées dans les états ODC, et ce à 20K et température ambiante respectivement. Ces résultats peuvent servir de référence sur les différences de comportement observé entre les hauts termes et les bas termes, pour les termes pairs, dans les états ODC.

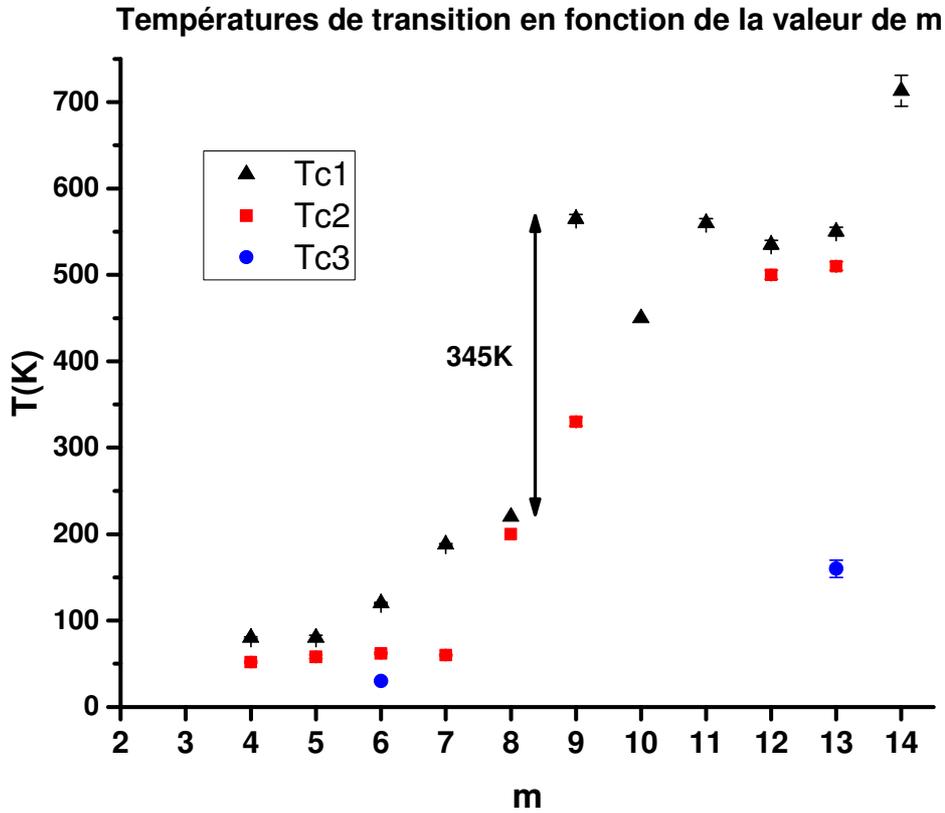


Figure 5 : Températures de transition en fonction de la valeur de m. Les températures de première transition vers un état ODC sont représentées par un triangle noir, celles de deuxième transition vers un état ODC sont représentées par un carré rouge et celles de troisième transition par un rond bleu. Ces températures sont tirées des tabulations d'Ottolenghi *et al* [Ottolenghi1996] auxquelles les températures du $m=5$ déterminées par Roussel *et al* ont été ajoutées [Roussel1999a/b]. Il est important de noter que l'incertitude attribuée à ces températures est de l'ordre de quelques degrés sauf pour la troisième transition du $m=6$, les deux transitions du $m=8$, celle du $m=10$ et celle du $m=14$ pour lesquelles les températures correspondantes ont été estimées approximativement : en effet, seules des condensations partielles de la diffusion diffuse ont été rapportées. Les températures de transition assignées aux termes $m \leq 6$ ont été confirmées par des mesures de résistivité (sauf pour la troisième transition du $m=6$).

2.1. Structure modulée du $m=4$ à 20K :

La structure du terme $m=4$ a été résolue à 20K par Lüdecke *et al* [Lüdecke2001], c'est-à-dire en dessous de la deuxième température de transition prévue par Foury *et al* [Foury1993a/b/c] et donc dans un état modulé (figure 6). Comme attendu, Lüdecke *et al* observent deux jeux de réflexions satellites associées aux vecteurs de modulation : $\mathbf{q}_{ab}=(0,330(2); 0,292(2); 0,000(2))$ caractéristique de la première température de transition $T_{p1} = 80K$ et $\mathbf{q}_a=(0,340(5); 0,000(5); 0)$ apparaissant en dessous de $T_{p2}=52K$. Ces deux vecteurs ayant des composantes irrationnelles, les modulations structurales liées à ces transitions sont incommensurables. N'ayant pas observé de dédoublement des réflexions associé à la formation potentielle d'une macle, les auteurs ont considéré un système de symétrie orthorhombique à 20K lors de l'analyse structurale. Cette symétrie permet d'introduire un vecteur de modulation équivalent à \mathbf{q}_{ab} par symétrie : $\mathbf{q}_{ab}'= (-0,330; 0,292; 0,000)$. Les réflexions satellites correspondant au vecteur \mathbf{q}_a peuvent alors être considérées comme des harmoniques du second ordre d'un vecteur mixte de \mathbf{q}_{ab} et \mathbf{q}_{ab}' . On a alors $\mathbf{q}_a= \mathbf{q}_{ab} - \mathbf{q}_{ab}'= (0,660; 0; 0)$, qui est équivalent à $(0,340; 0; 0)$. Notons qu'aucune réflexion n'est observée aux positions données par le vecteur mixte $\mathbf{q}_{ab} + \mathbf{q}_{ab}'$.

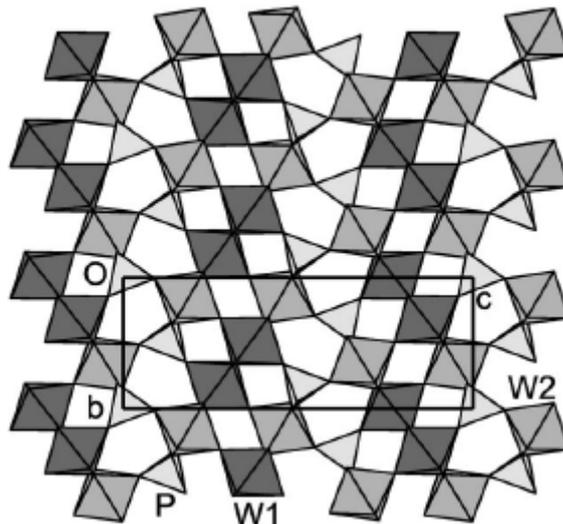


Figure 6 : structure du terme $m=4$ déterminée à 20K par Lüdecke *et al* [Lüdecke2001]. Les octaèdres les plus foncés correspondent aux tungstènes d'où serait originaire l'onde de densité de charges.

Les réflexions satellites observées sont de très faible intensité. Seuls les déplacements des atomes de tungstène se sont révélés significatifs. Il est alors considéré que les modulations affectent principalement les atomes de tungstène. Le déplacement maximal par rapport à la position moyenne des atomes de tungstène est de $0,04 \text{ \AA}$. Les auteurs mettent en évidence des contractions de distances $W - W$ (de l'ordre du %) conduisant à l'apparition d'amas d'atomes de tungstène localisés dans certaines régions du cristal (en raison du caractère incommensurable de la modulation) au centre des tranches $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$ (figure 6). Pour Lüdecke *et al* la formation de ces amas de tungstène serait la signature de la mise en place des ODC. Une discussion plus approfondie de ces résultats sera proposée dans le chapitre IV.

2.2. Structure modulée du $m=10$ à 293K :

La structure du terme $m=10$ a été résolue à 293K, c'est-à-dire dans l'état modulé, par Roussel *et al* [Roussel2000a]. Les réflexions satellites présentes sur les images de diffraction ont pu être indexées par le vecteur de modulation commensurable $\mathbf{q}_1 = (0,43(1) ; 0,00(1) ; 0,0(1))$; c'est-à-dire $\mathbf{q}_1 = \frac{3}{7} \mathbf{a}^*$. Des satellites sont observés jusqu'à l'ordre 2. Les réflexions collectées présentent un dédoublement, signe de la présence d'une macle. En effet, lors de la transition, ce terme passe d'un état orthorhombique (état haute température) à un état de symétrie monoclinique (état à température ambiante). Ce dernier état est caractérisé par une faible distorsion de la maille orthorhombique menant à un angle γ différent de 90° ; une macle par mériédrie pseudo réticulaire a été observée. Il est également noté qu'une très forte diffusion diffuse apparaît au niveau de $\frac{1}{2} \mathbf{a}^*$, synonyme de la stabilisation d'un ordre à courte distance à cette position dans l'espace réciproque.

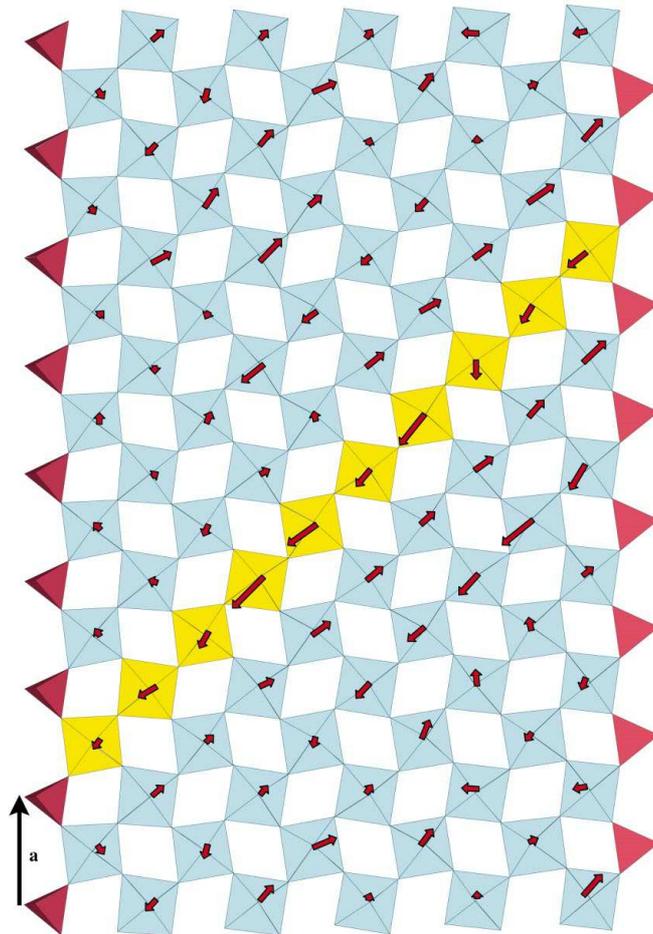


Figure 7 : Représentation structurale du terme $m=10$ à 293K [Roussel2000a]. Les déplacements des atomes de tungstène sont symbolisés par des flèches. Ceux-ci ont été multipliés par 10 pour mettre en évidence leur comportement type anti-ferro-électrique.

La collecte des données fut effectuée à l'aide d'un détecteur ponctuel, ce qui explique le faible nombre de réflexions uniques observées : 3212 réflexions principales, 3111 réflexions satellites du premier ordre et 1403 réflexions satellites du second ordre ; l'intensité des réflexions satellites est relativement intense mais la dimension du paramètre c , le vecteur de modulation et l'existence de la macle compromettent la mesure précise de toutes les réflexions. Le relativement faible nombre de satellites mesuré de façon fiable a limité l'étude de la modulation aux seuls déplacements des atomes de tungstène, atomes les plus lourds du système ; les déplacements atomiques des phosphores et des oxygènes ne purent être pris en compte. Le déplacement maximal identifié pour les atomes de tungstène par rapport à leur position à l'état normal est alors de 0,19 Å. Ces déplacements sont principalement orientés dans la direction des chaînes d'octaèdres WO_6 mais tendent à être orientés dans des directions opposées d'une chaîne $(PO_2)_4(WO_3)_{10}$ à l'autre (figure 7). Les auteurs de ce travail en déduisent l'apparition d'un ordre de type anti-ferroélectrique au sein du matériau.

2.3. Conclusion :

A partir des deux études structurales ci-dessus on peut extraire les caractéristiques principales de l'état modulé des membres $m=4$ et $m=10$ des MPTBp.

Pour le bas terme, $m=4$, on observe des réflexions satellites de faible intensité en position irrationnelle avec le réseau. Notons également que les différentes transitions s'effectuent sans brisure de symétrie : le système reste orthorhombique. Du point de vue de la structure, la modulation est incommensurable et se traduit par de faibles déplacements des atomes de tungstène (max 0,04 Å) qui conduisent à la formation d'amas de tungstène localisés au centre des couches de $(PO_2)_2(WO_3)_m$: l'ODC serait alors sise sur les atomes de tungstène centraux. On a une signature assez classique pour l'état ODC dans la théorie de Peierls en couplage électron-phonon faible. Pour le haut terme, $m=10$, les réflexions satellites sont intenses et en position rationnelle avec le réseau. La symétrie est monoclinique ; si l'on se base sur les prédictions structurales du modèle (3+1)D développé par Pérez *et al* [Pérez2013], la transition vers l'état ODC serait accompagnée d'un abaissement de symétrie orthorhombique \Rightarrow monoclinique. Du point de vue de la structure, la modulation est commensurable et se traduit par de forts déplacements des atomes de tungstène (max 0,19 Å) qui conduisent selon les auteurs à des déplacements type anti-ferro-électriques. L'ensemble de ces résultats n'est pas en accord avec une description de transition vers des états ODC dans un modèle couplage électron – phonon faible.

Ces deux études révèlent des comportements diamétralement opposés pour le $m=4$, un bas terme, et le $m=10$, un haut terme. Ces différences déjà très marquées entre ces deux membres, semblent encore s'amplifier si l'on se fie aux vecteurs de modulation (0,5 ; 0 ; 0) ou (0,5 ; 0 ; 0,5) reportés dans le Tableau 1 pour les valeurs de $m \geq 12$. Ces doublements de maille sont attribués à une distorsion anti-ferroélectrique du matériau [Hess1997e]. En effet, plus m est grand, plus le système

tend structurellement vers l'oxyde WO_3 , qui est anti-ferroélectrique dans sa phase haute température [Kehl1952].

Enfin, il ne faut pas oublier le comportement très particulier des membres $m=7$ et 8 des MPTBp, qui demeure assez mystérieux vis-à-vis de celui des autres membres de cette famille avec notamment l'observation de réflexions satellites d'ordres élevés. Ces deux composés semblent se trouver à la frontière hauts termes - bas termes, position sensible pouvant justifier à elle seule une étude structurale approfondie de leurs états « basse température ».

II. Observation des transitions vers des états ODC chez les MPTBp en mesures physiques dans la littérature:

Les membres de la famille des bronzes monophosphate de tungstène à tunnels pentagonaux ont fait l'objet de nombreuses explorations structurales comme en témoigne le nombre de publications dédiées à ce sujet (figure 1). L'étude des propriétés physiques de ces systèmes n'est pas en reste ; elle a également donné naissance à de nombreux articles depuis 1989 [Benmoussa1989] et le comportement physique de ces matériaux continue toujours d'intéresser la communauté scientifique [Kolincio2016]. Dans cette partie nous nous proposons de vous exposer brièvement les observations et mesures trouvées dans la littérature.

Avant cela, il nous faut préciser que les différentes équipes ayant travaillé sur les aspects propriétés de ces matériaux ont invoqué le caractère Peierls des transitions observées. La transition de type Peierls est caractérisée par l'ouverture d'un gap pour certaines zones de la Surface de Fermi. Il y a donc une modification du nombre de porteurs libres dans la bande de conduction du système, cela affecte alors directement les propriétés de transport du composé. Une anomalie peut alors être observée dans la dépendance en température de ses propriétés électroniques. Une anomalie de la résistivité, correspondant à une soudaine augmentation suivie d'un retour à un comportement métallique, et un changement de pente de la susceptibilité magnétique apparaissent à la température de transition, correspondant à un changement de mobilité des porteurs de charges du système et à une baisse de la densité d'états au niveau de Fermi. La transition vers un état ODC peut donc être clairement mise en évidence par des mesures de transport telles que de résistivité, d'effet Seebeck ou encore d'effet Hall.

Les mesures physiques ayant été effectuées et publiées pour les MPTBp sont toutes répertoriées dans le tableau 2. On peut remarquer, en regardant le tableau 2, l'importante contribution de l'équipe de C.Schlenker, C.Hess, J.Dumas, C.Le Touze et M.Greenblatt à l'étude des MPTBp, ce qui nous permet d'avoir accès à une vaste gamme de mesures physiques pour cette famille. Quasiment tous les termes de cette famille ont fait l'objet de mesures de résistivité. Dans ce travail, cette propriété physique constituera notre principale source de comparaison entre les

différents termes de cette famille. Il est également important de noter que pour les « hauts termes » des MPTBp, c'est-à-dire les membres dont la valeur de m est élevée, qu'aucune ou très peu d'observations de la transition ont pu être effectuées à cause de la température élevée qu'il faut atteindre pour pouvoir la mesurer.

Dans la littérature, les termes dont la valeur de m est comprise entre 4 et 6 présentent une anomalie résistive à la transition typique d'une transition de Peierls consistant en une augmentation de la résistivité à T_p suivie d'un retour à l'état métallique. On a, pour ces termes, une transition métal→métal (voir figure 8). Ces termes présentent une forte magnétorésistance apparaissant à la deuxième température de transition (figure 27 du chapitre précédent), phénomène observé également chez les hauts termes [Dumas2000].

Les termes $m=7$, 8 et 9 (figures 9 et 10) présentent des comportements résistifs complètement différents les uns des autres [Dumas2000] et bien différents de celui des termes $m=4$; 5 et 6 [Dumas1999] [Le Touze1996]. On peut alors se demander pourquoi il y a un tel changement de comportement résistif au sein de cette famille de termes pourtant très similaires structuralement. Il faut également noter que pour ces hauts termes, l'état fondamental (état haute température) est non-métallique (sauf pour le $m=8$). Cette dernière particularité est due au fait que plus la valeur de m augmente, moins il y a d'électrons par atome de tungstène, ce qui limite la conduction électrique du matériau.

Cependant, au sein de cette famille de composés, un terme se détache des autres avec un comportement résistif très particulier. Figure 9 est représentée la résistivité du terme $m=7$ en fonction de la température, on observe alors deux transitions avec présence d'une hystérèse large pour la deuxième transition [Greenblatt1996]. C'est le seul terme des MPTBp pour lequel une hystérèse en résistivité est observée. Les figures 8 et 9 mettent clairement en avant le changement de comportement résistif entre le $m=6$ et le $m=7$. Le modèle de Peierls en couplage électron-phonon faible ne peut pas expliquer la présence de cette large hystérèse. Le $m=7$ n'est donc pas caractérisé par une transition de Peierls classique. Dans cette thèse nous tenterons d'expliquer ces comportements atypiques observés pour les hauts termes.

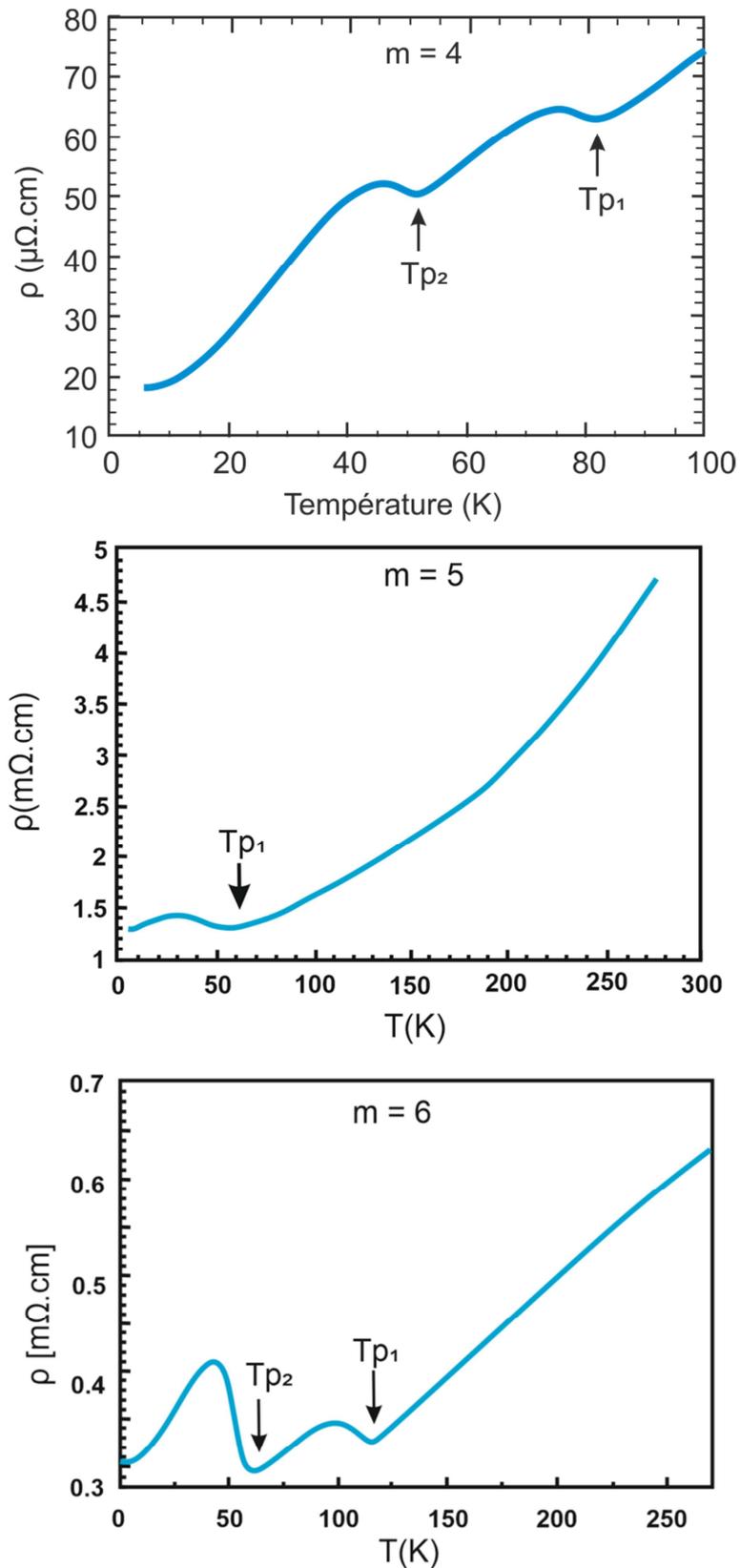


Figure 9: Résistivité électrique en fonction de la température des composés $m=4$: $\text{P}_4\text{W}_8\text{O}_{32}$ [Hess1996] ; $m=5$: $\text{P}_4\text{W}_{10}\text{O}_{38}$ [Dumas1999] et $m=6$: $\text{P}_4\text{W}_{12}\text{O}_{44}$ [Kolincio2013]. Mise en évidence de deux transitions de type Peierls aux températures T_{p1} et T_{p2} .

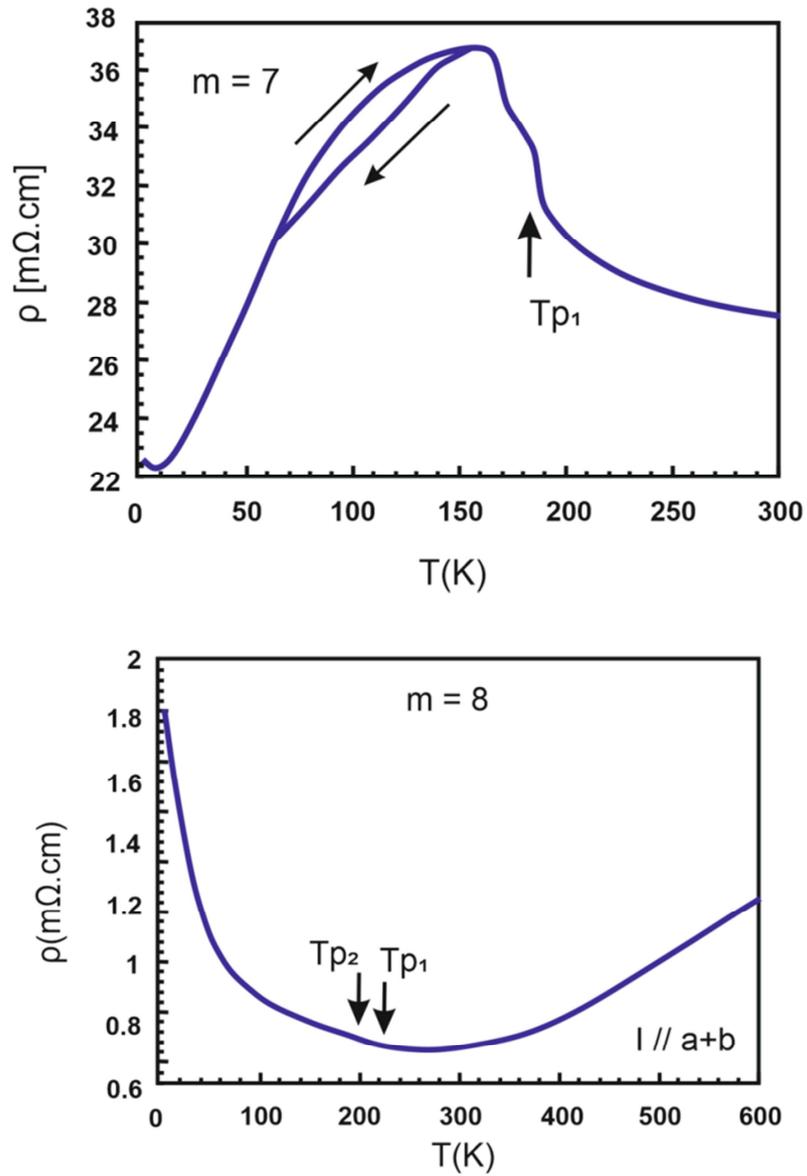


Figure 9 : Mesure de la résistivité des MPTBp $m = 7$: $P_4W_{14}O_{50}$ [Rötger1994] et $m = 8$: $P_4W_{16}O_{56}$ [Dumas2000], en fonction de la température.

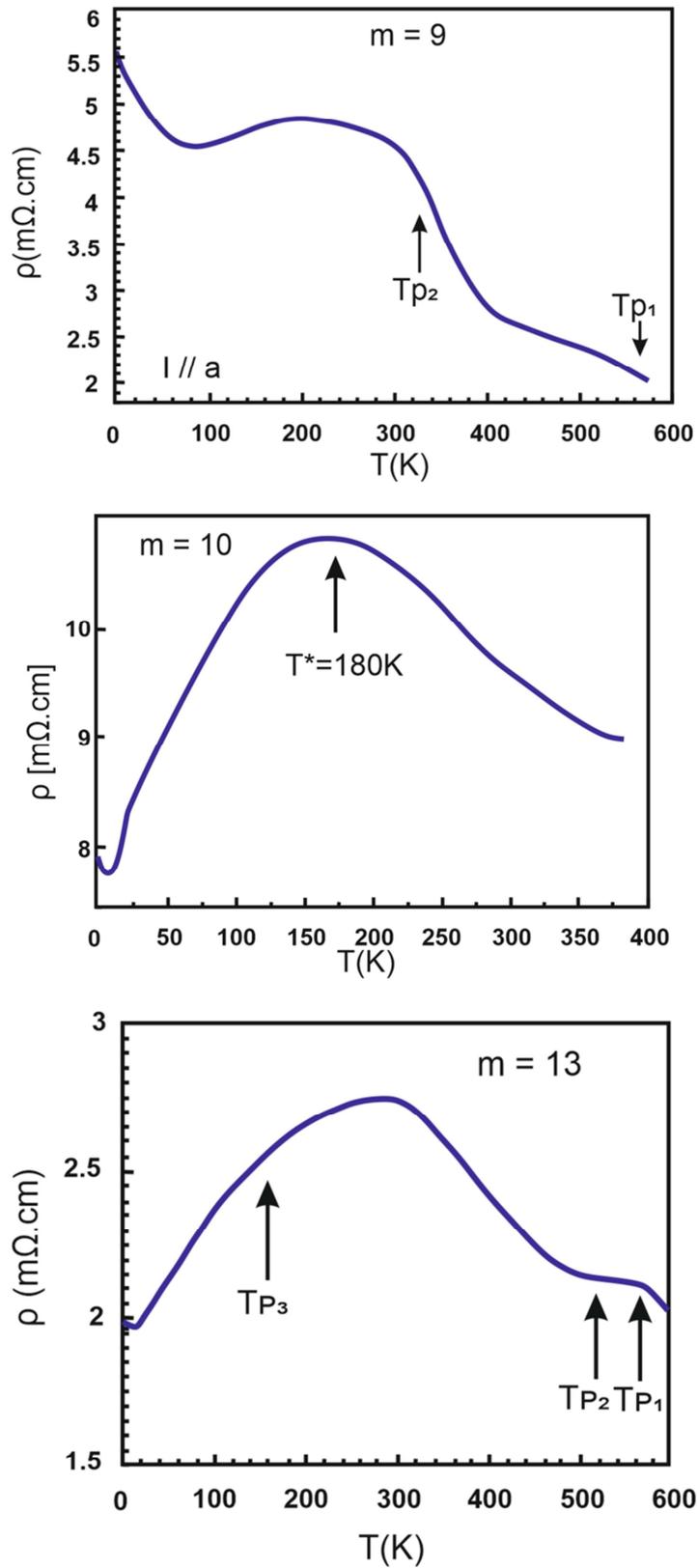


Figure 10 : Mesure de la résistivité des MPTBp $m = 9$: $P_4W_{18}O_{62}$ [Dumas2000], $m = 10$: $P_4W_{20}O_{68}$ [Kolincio2013], et $m = 13$: $P_4W_{26}O_{86}$ [Hess1997e], en fonction de la température.

Chapitre III : Etat de l'art sur les Bronzes MonoPhosphate de Tungstène

m	résistivité	Conduc-tivité	Magnéto-résistance	Susceptibilité magnétique	Pouvoir thermo-électrique	Constante Hall	R(tanθ) R(θ)	mobilité	Densité de porteurs
2	Teweldemedhin 1991 Greenblatt1996	—	—	Greenblatt 1996	—	—	—	—	—
4	Teweldemedhin 1992 Rötger1993 Lehman1993 Le Touze1995 Schlenker1995 Hess1996 Le Touze1996 Beille2001	—	Lehman1993 Rötger1993 Rötger1994 Le Touze1995 Schlenker 1995 Hess1996 Le Touze1996	Teweldemedhin 1992	Teweldemedhin 1992 Hess1996 Hess1997a	Lehman 1993 Rötger 1994 Hess 1996	—	Hess 1996	Hess1996 Schlenker 1996
5	Beierlein1999 Dumas1999	—	Beierlein1999 Dumas2002	—	Dumas1999 Beierlein1999	Beierlein 1999	Beierlein 1999 Dumas 2002	—	Beierlein 1999
4+6	Schlenker1996 Hess1997b Dumas1999 Beierlein 2000 Beille2001	—	Schlenker 1996 Hess1997b Beierlein 2000	—	Schlenker1996 Hess1997b Dumas1999 Beierlein 2000	—	Beierlein 2000	—	—
6	Wang1989 Rötger1993 Lehman1993 Le Touze1995 Greenblatt1996 Hess1996 Schlenker1996 Le Touze1996 Dumas1999 Beille2001 Kolincio2016	—	Lehman1993 Rötger1993 Rötger1994 Le Touze1995 Hess1996 Le Touze1996 Schlenker 1996 Kolincio2016	Wang1989 Greenblatt 1996	Hess1996 Schlenker1996 Hess1997a	Wang 1989 Lehman 1993 Rötger 1994 Hess1996 Schlenker 1996	Beierlein 2003	Hess 1996 Schlenker 1996	Hess1996 Schlenker 1996
7	Rötger1993 Lehman1993 Rötger1994 Schlenker1995 Greenblatt1996 Hess1997c Hess1997d Dumas1999 Hess1999 Dumas2000	Dumas 2000	Lehman1993 Rötger1993 Rötger1994 Hess1997d Hess1997c Hess1999 Dumas2000	Hess1997d Hess1997c	—	Lehman 1993 Rötger 1994	—	—	—
8	Greenblatt1996 Schlenker1996 Hess1997f Dumas1999 Dumas2000	Schlenker 1996 Dumas 2000	Schlenker 1996 Hess1997f Dumas1999 Dumas2000	—	Dumas2000	—	—	—	—
9	Hess1997f Dumas1999 Dumas2000	Hess 1997f Dumas 2000	Dumas1999 Dumas2000	—	—	—	—	—	—
10	Kolincio2013	Kolincio 2013	Kolincio2013	—	—	—	Kolincio 2013	—	—
11	—	—	—	—	—	—	—	—	—
12	—	—	—	—	—	—	—	—	—
13	Hess1997e	—	—	—	Hess1997e	Hess 1997e	—	—	—
14	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Tableau 2 présentant les mesures physiques publiées des différents termes de la famille des MPTBp.

Il faut également noter que le terme $m=7$ possède une autre particularité : il présente un état supplémentaire, supraconducteur, à très basse température [Hess1997c]. En effet, en dessous de 300mK sa résistivité s'annule comme en témoigne la figure 11. Ce terme est, pour l'instant, le seul membre de cette famille où a été observé un état supraconducteur. Ceci fait de lui un élément clé pour comprendre le lien qui existe entre les états ODC et supraconducteur.

Une autre caractéristique commune aux hauts termes, dont la résistivité a été mesurée, a été mise en évidence. A basse température il y a une augmentation de la résistivité qui peut être expliquée par un effet de localisation faible [Dumas2000 ; Kolincio2013]. Elle se manifeste dans les milieux faiblement désordonnés et de densité électronique faible. Les électrons se propagent comme une onde dans le matériau. Classiquement, ils ne suivent aucun chemin précis. Mais lorsque l'onde électronique rencontre un point de désordre, une partie de l'onde va se réfléchir en ce point. Il se peut alors que l'onde rencontre une suite de points de désordre, et les différentes ondes issues des réflexions peuvent se retrouver piégées dans un chemin fermé et interférer entre elles de manière constructive. On aura alors une localisation des électrons au sein du matériau. Le libre parcours moyen d'un électron sera alors très court. Ceci mène à une augmentation de la résistance du matériau [Dumas2000]. Cette localisation faible peut provenir de désordre de type fautes d'empilement qui ont été identifiées par microscopie électronique [Domengès1996] et qui sont de plus en plus fréquentes quand la valeur de m augmente. Foury *et al* [Foury 1993a] proposent une autre hypothèse pour cette localisation électronique. L'observation par diffraction X pour les termes $m=7, 8, 9, 10, 11$ d'un ordre élevé de réflexions satellites et donc de forts déplacements atomiques non sinusoïdaux pourrait être une empreinte structurale de cette localisation électronique.

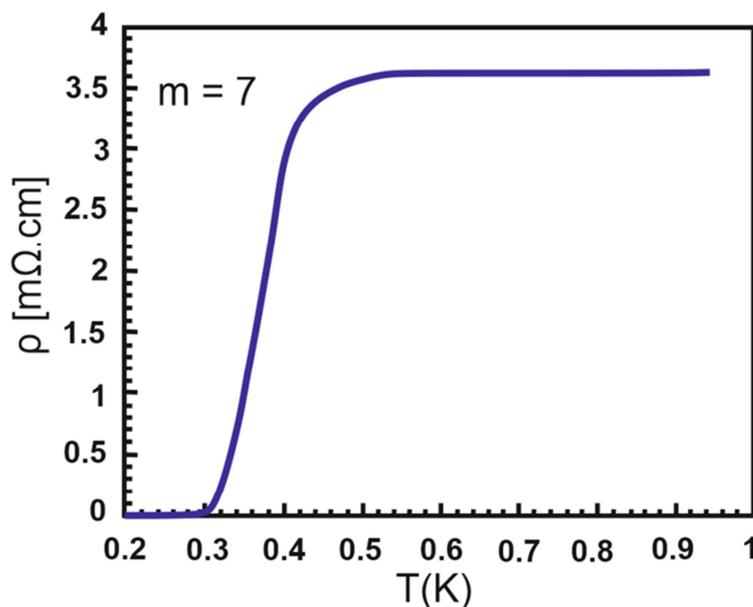


Figure 11 : Mesure de la résistivité du MPTBp $m=7$, $P_4W_{14}O_{50}$, à très basses températures [Hess1997c].

Finalement, le comportement résistif des différents termes de la famille des bronzes monophosphate de tungstène permet de conclure que les termes $m=4$; 5 et 6 présentent bien des transitions de type Peierls avec des transition métal \rightarrow métal. Le comportement des termes plus élevés, quant à lui, n'est pas explicable à l'aide de la théorie de Peierls en couplage faible élaborée pour les transitions vers des états ODC.

Toutes ces études soulignent l'importance des résultats collectés, la relativement bonne compréhension des phénomènes observés pour les bas termes mais également le travail qui reste à réaliser si l'on souhaite expliquer les comportements spécifiques des hauts termes. Les $m=7$ et $m=8$ à la frontière hauts termes/bas termes semblent très intéressants : le premier présente une transition de premier ordre et une transition à très basse température vers un état supraconducteur, le second un caractère non métallique et l'absence d'une signature claire de transition.

III. Modèles et calculs théoriques

Les bronzes bleus [Brusetti1981], les bronzes violets [Buder1982] et les bronzes monophosphate de tungstène sont des familles de matériaux très particuliers. Le phénomène à l'origine de la naissance d'un état ODC, dans ces composés, n'est pas explicable de manière classique. Whangbo et Canadell [Whangbo1991] ont alors proposé le concept de « hidden nesting » (emboîtement caché, en français) en s'appuyant sur une étude de diffusion diffuse du bronze violet AMo_6O_{17} ($A=Na$ ou K).

Les matériaux quasi 2D, comme les bronzes, présentent une surface de Fermi constituée de plusieurs poches de porteurs. Le « hidden nesting » correspond à la propriété que possèdent ces différentes poches de pouvoir s'emboîter de façon imparfaite selon un vecteur de nesting q (figure 12) et qui est responsable de l'apparition d'un état ODC.

Des calculs de bandes en liaison forte ont été effectués par Canadell et Whangbo pour les MPTBp $m=4$ et 6 [Canadell1991]. Leurs structures électroniques ont été examinées et une reconstitution de la surface de Fermi théorique des membres de cette famille a pu être déterminée ainsi que les vecteurs de nesting la caractérisant (figure 12). En 2014, des mesures ARPES (Angle-Resolved PhotoEmission Spectroscopy) ont été effectuées sur le terme $m = 6$ des MPTBp ($P_4W_{12}O_{44}$) par S. Paul *et al*, permettant l'observation de la topologie de la Surface de Fermi de ce matériau (figure 13). Les vecteurs de nesting trouvés par cette méthode sont alors en accord avec les vecteurs de modulation déterminés par diffraction des rayons X.

Cette expérience ARPES a donc permis de démontrer la validité du concept de hidden nesting pour le MPTBp $m=6$ ainsi que des calculs théoriques de Canadell et Whangbo et fait un lien direct entre théorie et expérimentation en retrouvant les vecteurs de nesting mis en évidence par DRX. Une autre preuve de ce phénomène est délivrée par une étude à 4,2K des oscillations quantiques résolues en angle. Cette étude révèle l'existence d'une poche résiduelle de trous sur la surface de Fermi dont la position et la forme sont en

accord avec les nestings imparfaits dus aux vecteurs d'onde \mathbf{q}_1 , \mathbf{q}_2 et \mathbf{q}_3 (figure 12) ; cette poche peut être observée sur la figure 13 (zone sombre) à 20K [Beierlein2003].

Ce concept de hidden nesting bien établi pour les bas termes mériterait d'être vérifié pour les hauts termes. A cette fin, des calculs de surface de Fermi et l'identification des vecteurs de nesting pourraient être intéressant à confronter avec les mesures effectuées en diffraction des rayons X. Malheureusement, la taille des mailles cristallines des hauts termes reste un frein à ces modélisations.

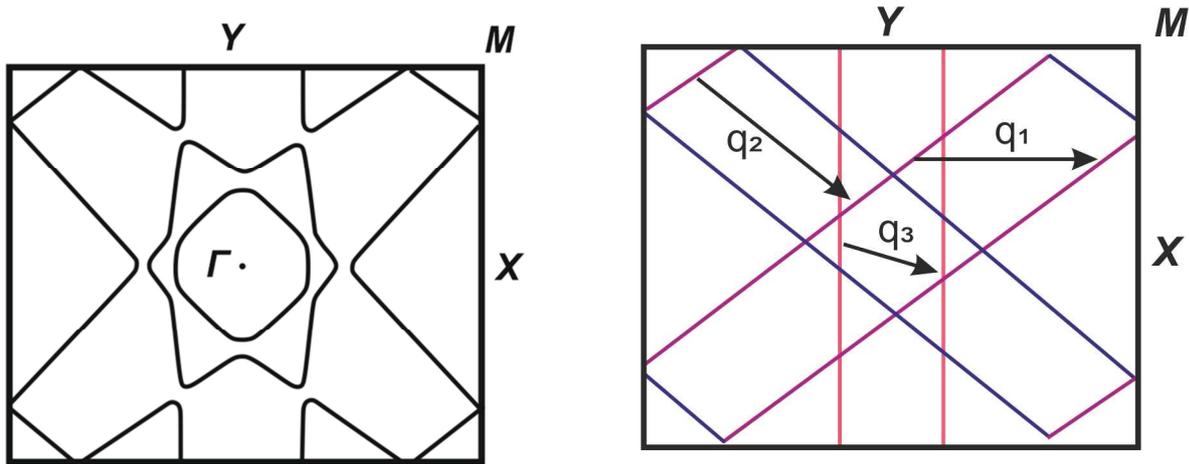


Figure 12 : Représentation de la Surface de Fermi combinée pour le terme $m = 6$, $P_4W_{12}O_{44}$, et de sa décomposition en trois jeux de Surface de Fermi 1D différemment orientées. L'emboîtement est alors réalisé par les vecteurs de nesting \mathbf{q}_1 , \mathbf{q}_2 et \mathbf{q}_3 .

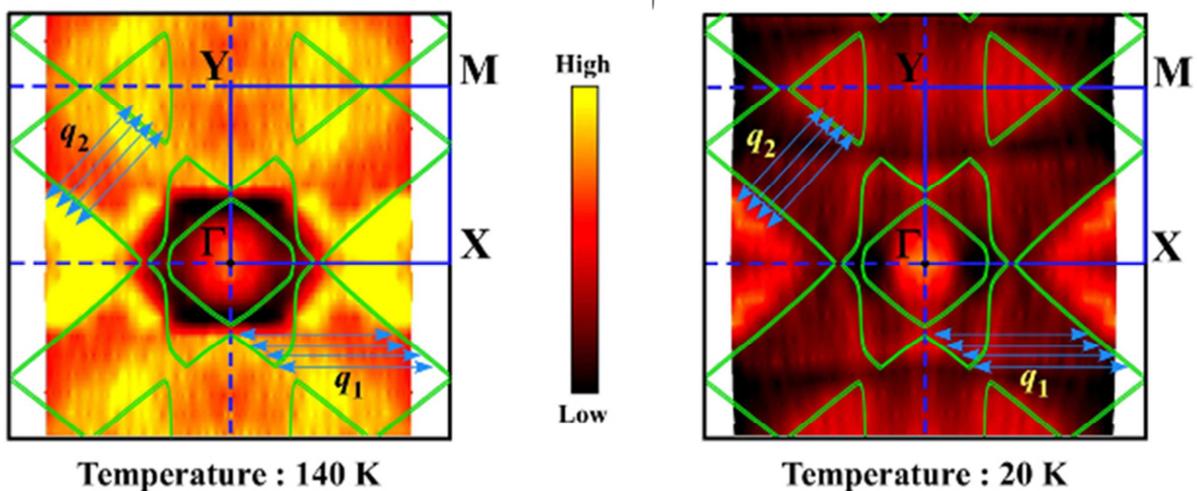


Figure 13 : Intensité spectrale ARPES à l'énergie de Fermi du composé $P_4W_{12}O_{44}$ à 140K et 20K, c'est-à-dire au-dessus et en dessous des températures de transition T_{c1} et T_{c2} correspondant respectivement aux vecteurs de nesting \mathbf{q}_1 et \mathbf{q}_2 déterminés par diffraction des rayons X (tableau 1). L'emboîtement partiel de portions plates de la Surface de Fermi par \mathbf{q}_1 et \mathbf{q}_2 est mis en évidence. [Paul2014][Paul2016]

IV. Conclusions

La famille des Bronzes MonoPhosphate de Tungstène à tunnels pentagonaux, connue depuis une quarantaine d'années, est donc une famille modèle pour l'étude des Ondes de Densité de Charges par la possibilité qu'elle offre de jouer sur deux paramètres clés pour la compréhension de ce phénomène. Le contrôle de la densité électronique et de la dimensionnalité du système peut se faire via la modification de la valeur du paramètre m .

Les MPTBp ont été l'objet de multiples publications que ce soit à propos de leur structure, leurs propriétés physiques ou de calculs de leur structure électronique. Ces travaux nous procurent un paysage, une vue d'ensemble, des MPTBp et de leurs propriétés. Ils permettent également d'identifier les zones d'ombres qui subsistent quant à la compréhension des transitions de ces matériaux vers des états électroniques complexes. Ainsi, force est de constater qu'une signature très différente du point de vue des propriétés physiques mais également de la structure est mise en évidence entre les hauts termes et les bas termes. Les deux études structurales réalisées dans l'état ODC nous présentent des caractéristiques très différentes ; des analyses complémentaires devront être réalisées avant de pouvoir étendre tant les modèles structuraux de Lüdecke *et al* [Lüdecke2001] et Roussel *et al* [Roussel2000a] que la nature des transitions observées ou le comportement physique à, respectivement, tous les bas termes et tous les hauts termes.

Sous-jacent à cette idée de distinction entre hauts et bas termes est la notion de « frontière » entre ces termes. La littérature semble nous orienter sur les $m=7$ et $m=8$ qui présentent des comportements résistifs très particuliers et en diffraction l'observation de satellites d'ordre très élevés. Une étude ciblée de cette région paraît indispensable.

Toutefois, les MPTBp forment une très grande famille de composés et vouloir aborder l'ensemble des termes pour m variant de 2 à 14 dans le cadre de cette thèse serait présomptueux. Dès lors nous aurions pu décider de n'étudier qu'un intervalle de valeur de m , $m < 7$, $7 \leq m \leq 10$ ou $11 \leq m \leq 14$ par exemple. Mais dans ce cas nous nous serions privé d'une vue d'ensemble de la famille et de la possibilité de comparer hauts et bas termes. Nous avons donc fait un autre choix guidé principalement par des considérations cristallographiques visant à simplifier la problématique. Comme nous l'avons indiqué plus haut, les termes avec une valeur de m pair sont orthorhombiques et les termes avec m impair sont monocliniques ; la distorsion monoclinique est faible ($\beta-90 \leq 1^\circ$) et la conséquence en est la présence systématique de macles pour les termes impairs et ce, dès l'état fondamental. L'étude structurale du $m=10$ [Roussel2000a] nous alertant sur les potentiels abaissements de symétrie et les macles résultantes dans les états dits ODC, au moins dans les hauts termes, il nous a donc paru sage de ne nous consacrer qu'à l'étude des termes m pairs. Nous avons donc commencé cette thèse avec l'ambition de nous « attaquer » aux termes $m=6, 8, 10$ (dont la structure de l'état fondamental et les propriétés sont inconnues), 12 et 14 ; les termes $m=4$ (qui a fait l'objet d'études très exhaustives) et $m=2$ (dont les études expérimentales préliminaires publiées n'ont pas révélées de transitions de type ODC ou autre) n'ont pas été retenus.

Chapitre IV : Etude des bas termes des MPTBp.

Les propriétés physiques des « bas termes » ont été très largement étudiées et un rapport assez exhaustif en a été donné dans le chapitre III « Etat de l'art sur les Bronzes MonoPhosphate de Tungstène ». Ces études, ainsi que les suivis des diagrammes de diffraction en température concluent à l'existence de transitions vers des états à onde densité de charges. Si les structures dans l'état fondamental de ces matériaux sont connues depuis bien longtemps, une seule étude dans l'état ODC, celle du $m=4$, $P_4W_8O_{32}$, a été réalisée par Lüdecke *et al.* Avant de généraliser aux « bas termes » les caractéristiques mises en évidence dans cette étude nous nous proposons d'étudier de façon précise la structure dans l'état ODC d'un autre « bas terme ». Puisque dans cette thèse nous avons décidé de nous limiter aux termes m pairs, nous nous intéresserons à la structure ODC du terme $m=6$, $P_4W_{12}O_{44}$. Avant d'exposer les résultats que nous avons obtenus, je vais vous proposer un bref état de l'art de ce composé.

En fin de chapitre nous présenterons un bonus dont nous devons l'étude à l'application directe du principe de sérendipité ...

I. Etat de l'art pour le composé $m = 6$.

Ce terme de la famille des Bronzes MonoPhosphate de Tungstène a fait l'objet de nombreuses études structurales et physiques, comme nous pouvons le voir dans les tableaux 1 et 2 du chapitre III « Etat de l'art sur les Bronzes MonoPhosphate de Tungstène ».

1. Suivi DRX en température :

La détermination précise des températures de transition peut être faite via un suivi de diffraction des rayons X (DRX) en température. Deux images de DRX prises à 200K et 20K par Foury *et al*, pour le $m=6$, vous sont présentées figure 1 [Foury1993a]. Sur l'image (a), c'est-à-dire à 200K, une forte diffusion diffuse pré-transitionnelle est observée. Lorsque la température est abaissée, cette diffusion diffuse se condense et donne naissance à des réflexions ponctuelles (réflexions satellites), certaines ont été fléchées sur la figure 1 (b). La température de transition est alors la température à laquelle apparaissent ces réflexions satellites sur les diagrammes de DRX.

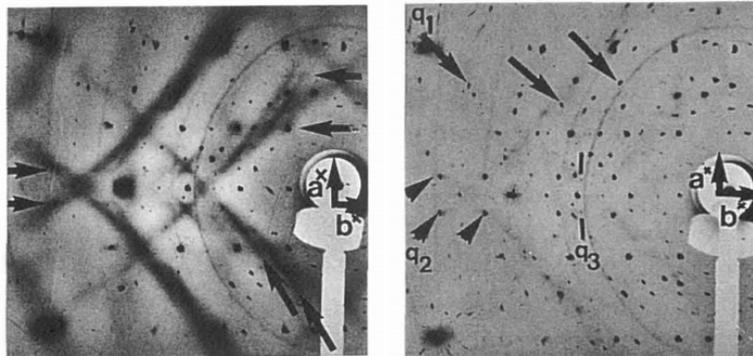


Figure 1 : Images de DRX prises à 200K (a) et 20K (b) pour le terme $m=6$. [Foury1993a]

Pour le $P_4W_{12}O_{44}$ ($m=6$), trois transitions successives sont observées à 124K, 60K et 30K. Tout comme pour le $m=4$, à chaque transition un jeu de réflexions satellites additionnelles apparaît sur le diagramme de diffraction. Ainsi, les réflexions satellites apparaissant à 124K sont indexées par le vecteur $\mathbf{q}_1=0,385(5)\mathbf{a}^*$ et celles naissant à 60K par $\mathbf{q}_2=0,310(5)\mathbf{a}^*+0,295(5)\mathbf{b}^*$. La troisième transition observée à environ 30K est caractérisée par des réflexions satellites de très faible intensité indexées par le vecteur d'onde $\mathbf{q}_3=0,29(2)\mathbf{a}^*+0,11(2)\mathbf{b}^*$. A 30K, le réseau réciproque du terme $m=6$ requiert donc pour son indexation les vecteurs \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* , \mathbf{c}^* , \mathbf{q}_1 , \mathbf{q}_2 et \mathbf{q}_3 ; les trois vecteurs de modulation ayant des composantes irrationnelles, les modulations structurales associées sont incommensurables. Pour chacune de ces ondes de modulation, seul un ordre de réflexions satellites est observé. Ceci témoigne de la nature sinusoïdale de la modulation associée à chacune des ODC du matériau.

2. Structure cristalline dans l'état fondamental :

Dans ce chapitre nous souhaitons mettre en évidence les caractéristiques structurales liées à l'installation de l'ODC au sein des bas termes, il est donc important de connaître les caractéristiques structurales des matériaux à l'état normal, c'est-à-dire sans modulation. Les paramètres de maille du terme $m=6$ à l'état normal ont été déterminés par diffraction électronique par Domengès *et al* : $a=5,296(2)\text{\AA}$, $b=6,567(3)\text{\AA}$ et $c=23,575(8)\text{\AA}$ avec $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ [Domengès1984]. Sa structure cristalline à l'état normal fut ensuite résolue par Labbé *et al* [Labbé1986] dans le groupe d'espace $P2_12_12_1$. Une représentation de cette structure vous est présentée figure 2. On retrouve le principe de construction des MPTBp à partir de couches de type ReO_3 connectées entre elles par des tétraèdres de PO_4 . A la jonction entre ces couches et les tétraèdres de PO_4 , représentés en vert, sont formés des tunnels pentagonaux, vides, dans la direction $[100]$. Les chaînes les plus longues de la couche de $(\text{WO}_3)_m$ sont constituées de six octaèdres de WO_6 .

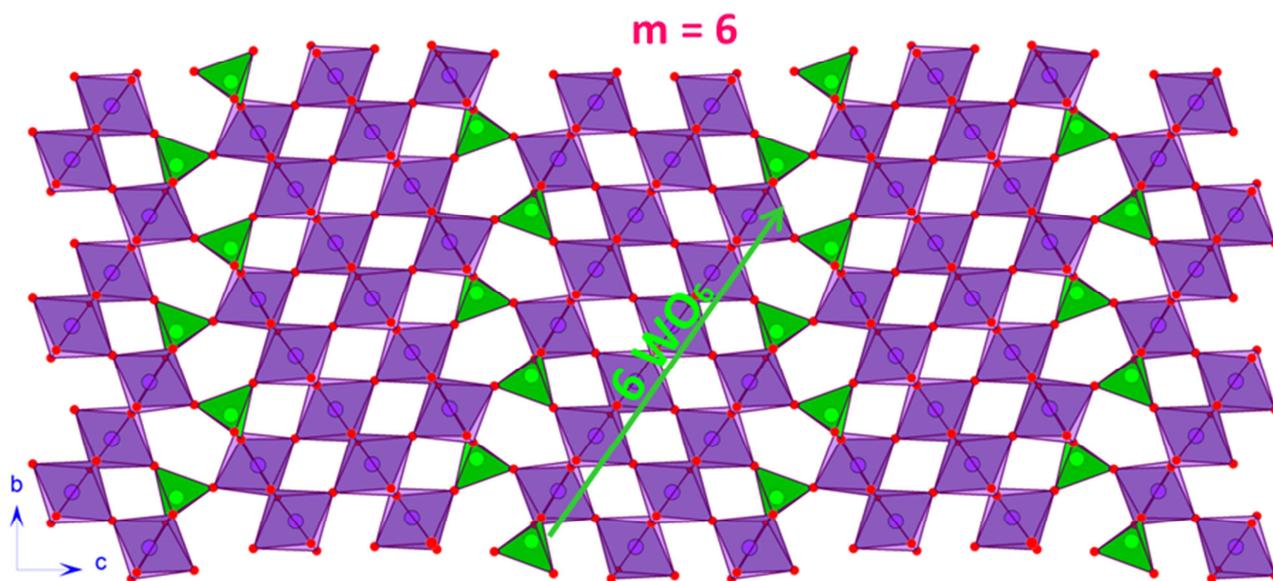


Figure 2 : Projection selon a de la structure du $m=6$. Les octaèdres WO_6 sont dessinés en violet et les tétraèdres PO_4 en vert. Nous essayerons de conserver cette convention dans la suite du manuscrit.

3. Mesures physiques :

Le $m=6$ a été le premier MPTBp dont la résistivité a été mesurée. Celle-ci a été reportée par Wang *et al.* en 1989 [Wang1989]. La figure 3 représente l'évolution de la résistivité du $m=6$ remesurée par Kolincio *et al.* [Kolincio2016]. A haute température, le matériau présente un comportement métallique. A environ 120K et 60K deux anomalies, caractérisées par une augmentation de la valeur de la résistivité du matériau, sont clairement visibles. Ces deux anomalies

sont directement suivies par un retour à l'état métallique du matériau. Deux transitions ont donc pu être mises en évidence pour le $m=6$. Cependant, lors du suivi DRX en température trois transitions ont été reportées par Foury *et al* [Foury1993b]. Etonnamment, la dernière transition n'est pas observée en résistivité mais celle-ci peut être révélée par des mesures d'effet Hall et de pouvoir thermo-électrique où une anomalie est observée à environ 30K, comme le montre l'étude de Hess *et al* [Hess1996].

Le $m=6$ a également été sujets à des mesures de magnéto-transport dont les premières ont été réalisées par Rötger *et al* [Rötger1993/1994]. La figure 3 présente les mesures faites par Kolincio *et al* pour le $m=6$ jusqu'à 14 Teslas [Kolincio2016]. De fortes magnéto-résistances sont observées pour des températures inférieures à la deuxième température de transition et ce pour chaque terme. Celle-ci est supérieure à 40% à basse température sous 14T pour le $m=6$ témoigne d'une reconstruction de la surface de Fermi lors de l'application d'un champ magnétique et donc d'une modification de la structure de bandes du matériau. Il est également remarqué que cette magnéto-résistance est beaucoup plus faible quand le champ magnétique appliqué est perpendiculaire à l'axe c du cristal que pour un champ magnétique parallèle à c [Rötger1993/1994].

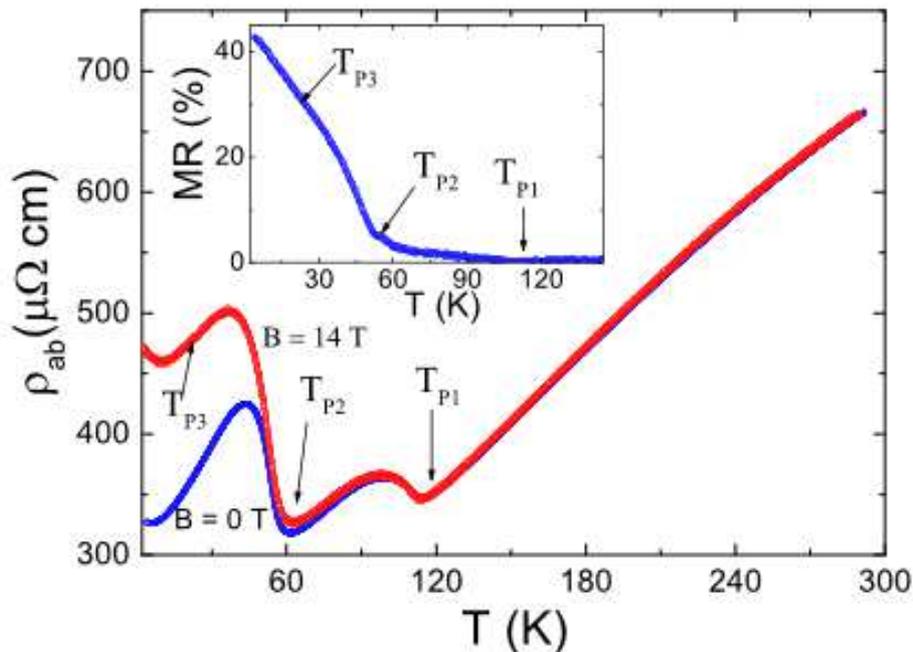


Figure 3: Résistivité électrique en fonction de la température du composé $m=6$: $P_4W_{12}O_{44}$ [Kolincio2016], mesurée sous champ magnétique appliqué perpendiculairement au plan (ab) (courbe rouge) et sans champ magnétique (courbe bleue). Mise en évidence de deux transitions de type Peierls aux températures T_{P1} et T_{P2} . Dans l'encart est représentée la valeur de la magnéto-résistance en fonction de la température mesurée sous 14 Teslas.

La magnéto-résistance du $m=6$ est donc fortement anisotrope (le même type de comportement est observé pour le $m=4$). Cette large magnéto-résistance témoigne de la présence, après la deuxième transition, de petites poches résiduelles d'électrons et de trous de large mobilité. Cette

forte magnéto résistance est une preuve indirecte de la mise en place d'une ODC dans le composé. L'anisotropie observée de celle-ci prouve que ces poches sont quasi-cylindriques, ce qui est attendu dans le cas de composés quasi-2D. Une dépendance en B^2 de la magnéto-résistance est également remarquée pour des champs magnétiques faibles et aucune saturation à hautes valeurs de champ magnétique n'est observée. Le membre $m=6$ de la famille des MPTBp est donc un métal compensé, c'est-à-dire présentant une même concentration de trous que d'électrons.

Notons que si deux transitions vers des états ODC ont été mises en évidence pour le $m=4$, le $m=6$ possède une transition ODC supplémentaire ; la destruction de la surface de Fermi causée par ces transitions semble donc plus complète pour le $m=6$ [Hess1996]. Il est alors envisagé que plus l'épaisseur de la couche augmente (donc plus la valeur de m augmente), plus les couplages transverses seraient affaiblis et moins la surface de Fermi serait ondulée, ce qui améliorerait considérablement les propriétés d'emboîtement (nesting). Ceci expliquerait également que les températures de transition soient plus élevées pour le $m=6$ que pour le $m=4$.

II. Détermination structurale des états ODC pour le composé $m = 6$:

1. Diffraction des rayons X en température :

Nous venons de voir que dans l'état fondamental le membre $m=6$ de la famille des MPTBp présente une symétrie orthorhombique, de groupe d'espace $P2_12_12_1$, et est caractérisé par les paramètres de maille suivants : $a=5,29\text{Å}$, $b=6,57\text{Å}$ et $c=23,55\text{Å}$ [Labbé1986] ; la figure 4 présente le plan de diffraction $(h0\ell)^*$ de l'état fondamental. Comme rappelé dans le chapitre III, Etat de l'art sur les Bronzes Mono Phosphate de Tungstène, ce composé présente trois transitions successives vers des états ODC ; ces transitions ont été observées à $T_{C1}=120\text{K}$, $T_{C2}=62\text{K}$ et $T_{C3}=30\text{K}$. A chaque ODC est associée une distorsion de réseau induisant l'apparition d'une modulation incommensurable dont les vecteurs d'onde furent déterminés par Foury *et al* [Foury1991, Foury1993a/b/c]. De façon équivalente à ce qui a été rapporté dans le cas du terme $m=4$, les réflexions satellites liées à l'état ODC dans $P_4W_{12}O_{44}$ sont de très faible intensité et toutes nos tentatives d'observation des réflexions associées au premier état ODC en utilisant le diffractomètre du laboratoire se soldèrent par un échec. Nous avons donc dû recourir au rayonnement synchrotron afin d'observer les réflexions satellites.

Nous avons eu la chance d'obtenir du temps de mesure sur la ligne CRISTAL du synchrotron SOLEIL après le dépôt d'une proposition d'expérience. Afin de limiter l'absorption nous avons choisi une longueur d'onde assez courte : $0,50720\text{Å}$. Cette ligne est équipée d'un détecteur CCD, Xcalibur Atlas dont la dynamique ne permet pas l'enregistrement simultané des réflexions les plus intenses et des réflexions satellites. La collecte des données a donc nécessité l'utilisation d'une série de filtres atténuateurs afin d'obtenir un jeu de données correct. Une fois la stratégie définie, la mesure a été réalisée sans filtre (ATT0), avec un filtre ayant approximativement un facteur d'atténuation de 10

(ATT10) et avec un filtre ayant approximativement un facteur d'atténuation de 100 (ATT100). Les expériences ont été faites à 200K, 140K, 100K et 45K. L'enregistrement du cristal dans le 3^{ème} état ODC, en dessous de 30K, n'a pu malheureusement être mené à bien, la soufflette à hélium ayant atteint pendant cette expérience sa limite basse à 36K.

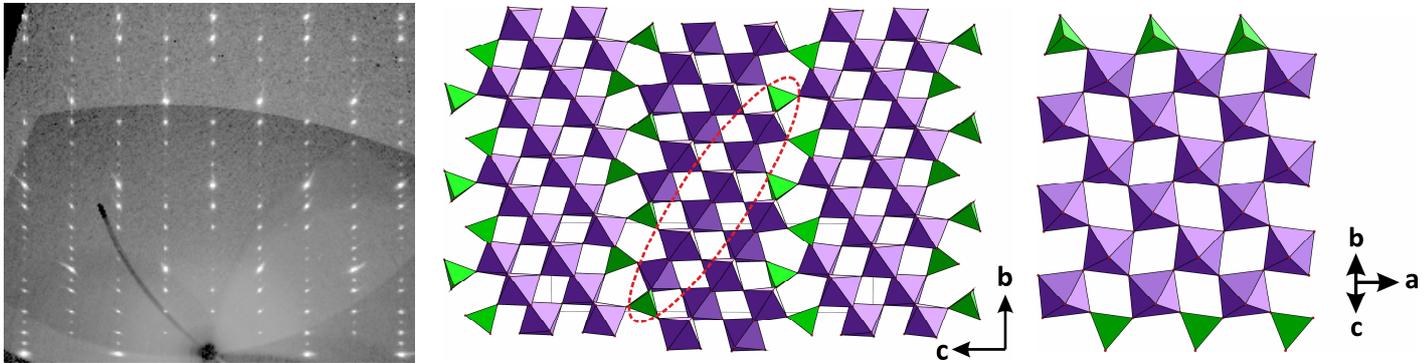


Figure 4 : Plan de diffraction $(h0\ell)^*$ observé à température ambiante pour le terme $m=6$ des MPTBp, projection selon a de la structure dans l'état fondamental et vue de la tranche correspondant à l'ellipse en pointillés rouges.

L'ensemble des données mesurées ont été traitées à l'aide du logiciel CrysAlisPro développé par M. Meyer [Agilent2014]. Les reconstructions de plans de diffraction orientés nous renseignent sur les deux transitions ODC que nous avons pu suivre ; elles ont été calculées à partir des images expérimentales prises sans filtre.

A 200K, le diagramme de diffraction du $m=6$ est le même qu'à température ambiante : seules les réflexions principales correspondant à la maille citée plus haut sont présentes. Toutefois, dès 140K nous avons mis en évidence sur le plan $(h0\ell)^*$ des segments de diffusion diffuse entre deux rangées $[00\ell]^*$ (voir figure 5-a). A 100K, soit 20 degrés en dessous de la température reportée pour la transition, des réflexions de très très faible intensité apparaissent ; leur indexation nécessite l'introduction du vecteur de modulation $\mathbf{q}_a=0,382(3) \mathbf{a}^*$. Cette position correspond à celle précédemment déterminée par Foury *et al* [Foury1991, Foury1993a/b/c]. A 72K, l'intensité de ces réflexions satellites, dont la position reste inchangée, croît nettement (voir figure 5-a). Enfin, à 45K, on note l'apparition d'un jeu de réflexions additionnel visible sur le plan $(hk0)^*$ (voir figure 5-b). Ces nouveaux satellites sont schématisés en vert sur le dessin de la figure 5-b. Leur position est également en accord avec le vecteur d'onde reporté dans la littérature, *i.e.* $\mathbf{q}_{ab}=0,31\mathbf{a}^*+0,29\mathbf{b}^*$; leur intensité est bien plus faible que celle des satellites indexés à l'aide de \mathbf{q}_a . Signalons à présent que sur le plan $(hk0)^*$ nous observons des pics, schématisés par des ellipses violettes sur la figure 5-b. Ces pics sont en réalité des segments de diffusion courant selon \mathbf{c}^* qui sont intersectés par le plan $(hk0)^*$. Si les segments en position $(\frac{1}{2}; 0; \ell)$ sont ceux observés dès 140K, la position d'un second jeu en $(\sim 0,3; \sim 0,1; \ell)$ est en accord avec la position attendue pour les satellites dus à la troisième transition à $T_{c3} = 30K$; cette intensité diffuse à 45K pourrait présenter un caractère pré-transitionnelle et se condenser à 30K.

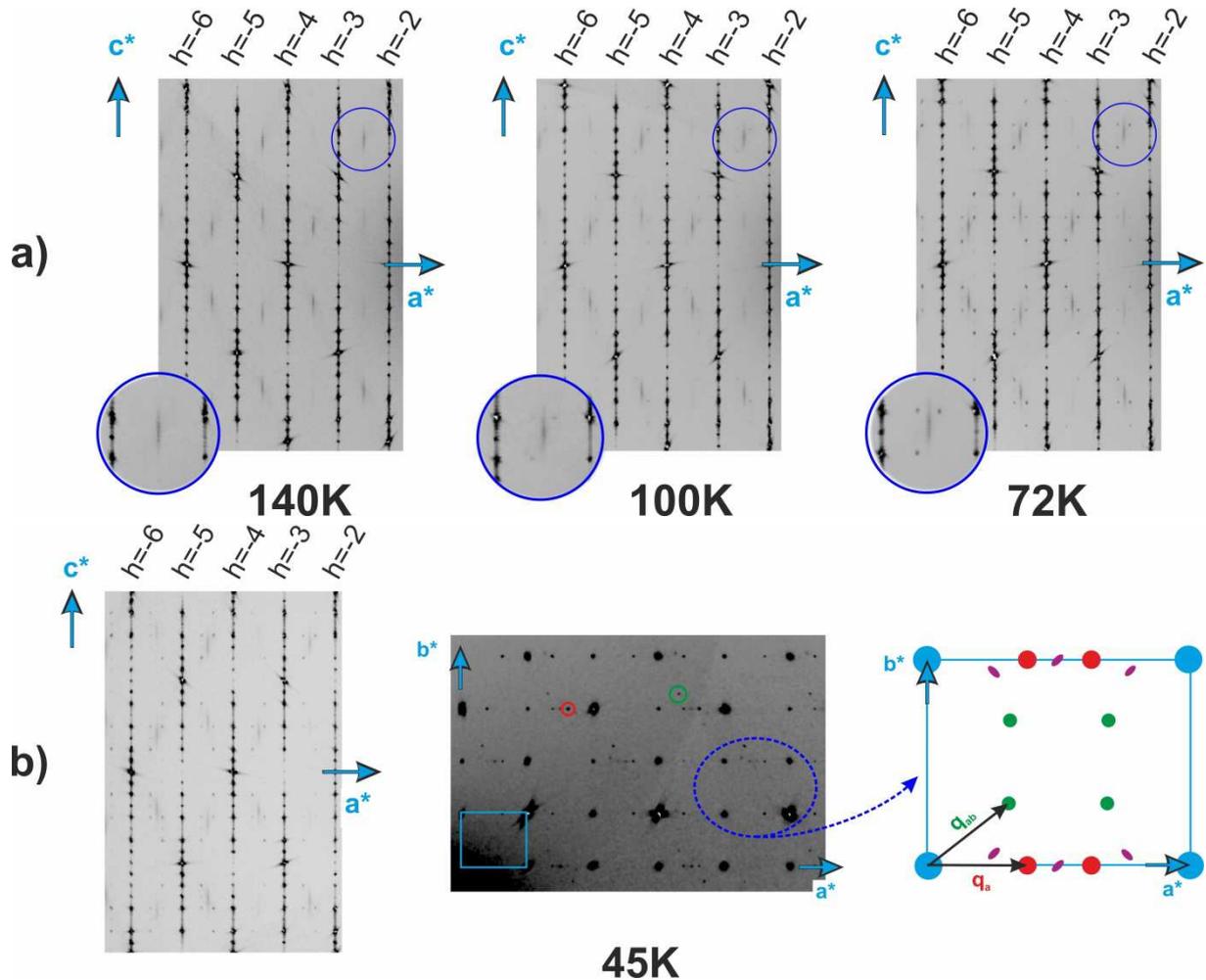


Figure 5 : Plans de diffraction orientés reconstruits à partir des images expérimentales. a) plan $(h0\ell)^*$ à 140K, 100K, 72K : un agrandissement autour de la position d'un segment diffus est proposé. b) à 45K, plan $(h0\ell)^*$ et plan $(hk0)^*$. Le schéma de droite permet d'appréhender les phénomènes de diffraction présents sur le plan $(hk0)^*$: Les réflexions principales sont en bleu, les satellites en rouge s'indexent à l'aide du vecteur de modulation $\mathbf{q}_a=0,382\mathbf{a}^*$, les satellites en vert grâce à $\mathbf{q}_{ab}=0,31\mathbf{a}^*+0,29\mathbf{b}^*$. Les ellipses en violet, quant à elles, représentent les diffusions résiduelles.

Ces premières observations réalisées, nous avons, toujours à l'aide de CrysAlisPro, extrait des images expérimentales collectées à 72K et 45K la position de l'ensemble des signaux de diffraction en appliquant un seuil en intensité suffisamment bas pour récupérer même les intensités les plus faibles. Les fichiers contenant ces positions peuvent alors être lus à l'aide du logiciel Jana2006 [Petricek2014] dans le but de réaliser une indexation précise de ces informations à l'aide d'un sous-programme du logiciel. Pour chacune des températures une maille cristalline a été déterminée et affinée. L'ensemble des signaux de diffraction a alors été projeté dans la maille origine ; cette procédure permet de mettre en évidence plus facilement des mises en ordre complexes. Pour une structure classique on s'attend à ce que l'ensemble des signaux se retrouvent autour des sommets de la maille. Dans notre cas, à 72K, on observe des nuages de points pour $\mathbf{q}_a \approx 0,38 \mathbf{a}^*$ (voir figure 6-a). A 45K (voir figure 6-b) des nuages de points sont condensés autour de $\mathbf{q}_{ab} \approx 0,31\mathbf{a}^*+0,29\mathbf{b}^*$. Les

diffusions diffuses déjà reportées sur la figure 5 sont maintenant clairement visibles. Les différents paramètres de maille ont été affinés dans Jana2006 :

A 72K, pour 21818 points indexés dont 10757 correspondant à des satellites:

$$a = 5,2289 (1) \text{ \AA}, b = 6,4879 (2) \text{ \AA}, c = 23,3049(4) \text{ \AA},$$

$$\alpha = 90,016 (2)^\circ, \beta = 90,005 (1)^\circ, \gamma = 90,008(2)^\circ$$

$$\mathbf{q}_a = 0,3835 (1) \mathbf{a}^* - 0,0001 (2) \mathbf{b}^* - 0,0003(6) \mathbf{c}^*$$

A 45K, pour 38682 points indexés dont 14051 correspondant à des satellites :

$$a = 5,2404 (1) \text{ \AA}, b = 6,5041 (1) \text{ \AA}, c = 23,3543(4) \text{ \AA},$$

$$\alpha = 89,990 (1)^\circ, \beta = 90,006 (1)^\circ, \gamma = 89,994(1)^\circ$$

$$\mathbf{q}_a = 0,3825 (1) \mathbf{a}^* - 0,0001 (1) \mathbf{b}^* - 0,0004(6) \mathbf{c}^*$$

$$\mathbf{q}_{ab} = 0,3086 (3) \mathbf{a}^* + 0,2908 (3) \mathbf{b}^* + 0,0006 (15) \mathbf{c}^*$$

La position de la ligne de diffusion dans le plan (a,b) est affinée : $0,2594 (9)\mathbf{a}^* + 0,0607 (7)\mathbf{b}^*$.

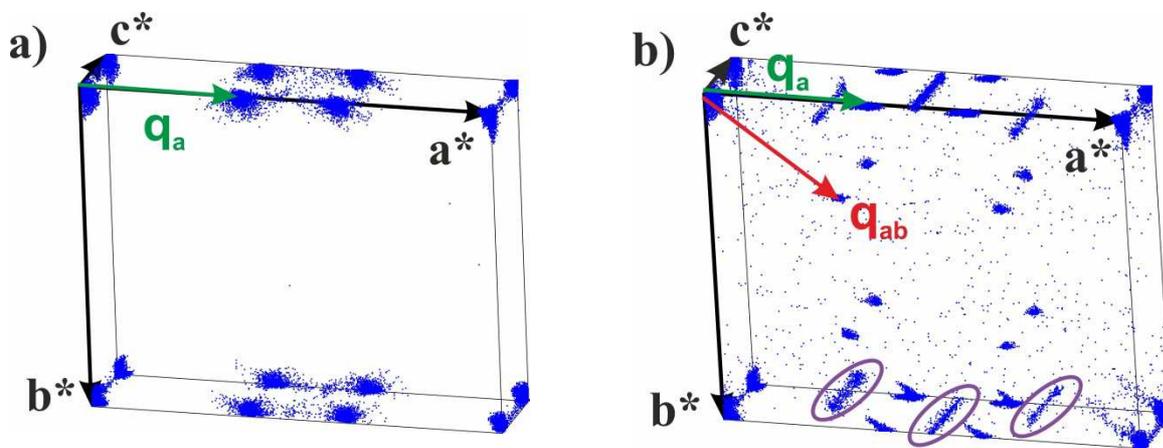


Figure 6 : Projection dans la maille origine, à partir de la procédure d'indexation incluse dans Jana2006 [Petricek2014], de l'ensemble des signaux de diffraction récupérés sur les images expérimentales mesurées à 72K (a) et 45K (b). Les vecteurs de modulation sont reportés et à 45K, des ellipses signalent la position de lignes de diffusion.

2. Analyse du problème :

Essayons à présent d'analyser plus précisément les diagrammes de diffraction pour le m=6 à 72K et 45K, c'est-à-dire en dessous de T_{C1} et T_{C2} . Le critère d'intensité des satellites nous a conduits à considérer le jeu de données à 72K plutôt qu'à 45K pour analyser le premier état ODC. Cette analyse sera faite en nous aidant des travaux de Foury *et al* [Foury1993a/b/c] sur les termes m=4 et m=6 mais également sur l'étude de la structure du m=4 à 20K réalisée par Lüdecke *et al* [Lüdecke2001]. Cette analyse comparée avec le terme m=4 se justifie par l'existence d'une coïncidence métrique troublante entre vecteurs de modulation observés pour ces deux membres. Le tableau 1 reporte les caractéristiques des transitions observées pour les termes m=4 et m=6 par Foury *et al*.

$P_4W_8O_{32}$, m=4	$T_{C1} = 80K$	$\mathbf{q}_{ab} = 0,33 \mathbf{a}^* + 0,295 \mathbf{b}^*$
	$T_{C2} = 52K$	$\mathbf{q}_a = 0,34 \mathbf{a}^*$
$P_4W_{12}O_{44}$, m=6	$T_{C1} = 120K$	$\mathbf{q}_a = 0,385 \mathbf{a}^*$
	$T_{C2} = 62K$	$\mathbf{q}_{ab} = 0,31 \mathbf{a}^* + 0,295 \mathbf{b}^*$

Tableau 1 : Principales caractéristiques des transitions observées pour les termes m=4 et m=6

La structure du terme m=4 a été étudiée dans l'état ODC par Lüdecke *et al* sur la ligne D3 sur le synchrotron Desy (Hambourg, Allemagne). Une collecte a été réalisée à 20K en utilisant un cryostat à hélium avec des rayons X de longueur d'onde 0,5608 Å. Le diffractomètre à 4 cercles Huber était équipé d'un détecteur ponctuel. Les données collectées sont représentatives du composé en dessous de $T_{C2}=52K$ et donc les réflexions correspondant aux vecteurs \mathbf{q}_{ab} et \mathbf{q}_a sont observées (voir Figure 7) : on a à faire à une structure modulée incommensurable à (3+2)D. Les auteurs de ce travail ont choisi d'interpréter le réseau réciproque observé à l'aide d'une symétrie orthorhombique et des vecteurs de modulation \mathbf{q}_{ab} et \mathbf{q}'_{ab} , image de \mathbf{q}_{ab} par le miroir perpendiculaire à \mathbf{a} . En effet, on a la coïncidence métrique $\mathbf{q}_{ab} - \mathbf{q}'_{ab} = -\mathbf{q}_a$ qui permet cette interprétation. On considère donc ici que les satellites correspondant à \mathbf{q}_a sont des réflexions satellites d'ordre 2 et sont donc de plus faible intensité. Pour Lüdecke *et al*, la seconde transition ODC à 52K correspond au développement d'harmoniques d'ordre plus élevé $\mathbf{q}_{ab} - \mathbf{q}'_{ab}$; cette interprétation s'oppose à la vision développée par J-P Pouget et P. Foury de « Hidden Nesting » au niveau de la SF ainsi qu'à l'observation des transitions très marquées sur les courbes de résistivité en fonction de la température (voir chapitre III figure 9). Lors de leur collecte à 20K, Lüdecke *et al* ont observé avec $l \geq 3\sigma(l)$ 1549 réflexions principales, 3227 réflexions associées à \mathbf{q}_{ab} et \mathbf{q}'_{ab} et 194 réflexions associées à $\mathbf{q}_{ab} - \mathbf{q}'_{ab}$ (associées à \mathbf{q}_a). Les transitions peuvent donc se résumer ainsi en terme de symétrie :

$$P2_12_12_1 \xrightarrow{T_{C1}, T_{C2}} P2_12_12_1 (\sigma_1 \sigma_2 0) 000 (-\sigma_1 \sigma_2 0) 000$$

Le terme m=6 présente à 45K un diagramme de diffraction avec des caractéristiques très proches de celles observées à 20K par Lüdecke *et al* [Lüdecke2001], tout du moins en terme de

position de réflexions (voir figure 7). On retrouve, en effet, la même coïncidence métrique $\mathbf{q}_{ab} - \mathbf{q}'_{ab} = -\mathbf{q}_a$ avec \mathbf{q}'_{ab} , image de \mathbf{q}_{ab} par un miroir perpendiculaire à \mathbf{a} (figure 7). Toutefois des différences apparaissent si l'on s'intéresse à l'intensité : dans notre cas les réflexions les plus intenses sont les réflexions associées à \mathbf{q}_a et non à \mathbf{q}_{ab} . Qui plus est, nous avons fait des mesures entre T_{C1} et T_{C2} et seules les réflexions relatives à \mathbf{q}_a sont observées (Figure 7). Dès lors, il devient difficile d'imaginer en dessous de T_{C1} l'apparition des seules réflexions du second ordre, puis à T_{C2} de voir « pousser » les réflexions de premier ordre. Nous avons donc choisi une description un peu différente en considérant en dessous de T_{C1} une transition vers un état ODC de symétrie orthorhombique caractérisé par le vecteur de modulation \mathbf{q}_a . En dessous de T_{C2} , une nouvelle ODC se met en place caractérisée par le vecteur \mathbf{q}_{ab} ; un abaissement vers la symétrie monoclinique est à envisager pour garder une cohérence dans notre analyse. On aurait donc le schéma suivant pour nos transitions en termes de symétrie :

$$P2_12_12_1 \xrightarrow{T_{C1}} P2_12_12_1 (\sigma_1 00) s00 \xrightarrow{T_{C2}} P112_1 (\sigma_{11} 00) 000 (\sigma_{21} \sigma_{22} 0) 000$$

A 72K (*i.e.* pour $T_{C2} \leq T \leq T_{C1}$), l'intégration des images expérimentales correspondant aux collectes ATT0, ATT10 et ATT100 a été réalisée de façon indépendante dans CrysAlisPro en considérant une symétrie orthorhombique ; les corrections de Lorentz et d'absorption sont réalisées. Nous avons, dans un premier temps, éliminé les réflexions les plus intenses, ayant saturées le détecteur dans les jeux ATT0 et ATT10. Dans un deuxième temps, à l'aide du programme Jana2006, nous avons remis à l'échelle les 3 jeux de données en utilisant les réflexions communes à ATT0, ATT10 et ATT100. Le jeu ATT100 contient principalement les réflexions fondamentales les plus intenses. Les réflexions satellites apparaissent majoritairement dans le jeu ATT0. Au final, à 72K, en symétrie orthorhombique, nous avons :

- 6107 réflexions principales avec $I \geq 3\sigma(I)$
- 7769 réflexions satellites associées à \mathbf{q}_a avec $I \geq 3\sigma(I)$.

Le facteur d'accord R_{int} retraçant la différence d'intensité entre réflexions équivalentes est de l'ordre de 5,6%.

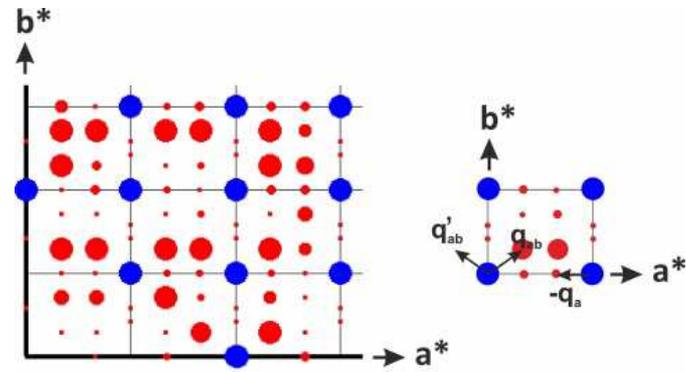
A 45K (*i.e.* pour $T \leq T_{C2}$), la même procédure d'intégration a été suivie mais dans une symétrie monoclinique. Au final, nous obtenons :

- 13297 réflexions principales avec $I \geq 3\sigma(I)$
- 7611 réflexions satellites associées à \mathbf{q}_a avec $I \geq 3\sigma(I)$.
- 337 réflexions satellites associées à \mathbf{q}_{ab} avec $I \geq 3\sigma(I)$.

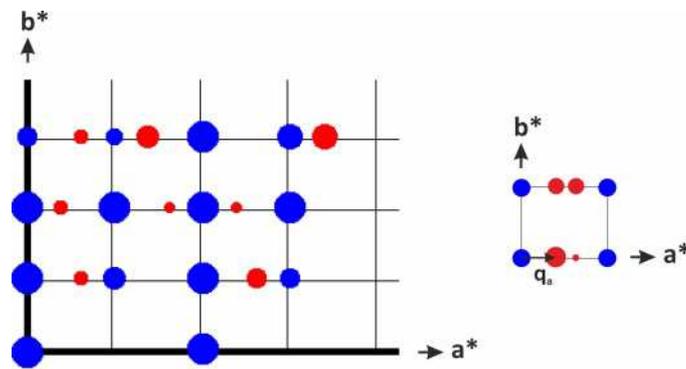
Le facteur d'accord R_{int} retraçant la différence d'intensité entre réflexions équivalentes est de l'ordre de 5,8%.

Enfin, notons qu'à 72K l'intensité des satellites ne représente que 5,4% de celle des réflexions fondamentales. A 45K, l'intensité des satellites associées à \mathbf{q}_a et \mathbf{q}_{ab} ne représente que 6,6% de celle des réflexions fondamentales (et 0,2% pour les réflexions associées à \mathbf{q}_{ab}). Ces

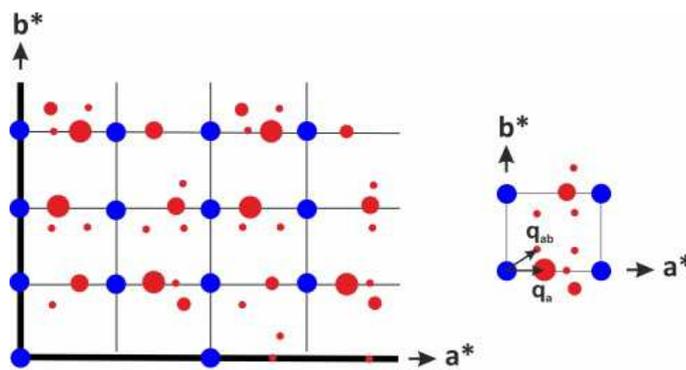
observations sont, tout comme l'aspect incommensurable de la modulation, en faveur d'un faible couplage électrons – phonons.



$m=4, (hk0)^*$ simulé à 20K



$m=6, (hk0)^*$ simulé à 72K



$m=6, (hk0)^*$ simulé à 45K

Figure 7: Schémas présentant les plans diffraction pour les termes $m=4$ à 20K et $m=6$ à 72K et 45K. Les réflexions fondamentales sont en bleu, les satellites en rouge.

Avant d'entrer dans le traitement des données du terme $m=6$, nous allons essayer de conclure de façon consensuelle sur la description du réseau réciproque faite par Lüdecke *et al* pour le membre $m=4$ et celle que nous avons choisie pour le $m=6$. A cet effet vous sont présentées dans la figure 8 les évolutions des intensités en fonction de la température des réflexions satellites observées pour ces deux termes. Une différence de comportement est observée pour l'intensité des satellites:

- dans le cas du $m=6$ l'intensité associée à q_a croît à partir de T_{C1} puis atteint un palier légèrement au-dessus de T_{C2} . A T_{C2} l'intensité des satellites associés à q_{ab} apparaît et augmente rapidement.
- dans le cas du $m=4$ l'intensité associée à q_{ab} croît à partir de T_{C1} mais n'atteint pas de palier même très au-delà de T_{C2} . A T_{C2} l'intensité des satellites associés à q_a apparaît et augmente rapidement.

L'absence de palier marqué dans le cas du $m=4$ pourrait être en faveur de l'interprétation de Lüdecke : l'intensité des satellites d'ordre 1 croît continument et à partir d'une certaine température les satellites d'ordre 2 ($q_{ab} - q'_{ab}$) deviennent suffisamment intenses pour devenir visibles. Pour le $m=6$, l'observation du palier rend plus difficile cette interprétation en terme d'amplification de la modulation et est plus en faveur de deux états ODC indépendants.

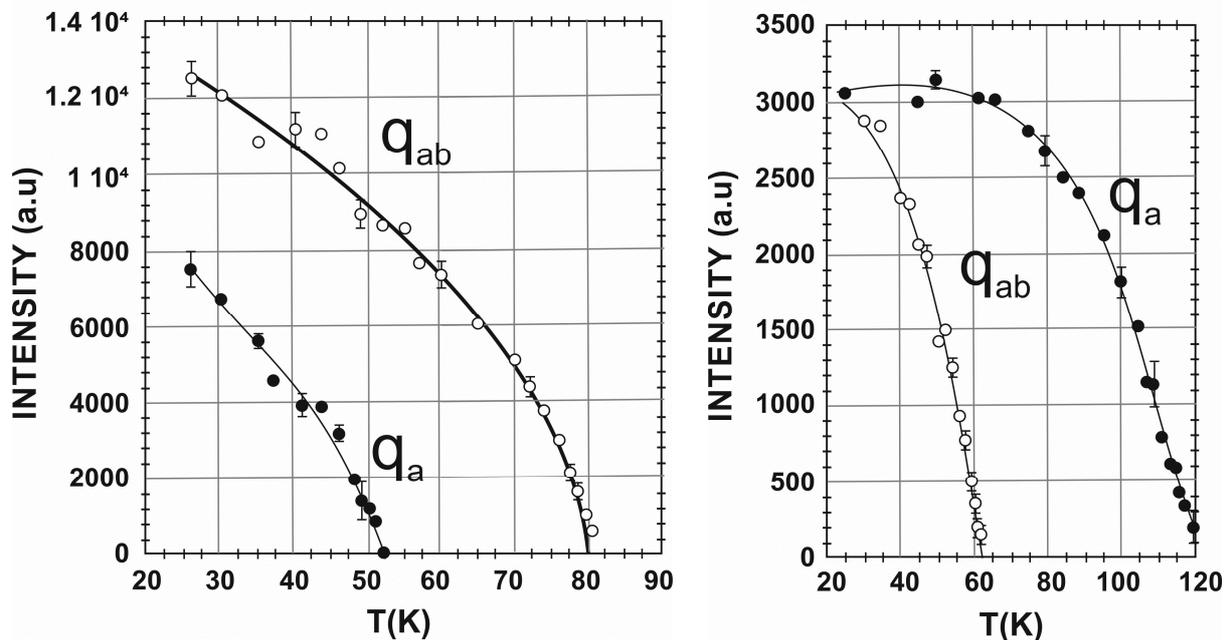


Figure 8 : Evolution en fonction de la température des intensités des réflexions satellites associées à q_a et q_{ab} pour les termes $m=4$ (à gauche) et $m=6$ (à droite). Extrait des références [Foury1993a/b/c]

3. Déterminations structurales :

3.1. Etat ODC à 72K :

Tableau 2 : Caractéristiques du cristal	
Formule empirique	P ₄ W ₁₂ O ₄₄
Dimensions du cristal [μm^3]	152x104x15
Masse molaire [g/mol]	3034,05
Système cristallin	orthorhombique
Super groupe d'espace	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ ($\sigma_1 0 0$)s00
a,b,c [Å]	5,2366(2) 6,4977(1) 23,3408(7)
α,β,γ [°]	90 90,015(20) 90
Vecteur de modulation	0,3825(1) 0 0
V[Å ³]	794,2(3)
Z	1
Densité calculée [g/cm ³]	6,3438
Coefficient d'absorption μ [mm ⁻¹]	18,378
Conditions d'enregistrement	
Diffractomètre	4-cercles - ligne Cristal
Température [K]	72K
Radiation [Å]	0,5072Å
Distance cristal-détecteur (mm)	80
Mode d'enregistrement	Ω / ϕ scan
Domaine angulaire 2 θ [°]	65,12°
Temps d'exposition par degré (s)	6s/0,5° - 1s/0,8°
Indices limitants	-11≤h≤11 -9≤k≤10 -49≤l≤48
Réflexions mesurées	56994
Réflexions indépendantes observées avec I>3 σ	13876
Réflexions indépendantes principales avec I>3 σ	6107
Réflexions indépendantes satellites avec I>3 σ	7769
Rint (avant /après correction d'absorption)	11,8 / 5,6
Correction d'absorption	Multi-scan absorption correction ABSPACK
Résolution et affinement	
Logiciel	Jana2006
GOF	1,75
Extinction secondaire	isotrope (0.074298)
Nombre de paramètres affinés	138
Facteur d'accord global	3,99%
Facteur d'accord sur les réflexions principales	3,77%
Facteurs d'accord sur les réflexions satellites	6,87%
Schéma de pondération	Poisson

La détermination structurale de l'état ODC à 72K a été menée en utilisant le formalisme des super espaces. Le groupe de super espace $P2_12_12_1(\sigma_100)s00$ a été considéré, la condition d'existence $h00 : h+m=2n$ correspondant à un axe hélicoïdal parallèle à (0x) associé à un glissement dans la 4^{ème} dimension étant observée. La structure de l'état fondamental déterminée à température ambiante a été utilisée comme point de départ de l'affinement. Un premier affinement des paramètres x, y, z et des ADP nous a ainsi permis de définir la structure moyenne à 72K de notre composé. La structure moyenne est constituée de 3 atomes de tungstène, 1 phosphore et 11 atomes d'oxygène indépendants. Nous obtenons un facteur d'accord de 3,74 % pour 6107 réflexions principales indépendantes observées ($I \geq 3\sigma(I)$) et 77 paramètres affinés. A ce stade, nous avons introduit un déplacement atomique sous la forme d'une série de Fourier développée à l'ordre 1 pour les 3 atomes de tungstène. Les déplacements atomiques attendus étant faibles, nous n'avons pas cherché à les initialiser ; un simple affinement de ces nouveaux paramètres en utilisant les réflexions satellites a été mené. Ces paramètres se révèlent très significatifs ; ils conduisent aux facteurs d'accord suivants :

- 3,76 % pour 6107 réflexions principales indépendantes avec $I \geq 3\sigma(I)$
- 9,57 % pour 7769 réflexions satellites de 1^{er} ordre avec $I \geq 3\sigma(I)$

La possibilité d'un déplacement atomique a alors été introduite pour les atomes de phosphore et d'oxygène. Cette modulation est beaucoup moins significative ; elle conduit à un abaissement du facteur d'accord sur les satellites à une valeur de 9,25%. Nous avons alors éliminé tous les paramètres de modulation non significatifs (toutes les valeurs $\leq 3\sigma$). Afin de rendre compte des modifications sensibles d'environnement des atomes de tungstène, une modulation des ADP a également été introduite. Le tableau 2 ci-dessous et le tableau 1 en annexe présentent respectivement les paramètres d'affinement finaux et les paramètres structuraux.

3.2. Etat ODC à 45K :

La procédure de détermination structurale de l'état ODC à 45K est très voisine de celle utilisée pour le jeu de données à 72K. Nous ne soulignerons donc ici que les différences principales. La première de ces différences est liée à la présence des deux vecteurs de modulation et donc au caractère bi-dimensionnel de la modulation : il est nécessaire de travailler dans un espace à (3+2)D. L'abaissement de symétrie est la deuxième grosse différence. Le groupe de super espace à considérer, dans la maille $a = 5,2404(1) \text{ \AA}$, $b = 6,5041(1) \text{ \AA}$, $c = 23,3543(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 89,990(1)^\circ$, $\beta = 90,006(1)^\circ$, $\gamma = 89,994(1)^\circ$, est $P112_1(\sigma_{11}00)000(\sigma_{21}\sigma_{22}0)000$. Le point de départ de l'affinement est la structure à 72K. Une loi de macle (mérièdrie pseudo réticulaire : rotation de 180° autour l'axe **a**) a été introduite pour rendre compte de l'existence de domaines dus à l'abaissement de symétrie (le choix correspondant à une rotation autour de l'axe **c** a été également considéré mais sans succès). La structure peut être décrite à l'aide de 6 atomes de tungstène, 2 atomes de phosphore et 22 atomes d'oxygène indépendants. Après avoir affiné les positions atomiques, les ADP et les modulations displacives pour l'ensemble des atomes, nous avons introduit une nouvelle onde pour

décrire la modulation correspondant au vecteur \mathbf{q}_{ab} sous la forme d'une série de Fourier développée à l'ordre 1. Contrairement à l'affinement réalisé à partir des données calculées à 72K, aucune modulation des ADP n'a été considérée. Nous avons alors éliminé tous les paramètres de modulation non significatifs (toutes les valeurs $\leq 3\sigma$).

Tableau 3 : Caractéristiques du cristal	
Formule empirique	$P_4W_{12}O_{44}$
Dimensions du cristal [μm^3]	152x104x15
Masse molaire [g/mol]	3034,05
Système cristallin	monoclinique
Super groupe d'espace	$P112_1 (\sigma_{11}00)000(\sigma_{21}\sigma_{22}0)000$
a,b,c [Å]	5,2404 (1) Å, $b = 6,5041$ (1) Å, $c = 23,3543$ (4) Å,
α,β,γ [°]	$\alpha = 89,990$ (1)°, $\beta = 90,006$ (1)°, $\gamma = 89,994$ (1)°
Vecteurs de modulation	$\mathbf{q}_a = 0,3825$ (1) \mathbf{a}^* $\mathbf{q}_{ab} = 0,3086$ (3) $\mathbf{a}^* + 0,2908$ (3) \mathbf{b}^*
V [Å ³]	795(3)
Z	1
Densité calculée [g/cm ³]	6,3438
Coefficient d'absorption μ [mm ⁻¹]	18,378
Conditions d'enregistrement	
Diffractomètre	4-cercles - ligne Cristal
Température [K]	45K
Radiation [Å]	0,5072Å
Distance cristal-détecteur (mm)	80
Mode d'enregistrement	Ω / ϕ scan
Domaine angulaire 2θ [°]	65,12°
Temps d'exposition par degré (s)	6s/0,5° - 1s/0,8°
Indices limitants	-11 $\leq h \leq 11$ -9 $\leq k \leq 10$ -49 $\leq l \leq 48$
Réflexions mesurées	56994
Réflexions indépendantes observées avec $I > 3\sigma$	21245
Réflexions indépendantes principales avec $I > 3\sigma$	13297
Réflexions indépendantes satellites (\mathbf{q}_a) avec $I > 3\sigma$	7611
Réflexions indépendantes satellites (\mathbf{q}_{ab}) avec $I > 3\sigma$	337
Rint (avant /après correction d'absorption)	10,5 / 4,89
Correction d'absorption	Multi-scan absorption correction ABSPACK
Résolution et affinement	
Logiciel	Jana2006
GOF	1,46
Extinction secondaire	none
Nombre de paramètres affinés	292
Facteur d'accord global	3,84%
Facteur d'accord sur les réflexions principales	3,67%
Facteurs d'accord sur les réflexions satellites (\mathbf{q}_a)	6,20%
Facteurs d'accord sur les réflexions satellites (\mathbf{q}_{ab})	12,76%
Schéma de pondération	Poisson

Les facteurs d'accord finaux sont les suivants :

3,67 % pour 13297 réflexions principales avec $I \geq 3\sigma(I)$

6,20 % pour 7611 réflexions satellites associées à q_a avec $I \geq 3\sigma(I)$

12,75 % pour 337 réflexions satellites associées à q_{ab} avec $I \geq 3\sigma(I)$

Le tableau 3 ci-dessous et le tableau 2 en annexe présentent respectivement les paramètres d'affinement finaux et les paramètres structuraux. Dans le tableau 2 en annexe, certains atomes présentent des U_{eq} ou U_{iso} négatifs ; ces problèmes sont probablement dus à la remise à l'échelle de nos différents jeux de données.

4. Analyse des résultats

4.1. Etat ODC à 72K :

Les déplacements atomiques liés à la modulation incommensurable observée à 72K sont très faibles et affectent principalement les atomes de tungstène. La figure 9 nous donne une vue globale de l'effet de la modulation sur la structure. Nous pouvons observer que les déplacements atomiques ont lieu dans le plan (bc) principalement le long du ruban $(PO_2)_2(WO_3)_m$ visualisé par le cadre rouge. Si l'on considère maintenant un ruban $(PO_2)_2(WO_3)_m$ (figure 9, à droite), on s'aperçoit que les déplacements les plus importants pour les W affectent les atomes du centre (W1) ; ces déplacements se font principalement selon c. Pour W2, atomes adjacents à W1, les déplacements sont parallèles à b. L'amplitude maximum de ces déplacements est de l'ordre de 0,04 Å.

Afin d'affiner notre analyse sur l'influence de la modulation nous nous sommes intéressés aux distances W – W. La modulation affectant notre matériau étant de très faible amplitude, l'étude directe de l'évolution des distances en fonction de t ne conduit pas à des informations très concluantes. Nous avons donc cherché à exacerber l'effet de la modulation sur ces distances W – W.

L'analyse la plus concluante nous paraît être l'étude de l'évolution en fonction de t de l'écart en pourcentage à la distance moyenne. La distance moyenne dW-W est égale à 3,7086Å. Sur la figure 10, sont reportés les trois atomes de tungstène indépendants et leurs connexions. L'étude de la figure 11 révèle pour l'atome W1, qui au centre de la tranche $(PO_2)_2(WO_3)_6$, une contraction des distances notées ②, ④ et ⑥ qui correspondent à dW1-W2, dW1-W1 et dW1-W1.

La figure 12 révèle également une contraction pour la distance notée ⑧ qui est une distance W1 – W2. Ces contractions qui atteignent localement le % conduisent à la formation d'amas d'atomes de tungstène localisés au centre des tranches $(PO_2)_2(WO_3)_6$. Ces types de contraction et d'amas sont similaires à ceux déjà observés pour le composé $P_4W_8O_{32}$ (m=4) par Lüdecke et al [Lüdecke2001] ; ils sont considérés comme la signature structurale de l'apparition d'une onde de

densité de charge. Sur la figure 13 la contraction observée pour les distances $W3 - W_i$ ne conduit pas réellement à la formation d'amas de tungstène. En effet les distances $W3 - W_i$ restent toujours supérieures ou égales à la moyenne des distances $W - W$ dans la structure.

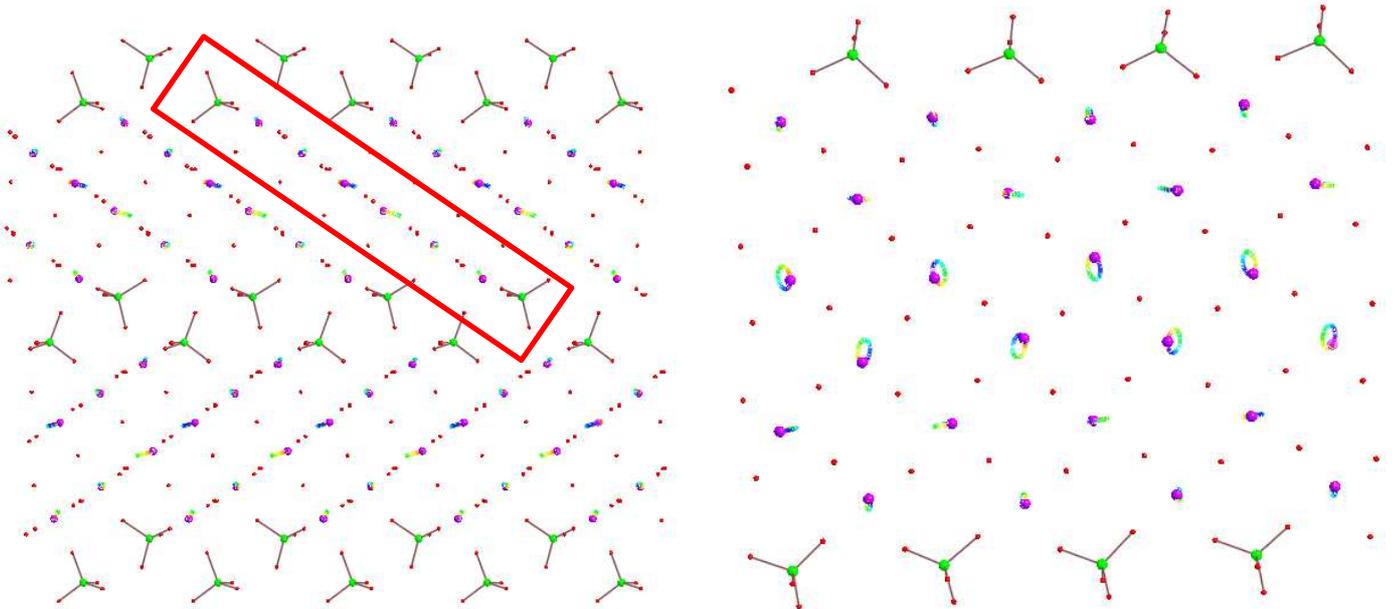


Figure 9 : Représentation de la structure en utilisant le logiciel Molecoolqt [Hübschle2011] ; les amplitudes de modulation ont été amplifiées en appliquant un facteur 25. A gauche, projection selon a de la structure du MPTBp $m=6$ déterminée à 72K. Les tétraèdres PO_4 sont représentés par une sphère verte liée à 4 atomes d'oxygène, les atomes de tungstène sont en violet et les atomes d'oxygène en rouge. Pour les tungstènes, les courbes de Lissajous qui représentent les déplacements atomiques de maille en maille sont dessinées ; le code couleur appliqué (arc en ciel) permet de repérer les événements se produisant dans les mêmes régions du cristal (cf pour la même valeur de t). Le cadre rouge permet de visualiser le ruban $(PO_2)_2(WO_3)_m$ dont la représentation à 90° est donnée à droite.

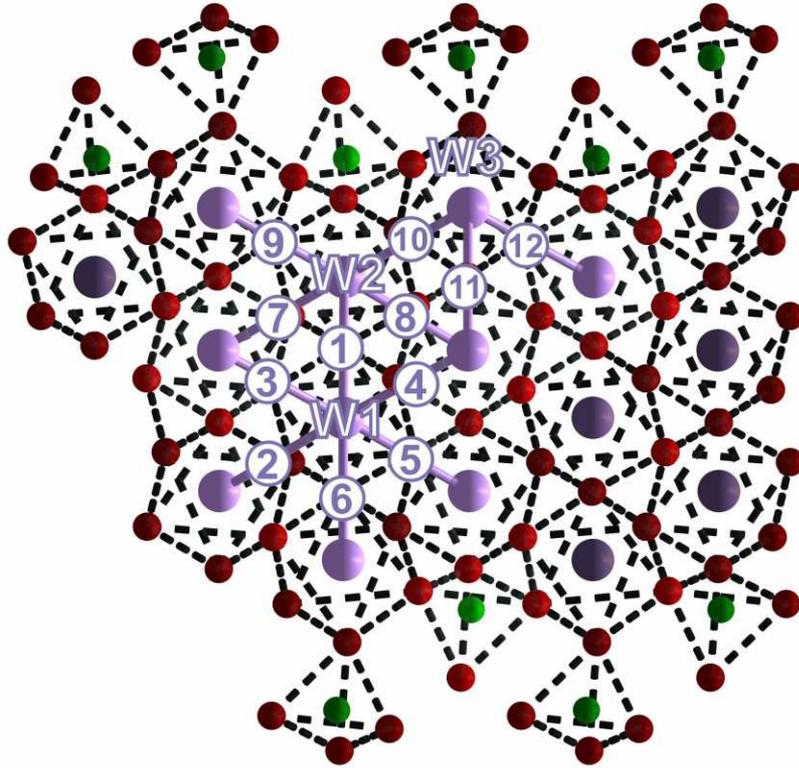


Figure 10: Projection selon b d'une tranche $(\text{PO}_2)_2(\text{WO}_3)_6$. Les atomes de Tungstène, Phosphore et Oxygène sont représentés respectivement en violet, vert et rouge. Les distances W-W pour les atomes de tungstène indépendant à 72K, W1, W2 et W3, sont numérotées de 1 à 12.

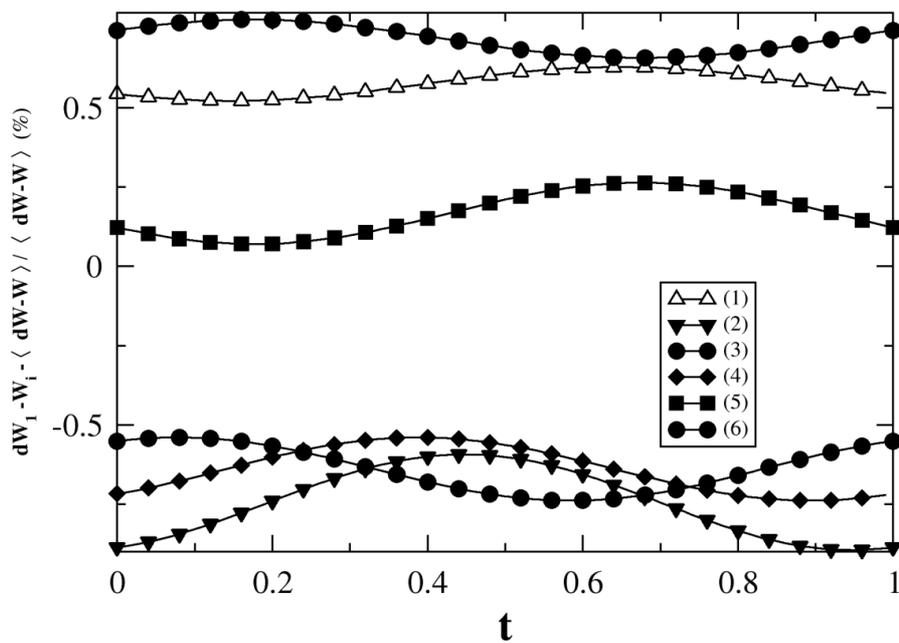


Figure 11: Ecart en % entre les distances W1-Wi, numérotées dans la figure 16, et la moyenne des distances W-W dans la structure à 72K ($\langle dW - W \rangle = 3,7086\text{\AA}$).

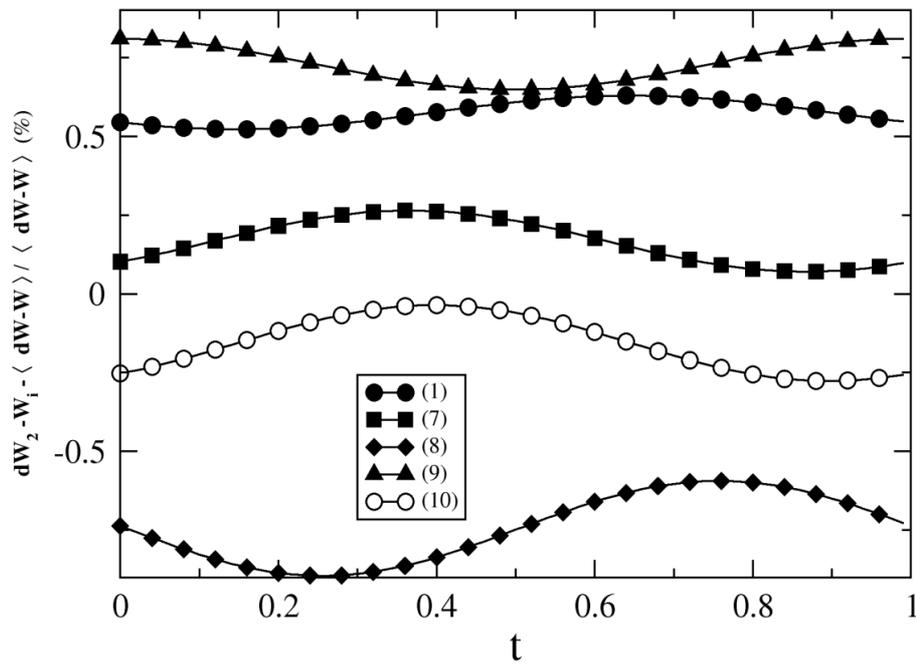


Figure 12 : Ecart en % entre les distances $W_2 - W_i$, numérotées dans la figure 16, et la moyenne des distances $W - W$ dans la structure à 72K ($\langle dW - W \rangle = 3,7086 \text{ \AA}$).

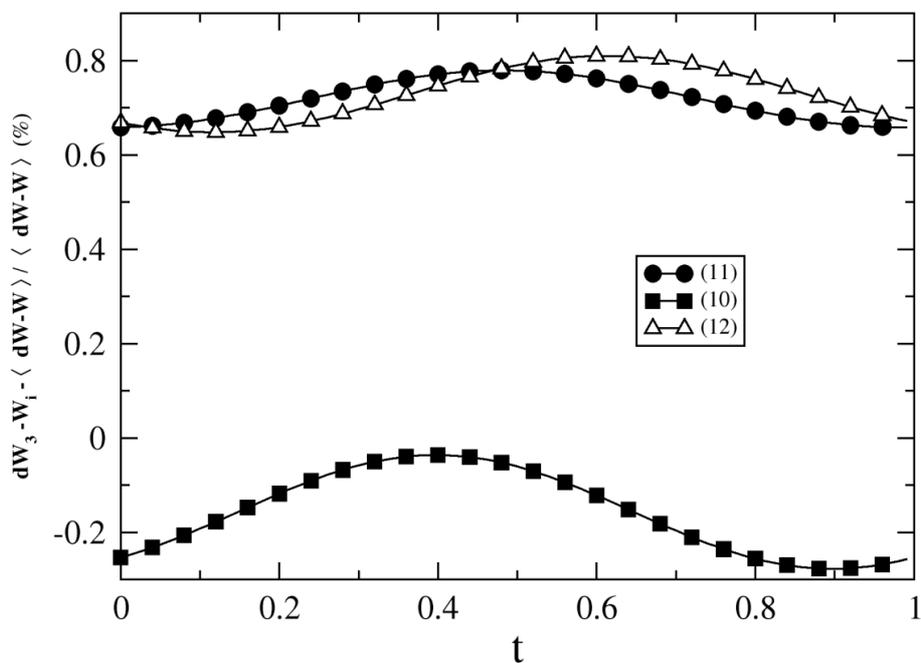


Figure 13 : Ecart en % entre les distances $W_3 - W_i$, numérotées dans la figure 16, et la moyenne des distances $W - W$ dans la structure à 72K ($\langle dW - W \rangle = 3,7086 \text{ \AA}$).

4.2. Etat ODC à 45K :

En raison du caractère bi-dimensionnel de la modulation, l'analyse de la structure à 45K est un peu plus complexe. L'onde de modulation déjà observée à 72K caractérisée par le vecteur \mathbf{q}_a et l'onde caractérisée par \mathbf{q}_{ab} coexistent. Afin de visualiser l'effet de chacune des ondes de la modulation, on a créé deux structures fictives, l'une seulement avec les déplacements atomiques propres à la modulation \mathbf{q}_a et l'autre avec les déplacements propres à \mathbf{q}_{ab} . La figure 14 présente les vues générées par Molecoolqt pour ces deux structures [Hübschle2011]. On peut constater que pour la première onde on met en évidence les mêmes caractéristiques que pour la structure résolue à 72K ; signalons cependant que l'amplitude de modulation est plus importante. Considérons maintenant la modulation « propre \mathbf{q}_{ab} ». On constate que les déplacements atomiques induits par cette onde suivent globalement la direction de l'onde \mathbf{q}_{ab} . Ils sont toutefois beaucoup plus faibles que la première onde et ne peuvent être considérés que comme un effet secondaire.

Passons maintenant à l'analyse des évolutions des distances $W - W$. La figure 15 présente une tranche $(\text{PO}_2)_2(\text{WO}_3)_6$ avec les 6 atomes de tungstène indépendants et les différentes distances $W - W$ avec une labellisation allant de 1 à 23. Les atomes W1_1 et W1_2 possèdent six premiers voisins tungstène, les atomes W2_1 et W2_2 ont cinq premiers voisins tungstène et les atomes W3_1 et W3_2 que trois. Afin de rendre compte de ces distances, nous devons tracer des sections 2D qui montrent l'évolution des distances en fonction des dimensions internes u et v . Pour chaque distance, le niveau de référence est la valeur moyenne de cette distance. On peut ainsi, au travers des cartes reportées sur les figures 16 à 20, visualiser les variations qui ont lieu au sein du cristal. Sur chacune des figures, les événements se produisant pour les mêmes valeurs de t et u ont lieu dans les mêmes régions du cristal. Sachant que la moyenne de toutes les distances $W - W$ à 45K dans le cristal de $\text{P}_4\text{W}_{12}\text{O}_{44}$ est de 3,6918 Å, il est possible de repérer les zones de contraction et de dilatation en fonction de u et t . Les zones de contraction apparaissent en pointillés sur les figures, toutefois nous ne nous intéresserons qu'à celles présentant un minimum inférieur à la distance moyenne $W - W$ (3,6918 Å) ; ces zones sont identifiées par une ellipse rouge ou bleue. Les ellipses bleues révèlent des zones impliquant plus de 2 atomes W, les ellipses rouges n'impliquent que 2 atomes. On constate donc que les amas les plus importants (ellipses bleues) sont localisés au centre de la tranche $(\text{PO}_2)_2(\text{WO}_3)_6$ (voir figure 15) ; quelques contractions sont également présentes au bord de cette couche mais n'impliquent que 2 W.

Si l'on s'intéresse à présent à l'écart à la distance moyenne, $[dW-W - \langle dW-W \rangle] / dW-W$, on constate que cette valeur atteint un minimum égal à - 1,32 % alors qu'elle était supérieure à -1% dans la structure à 72K. Ces observations sont en accord avec la mise en place d'une onde de densité de charges de type Peierls. L'effet de la deuxième transition semble donc renforcer la formation d'amas de tungstène et donc l'onde de densité de charges.

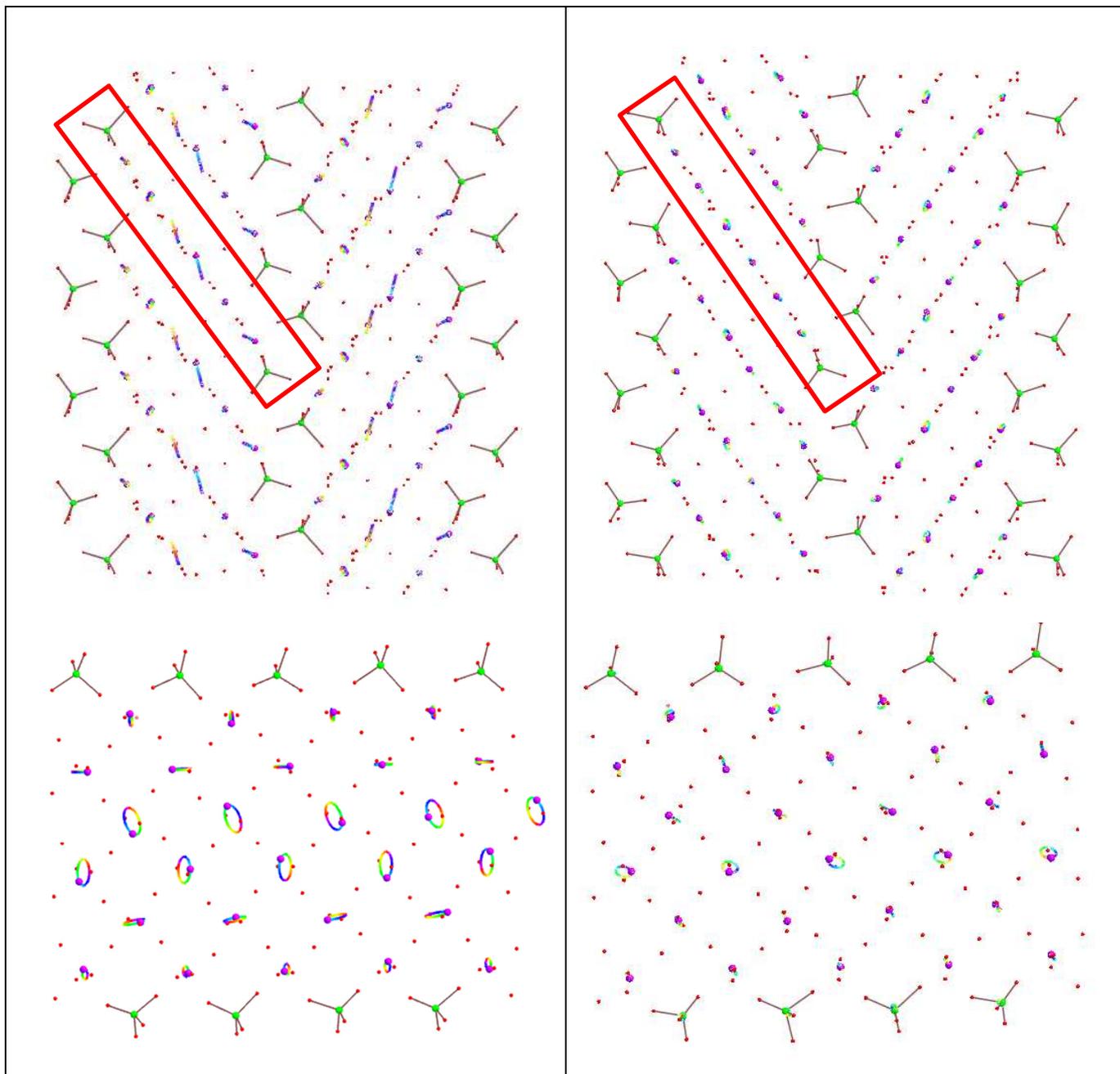


Figure 14: Représentation de la structure modulée à 45K en utilisant le logiciel Molecoolqt [Hübschle2011] ; les amplitudes de modulation ont été amplifiées en appliquant un facteur 25. En haut, projection selon a ; en bas vue à 90° de la tranche sélectionnée à l'aide du cadre rouge. La partie de gauche de la figure montre l'effet de la première onde de modulation caractérisée par q_a , la partie de droite correspond à la seconde onde (q_{ab}).

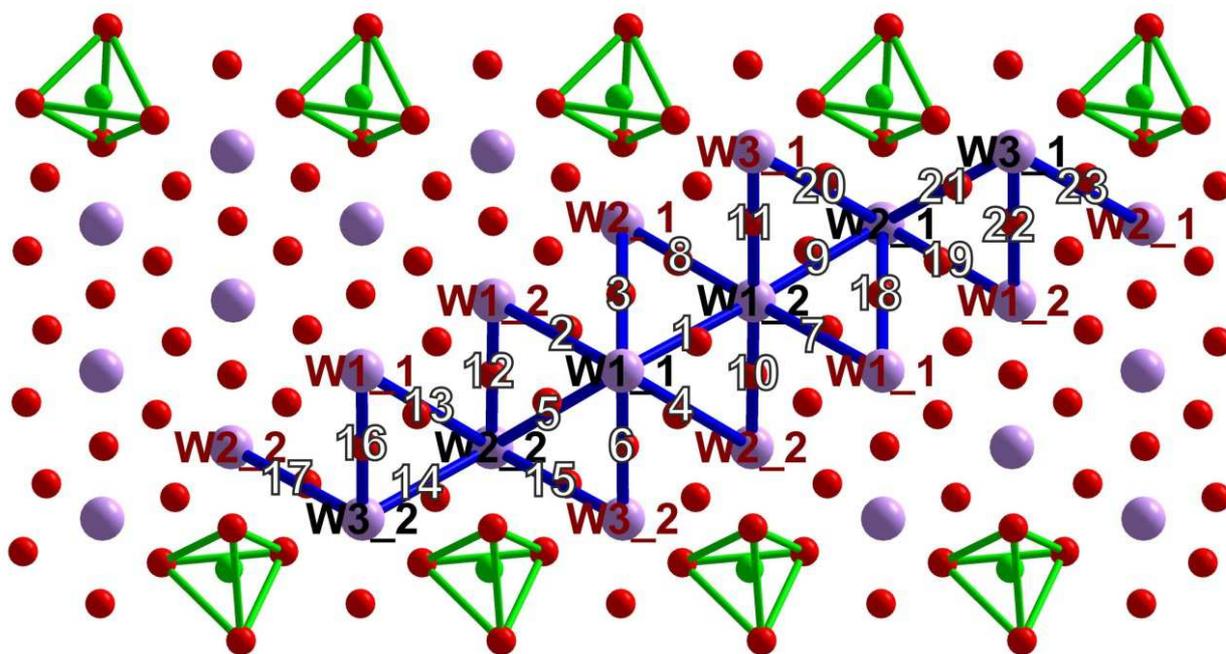


Figure 15 : Projection de la structure selon b de la structure. Les nombres de 1 à 22 réfèrent aux distances W – W repérées dans les figures 16 à 20.

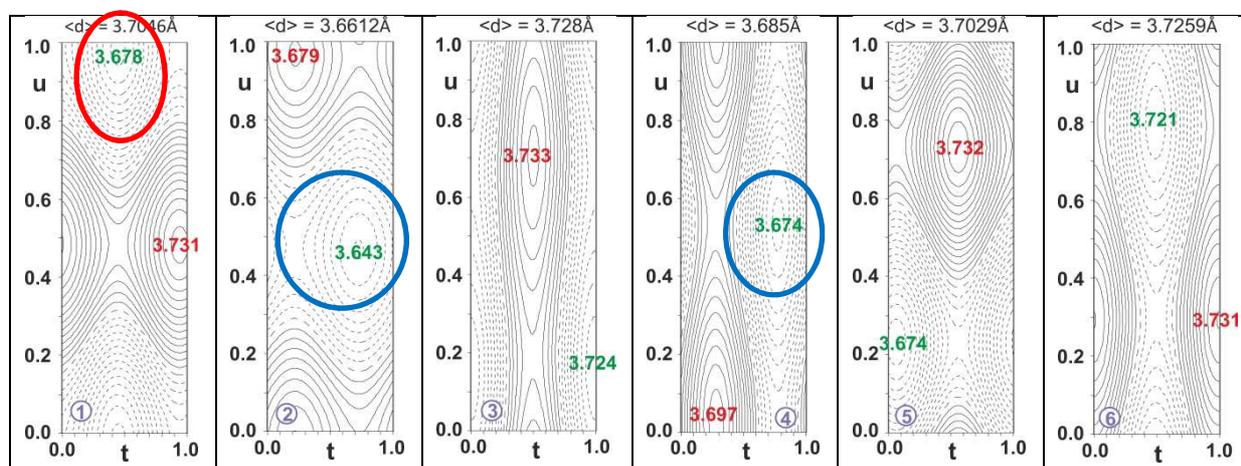


Figure 16: Carte 2d représentant l'évolution de l'écart par rapport à la distance moyenne (contours en pointillés : écart négatif ; contour plein : écart positif) pour la distance W1_1 – Wi en fonction des deux dimensions internes t et u . Les extrema sont donnés en vert et en rouge en Å.

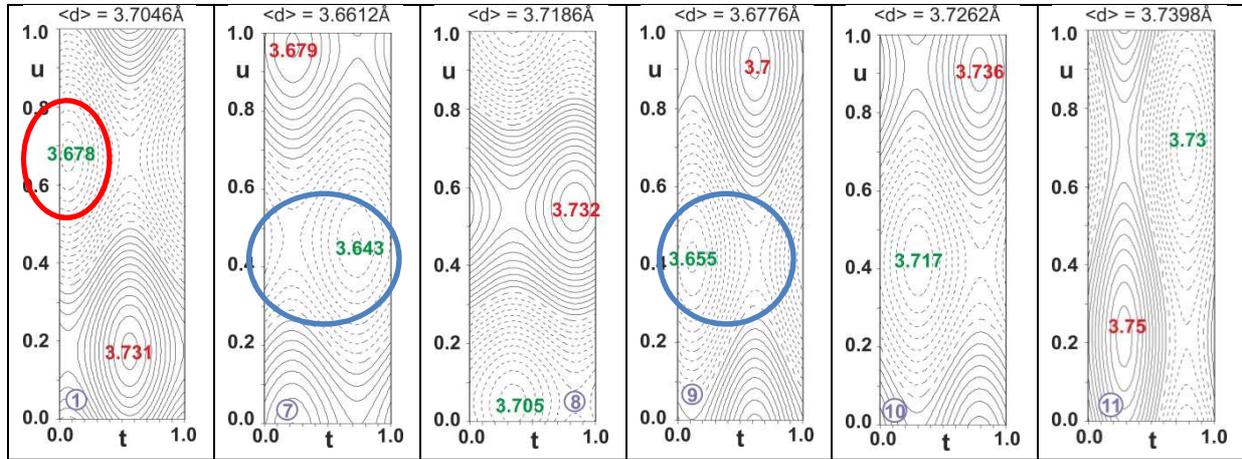


Figure 17: Carte 2d représentant l'évolution de l'écart par rapport à la distance moyenne (contours en pointillés : écart négatif ; contour plein : écart positif) pour la distance $W1_2 - W_i$ en fonction des deux dimensions internes t et u . Les extrema sont donnés en vert et en rouge en Å.

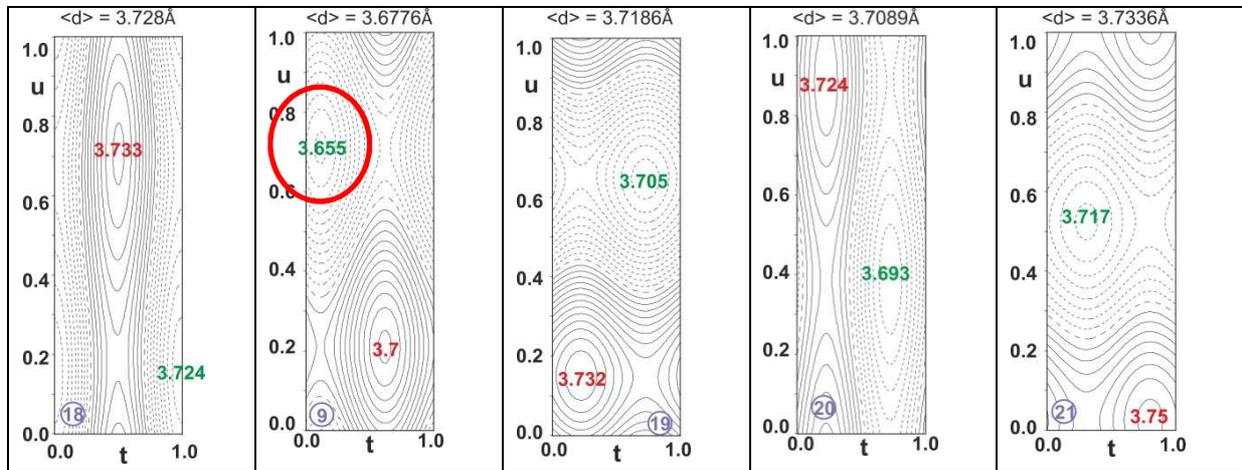


Figure 18: Carte 2d représentant l'évolution de l'écart par rapport à la distance moyenne (contours en pointillés : écart négatif ; contour plein : écart positif) pour la distance $W2_1 - W_i$ en fonction des deux dimensions internes t et u . Les extrema sont donnés en vert et en rouge en Å.

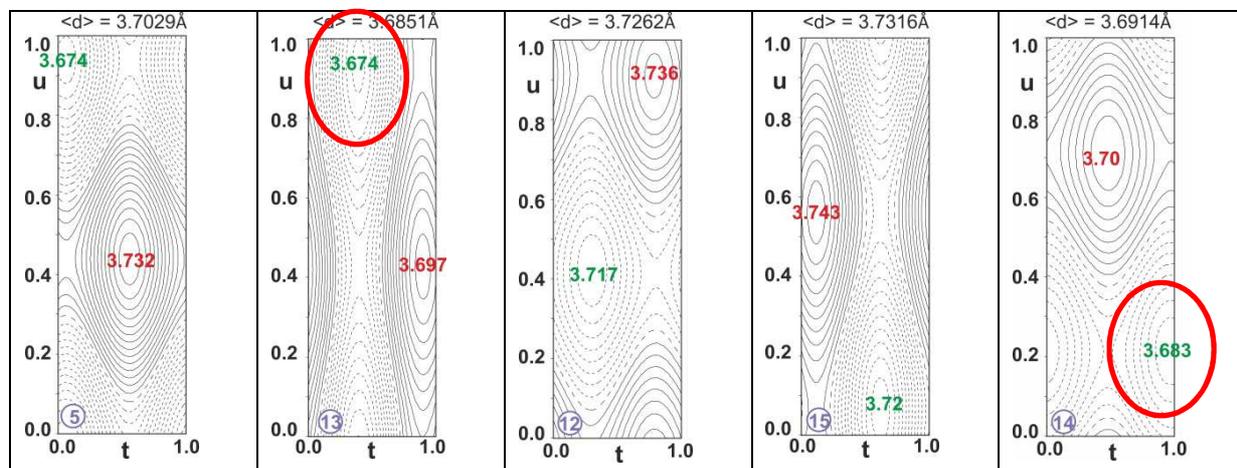


Figure 19: Carte 2d représentant l'évolution de l'écart par rapport à la distance moyenne (contours en pointillés : écart négatif ; contour plein : écart positif) pour la distance $W2_2 - W_i$ en fonction des deux dimensions internes t et u . Les extrema sont donnés en vert et en rouge en Å.

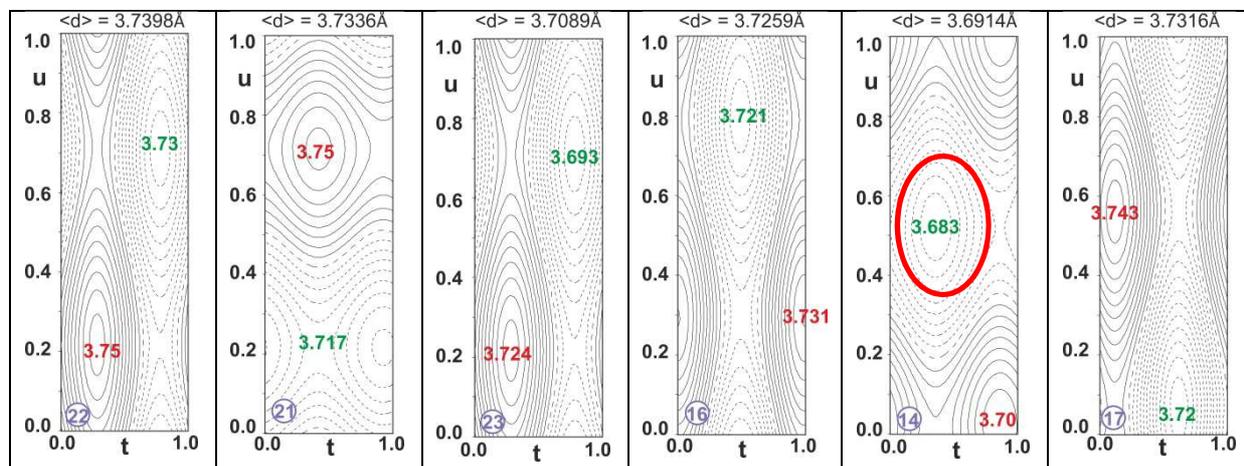


Figure 20 a : Distances $W3_1 - W_i$

Figure 20 b : Distances $W3_2 - W_i$

Carte 2d représentant l'évolution de l'écart par rapport à la distance moyenne (contours en pointillés : écart négatif ; contour plein : écart positif) en fonction des deux dimensions internes t et u . Les extrema sont donnés en vert et en rouge en Å.

5. Conclusion :

L'étude structurale d'un monocristal du terme $m=6$ des MPTBp proposée dans ce chapitre a été réalisée sur la ligne de lumière Cristal du Synchrotron Soleil à différentes températures. Elle nous a permis de caractériser deux états ondes de densité de charges ; le troisième état attendu pour le $m=6$ n'a pu être observé à l'aide de la soufflette à hélium disponible sur Cristal.

Les caractéristiques générales de ces états, en termes de température de transition ou de vecteurs de modulations, sont en accord avec les observations reportées dans la littérature par le groupe de J-P Pouget au LPS (Orsay). Les modulations induites par les transitions sont incommensurables et les réflexions satellites associées sont de très faible intensité.

Notre interprétation du problème, nos affinements et les données de la littérature conduisent à des différences par rapport au terme $m=4$. En effet, bien que ces deux termes présentent, après la deuxième transition, des diagrammes de diffraction très semblables en ce qui concerne la position des réflexions satellites, le schéma d'intensité diffère grandement. Une des conséquences pour le membre $m=6$ est l'absence d'abaissement de symétrie (la structure reste orthorhombique) à la première transition, comme pour le $m=4$, mais un abaissement vers la symétrie monoclinique a lieu à la seconde transition. Après la première transition, la structure est modulée incommensurablement à (3+1) dimensions et à la deuxième transition, elle devient modulée incommensurablement à (3+2) dimensions.

Les modulations dans le $m=6$ affectent la position des atomes et principalement celle des tungstènes. Leur amplitude est très faible avec un déplacement maximal de leur position par rapport à la structure moyenne de $0,04\text{\AA}$. Cette amplitude est en accord avec les déplacements observés par Lüdecke *et al* [Lüdecke2001] pour le $m=4$ et avec une interprétation classique de l'impact structural d'une ODC de type Peierls.

Dès la première transition, la mise en place de la première ODC a pour effet la contraction de distances W – W (inférieure à 1%) au sein de la tranche $(\text{PO}_2)_2(\text{WO}_3)_6$ conduisant à la formation d'amas de tungstène au centre de la couche dans certaines régions du cristal. L'effet de la deuxième modulation est de renforcer la formation de ces amas via une contraction plus marquée des distances W – W (de l'ordre de 1,3%).

III. Etude du terme $m=2$: $P_4W_4O_{20}$

Préambule à l'étude du $m=2$ ou comment les sœurs Tatin ont mis le bazar dans ma thèse...

Comme nous l'avons reporté dans le chapitre III Etat de l'art, le terme $m=2$ est répertorié dans la littérature comme le seul MPTBp à ne pas présenter de transition vers un nouvel état électronique. Nous n'avions donc pas initialement prévu de nous y intéresser. Cependant, Arianna Minelli qui est en thèse sur la ligne ID28 à l'ESRF avec Alexei Bosak, m'a demandé si je pouvais lui synthétiser des cristaux de $m=2$. Elle souhaitait réaliser une expérience d'absorption X au seuil du tungstène sur des MPTBp et elle recherchait une référence : un composé de structure proche des MPTBp avec des atomes de tungstène au degré d'oxydation V+. Je lui ai donc envoyé des échantillons ... Et, l'histoire de l'étude du $m=2$ commence ici. Une expérience de diffusion inélastique des rayons X était programmée sur ID28 pour étudier les phonons dans le terme $m=6$. Une erreur de manipulation, un bras passant trop près de portes-échantillons, détruisit tous les cristaux de $m=6$ disponibles. Afin de ne pas perdre le temps d'expérience sur la ligne Arianna et Alexei se rabattirent sur les cristaux de $m=2$. Pour se localiser dans l'espace réciproque ils réalisèrent une expérience préliminaire en diffraction et ils observèrent l'apparition de réflexions satellites en dessous de 280K. L'expérience d'inélastique révéla une transition accompagnée de l'amollissement d'un mode phonon, comme attendu dans le cas d'une transition de Peierls en couplage électron-phonon faible. A l'annonce de ces résultats inattendus, nous avons décidé de mener une étude approfondie de ce terme.

1. Etat de l'art du composé $m=2$:

Dans cette partie nous vous proposons de vous présenter les études reportées dans la littérature pour le terme $m=2$, le plus petit terme existant de la série des MPTBp.

1.1. Structure du $P_4W_4O_{20}$:

En 1988, Kinomura *et al* réussirent à synthétiser du $P_4W_4O_{20}$, terme que l'on pensait à l'époque très instable à cause des fortes distorsions que présenteraient les octaèdres et tétraèdres constituant le matériau [Kinomura1988]. Deux polymorphes ont alors été découverts en utilisant deux méthodes de synthèse : avec et sans pression. La synthèse sous pression (6 GPa) mène à l'obtention d'un composé de PWO_5 cristallisant dans une maille tétragonale, définie par les paramètres suivant : $a=6,250(1)\text{Å}$, $c=4,066(1)\text{Å}$. La synthèse faite sans pression a permis, quant à elle,

d'obtenir des cristaux dont la maille est monoclinique, définie par : $a= 11,19(1)\text{\AA}$, $b= 5,235(1)\text{\AA}$, $c= 6,566(1)\text{\AA}$ et $\beta=90,34(4)^\circ$.

En 1989, Wang *et al* reprirent l'étude de ce dernier composé et résolurent sa structure dans le groupe d'espace non-centrosymétrique $Pna2_1$ dans la maille orthorhombique de paramètres : $a=11,174(3)\text{\AA}$, $b=6,550(2)\text{\AA}$ et $c=5,228(1)\text{\AA}$ [Wang1989]. La structure du matériau alors obtenue est représentée en figures 21 et 22. Sur la figure 21, représentant une vue suivant l'axe c , des chaînes de deux octaèdres WO_6 sont bien retrouvées. Une de ces chaînes a été encadrée en rouge sur la figure 21. Celles-ci sont isolées les unes des autres par des tétraèdres de PO_4 . Des tunnels pentagonaux sont alors formés à leur interface : une structure type MPTBp est donc bien retrouvée. Une section de la structure vue suivant l'axe a est montrée figure 22. On peut y voir la connexion des octaèdres par leurs sommets, formant des canaux séparés par des groupes phosphate. Un de ces canaux a été encadré en bleu sur la figure 22. L'analyse des distances O-O montre des valeurs très étalées et donc des octaèdres distordus, ce qui est dû à la proximité des groupements PO_4 , eux aussi distordus.

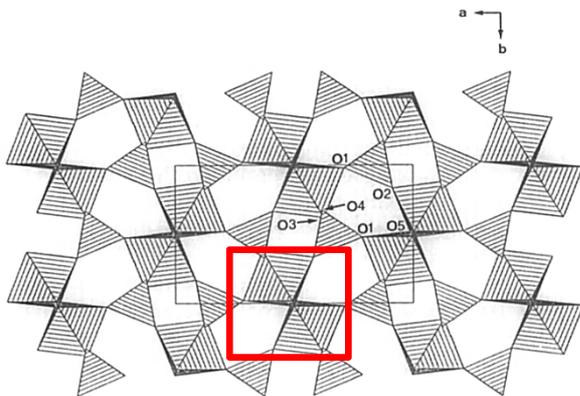


Figure 21 : Représentation de la structure du MPTBp $m=2$ vue suivant l'axe c [Wang1989]. Des groupements de deux octaèdres de WO_6 isolés par des tétraèdres de PO_4 sont observés, comme montré dans l'encadré rouge.

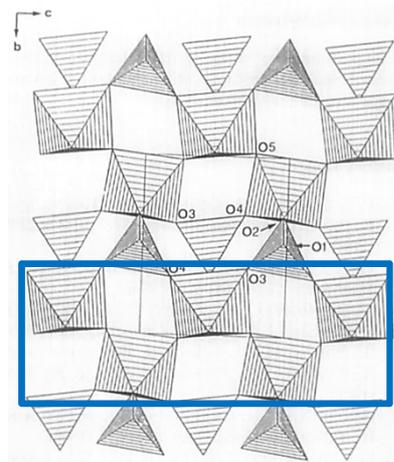


Figure 22 : Représentation de la structure du MPTBp $m=2$ vue suivant l'axe a [Wang1989]. Cette figure met en évidence la présence de chaînes unidimensionnelles courant suivant c , comme montré par l'encadré bleu.

1.2. Propriétés physiques :

La résolution structurale effectuée par Wang *et al*, qui vous a été présentée ci-dessus, a permis à Canadell et Whangbo de faire des calculs de bandes théoriques pour ce composé [Canadell1990]. Ces calculs ont été réalisés avec la méthode des liaisons fortes (tight-binding) basée sur la méthode étendue d'Hückel. Le matériau étant constitué de chaînes de deux octaèdres de WO_6 isolées les unes des autres, des propriétés électroniques unidimensionnelles sont alors attendues. Le calcul de bandes suggère la présence d'électrons localisés et délocalisés au sein de la structure. On attend alors que le matériau soit métallique et devrait également posséder des propriétés

magnétiques associées aux électrons localisés. Enfin, les auteurs prédisent qu'une instabilité devrait pouvoir être observée pour ce terme.

Les premières mesures de transport sur le $m=2$ ont été réalisées par Kinomura *et al* sur des échantillons polycristallins obtenus avec et sans pression [Kinomura1988]. Les deux polymorphes présentent un comportement semi-conducteur entre 77 et 420K. Une conductivité plus élevée est cependant remarquée pour la forme monoclinique (synthétisée sans pression). Les mesures magnétiques, faites entre 77 et 500K, révèlent l'existence de moments magnétiques locaux.

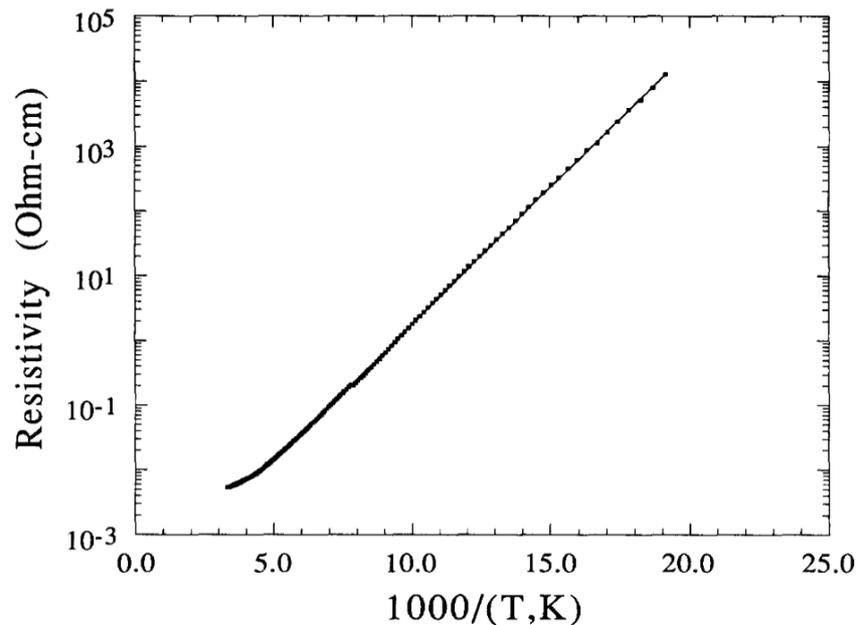


Figure 23 : Mesure de résistivité effectuée sur un monocristal de $m=2$ monoclinique. Un comportement semi-conducteur est observé sur toute la gamme de température sondée, c'est-à-dire de 390 à 50K [Teweldemedhin1991].

En 1991, de nouvelles expériences, cette fois-ci menées sur monocristal, sont présentées par Teweldemedhin *et al* entre 50 et 300K [Teweldemedhin1991]. Le cristal étudié a tout d'abord fait l'objet d'une caractérisation DRX où des réflexions systématiquement dédoublées sont observées. Les auteurs attribuent ce phénomène à la présence d'une macle et en déduisent que le cristal n'est pas orthorhombique ; toutefois ils proposent l'indexation à l'aide d'une maille pseudo-orthorhombique de paramètres $\mathbf{a}=11,190(3)\text{\AA}$ $\mathbf{b}=6,557(2)\text{\AA}$ et $\mathbf{c}=5,226(1)\text{\AA}$. Le cristal serait en réalité de symétrie monoclinique avec un angle β légèrement différent de 90° . Les faibles dimensions du cristal ont imposé la réalisation des mesures de résistivité par une méthode deux pointes. A température ambiante, la résistivité mesurée suivant \mathbf{a} est de 5 m Ω .cm et de 40 m Ω .cm suivant \mathbf{b} , montrant l'anisotropie des propriétés électroniques du matériau. La dépendance en température de la résistivité du matériau est représentée figure 23, celle-ci montre un comportement semi-

conducteur de 390K à 50K. En dessous de 50K, la valeur de résistivité atteint $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$. Ce comportement semi-conducteur est en contradiction avec les calculs théoriques réalisés par Canadell et Whangbo. Cependant, ces calculs théoriques ont été faits pour une symétrie orthorhombique, ce qui pourrait être la cause de ce désaccord. Les mesures magnétiques effectuées sur ce terme révèlent l'installation d'un ordre antiferromagnétique à environ 15K. Selon les auteurs, une transition de phase structurale pourrait lui être associée. Et enfin, les auteurs suggèrent qu'une transition ODC pourrait avoir lieu au-dessus de 390K, faisant passer le système d'un état métallique à un état semi-conducteur. [Teweldemedhin1991]

2. Nouveaux résultats expérimentaux :

Nous venons de voir qu'aucune transition de phase n'a été reportée pour le terme $m=2$ dans la littérature. Cependant, les mesures préliminaires effectuées par A. Minelli et A. Bosak sur la ligne ID28 de l'ESRF (la ligne a récemment été « dédoublée » et permet de réaliser des expériences de diffraction X) montrent que les cristaux que nous avons synthétisés présentent une transition structurale à environ 280K. Nous avons alors réalisé un suivi DRX en température et des mesures de résistivité sur mono cristal afin de déterminer la nature de cette transition de phase jusqu'alors inobservée dans la littérature. Nous vous présentons ici les résultats obtenus sur ces cristaux de $m=2$.

2.1. Suivi DRX en température :

Un état modulé ayant été observé à basse température pour le terme $m=2$ des MPTBp par Arianna Minelli, nous avons tenté d'estimer la température de transition vers cette nouvelle phase par un suivi du diagramme de diffraction en température. Pour chaque température de mesure, le plan $(0k\ell)^*$, c'est-à-dire le plan où apparaissent les réflexions de sur-structure, est systématiquement reconstruit. Le suivi effectué en refroidissant le système vous est présenté figure 24. L'intensité des réflexions satellites a été relevée pour chaque température, en refroidissant le système et en le chauffant, puis comparée à l'intensité des réflexions principales. Cette comparaison est représentée au centre de la figure 24.

A température ambiante seules les réflexions principales, indexées par la maille orthorhombique de paramètres $a=5,223\text{\AA}$, $b=6,548\text{\AA}$, $c=11,191\text{\AA}$, sont observées sur la reconstruction du plan $(0k\ell)^*$. Lorsque le cristal est refroidi, quelques réflexions supplémentaires commencent à apparaître autour des réflexions principales à 285K et 280K. A 275K, toutes les réflexions principales sont entourées de réflexions satellites, l'ensemble du matériau a donc transité vers l'état modulé. Nous pouvons donc en déduire que la température de transition est comprise entre 280K et 275K.

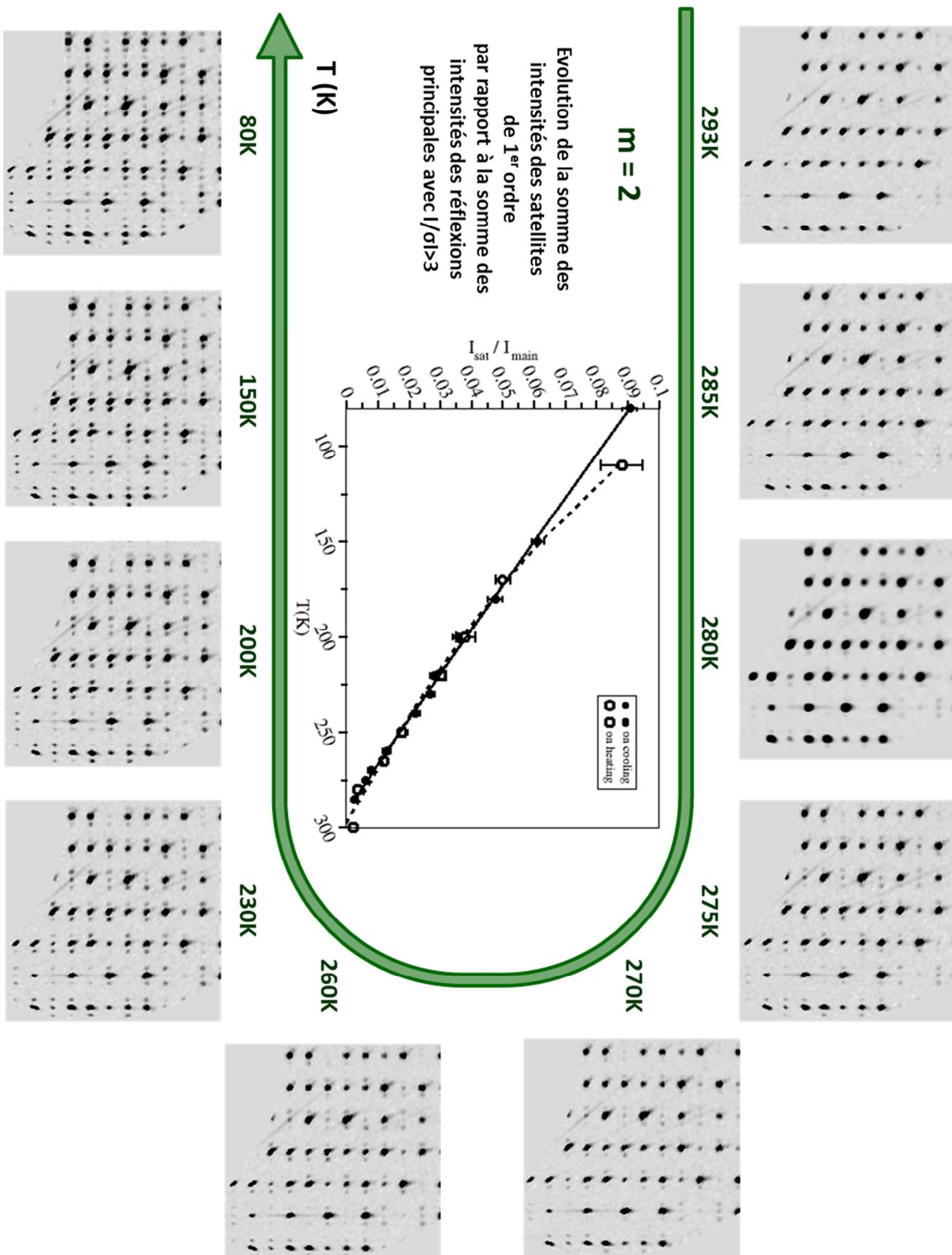


Figure 24 : Suivi en température du plan $(0k\ell)^*$ et de l'intensité des réflexions satellites du premier ordre d'un cristal de $m=2$.

Le refroidissement du système jusqu'à 80K, température minimale que l'on peut atteindre au laboratoire, montre une amplification de l'intensité des réflexions satellites à basse température. Des satellites du deuxième ordre sont même visibles en dessous de 210K, cependant leur intensité est très faible. Cette intensification graduelle est nettement mise en évidence sur le graphe au centre de la figure 24 pour les satellites du premier ordre. Il peut être remarqué que l'évolution de l'intensité des réflexions satellites à proximité de la température de transition est bien différente de ce qui a été observé par Foury *et al* pour le $m=4$ et le $m=6$ [Foury1993b]. Cependant, comme pour le terme $m=4$, aucune saturation de l'intensité n'est observée à basse température.

Les réflexions satellites apparaissant en dessous de 280K peuvent être indexées par le vecteur de modulation $\mathbf{q}=1/4\mathbf{b}^*$ dans la maille orthorhombique de paramètres $\mathbf{a}=5,222\text{\AA}$, $\mathbf{b}=6,533\text{\AA}$ et $\mathbf{c}=11,157\text{\AA}$. La figure 25 représente la reconstruction du plan $(0k\ell)^*$ à 80K.

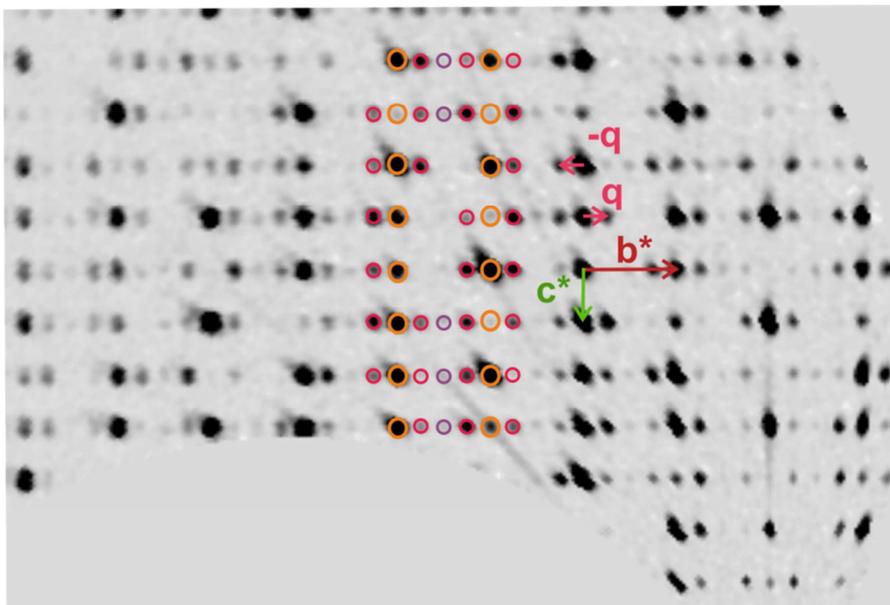


Figure 25 : Schématisation du processus d'indexation des réflexions satellites sur le plan $(0k\ell)^*$ à 80K. Les réflexions principales sont représentées en orange, les satellites du premier ordre sont en rose et les satellites du second ordre sont en violet.

Nous vous proposons maintenant d'étudier les modulations structurales associées à cette transition observée à $T_c \approx 275\text{K}$.

2.2. Structure du $P_4W_4O_{20}$ à température ambiante :

A température ambiante, la structure du $m=2$ n'est pas modulée. Pourtant l'indexation du diagramme de DRX n'est pas aussi facile que nous pourrions le penser. Le plan $(h0\ell)^*$, présenté en figure 26, semble simple à indexer en utilisant la maille bleue. Cependant, lorsqu'on regroupe toutes les réflexions collectées dans une même maille (figure 27), option proposée par Jana2006 [Petricek2014], des réflexions supplémentaires doublant les paramètres de maille b et c sont

observées. Celles-ci sont alors retrouvées sur le plan $(h1\ell)^*$: la maille bleue seule ne suffit donc pas à l'indexation de toutes les réflexions enregistrées. L'introduction de deux autres individus, dont la rotation par rapport au premier individu est de 60° , permet alors l'indexation complète du diagramme de diffraction comme le montre la figure 28 : le cristal de $m=2$ que nous étudions ici présente donc un phénomène de maclage multiple ; nous avons testé d'autres cristaux pour lesquels la présence de macles a également été révélée.

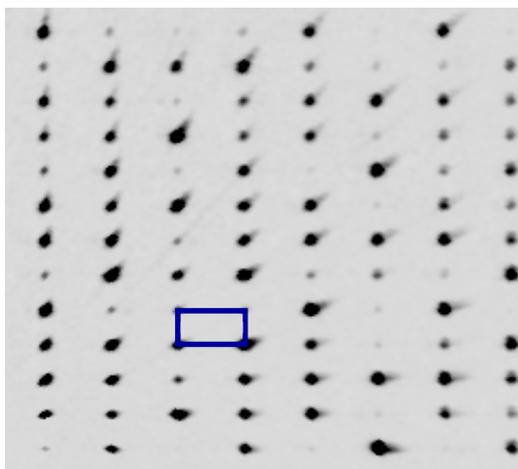


Figure 26 : Reconstitution du plan $(0k\ell)^*$ du $m=2$ à température ambiante. La maille orthorhombique déterminée précédemment est représentée en bleu.

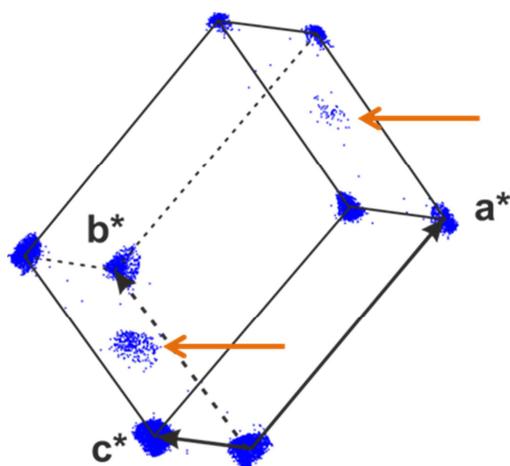


Figure 27 : Regroupement de toutes les réflexions enregistrées dans une unique maille. Des réflexions visualisées par les flèches orange en $1/2\mathbf{b}^*+1/2\mathbf{c}^*$ sont observées.

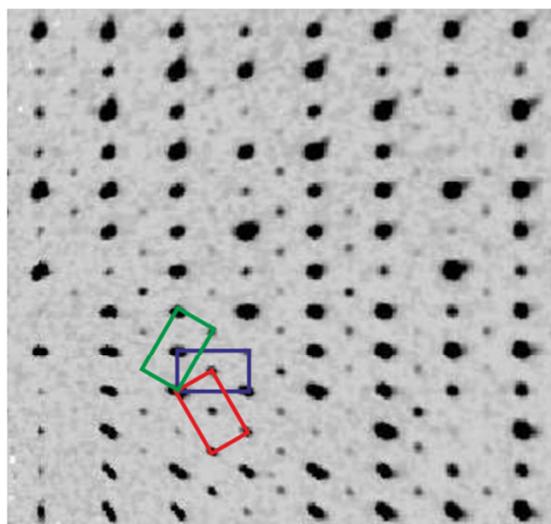


Figure 28 : Reconstruction du plan $(0k\ell)^*$ où l'introduction de deux individus supplémentaires est nécessaire à l'indexation de toutes les réflexions du diagramme.

L'intégration des données a pu être réalisée en utilisant la maille orthorhombique de paramètres $a=5,2230(9)\text{\AA}$, $b=6,5482(12)\text{\AA}$, $c=11,191(20)\text{\AA}$ en prenant en compte des individus repérés figure 28. Cette intégration, faite à l'aide de la suite de logiciel Apex II de Bruker

[Bruker2013], mène à une valeur de R_{int} , retraçant la différence d'intensité entre réflexions équivalentes, de l'ordre de 5,2%.

La résolution de la structure et son affinement ont été faits à l'aide du programme Jana2006, dans le groupe d'espace $P2_1cn$, en utilisant 999 réflexions indépendantes observées ($I > 3\sigma$). La structure peut être décrite à partir d'un atome de tungstène, un phosphore et 5 atomes d'oxygène ; seul les ADP du W sont considérés anisotrope. 33 paramètres sont utilisés pour modéliser les atomes.

Un facteur d'accord de 2,76% est finalement obtenu, témoignant de la qualité de la structure finale. Les paramètres d'affinement finaux et les paramètres structuraux sont reportés respectivement dans le tableau 4 ci-dessous et le tableau 3 en annexe. L'obtention de ce facteur d'accord de 2,76% n'indique aucun abaissement de symétrie à cette température tel que celui proposé par Teweldemedhin *et al* [Teweldemedhin1991].

La structure du $m=2$ vous est présentée suivant différentes vues sur les figures 29 et 30. La comparaison avec les figures 21 et 22 montre un en parfait accord avec les résultats de Kinomura *et al* et Wang *et al* [Kinomura1988 ; Wang1989]. Les chaînes constituées de deux octaèdres de WO_6 séparées par des groupements phosphate et courant suivant **a** observées dans la littérature sont bien retrouvées dans notre structure. Notons que la figure 30 fait particulièrement bien ressortir le caractère 1D des « couches » d'octaèdres de WO_6 .

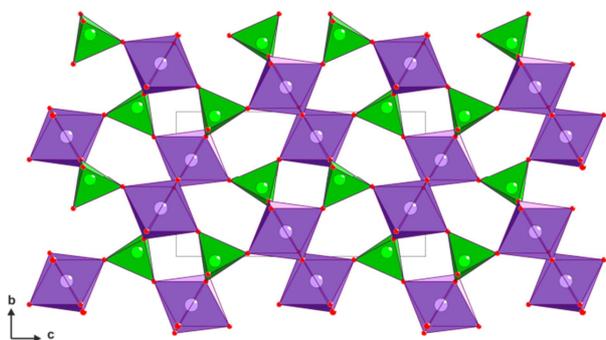


Figure 29 : Représentation de la structure du $m=2$ à température ambiante vue suivant **a**. Des groupements de deux octaèdres de WO_6 isolés par des tétraèdres de PO_4 sont mis en évidence.

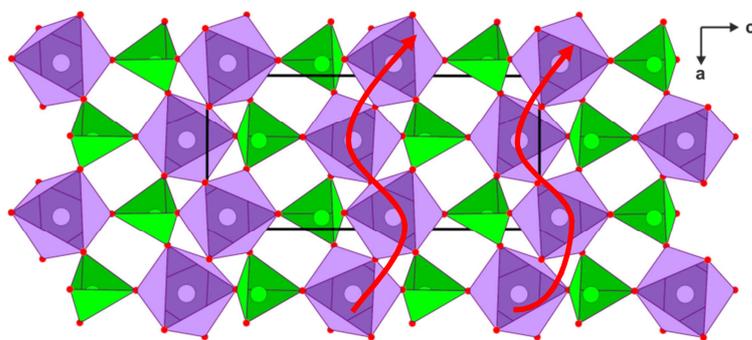
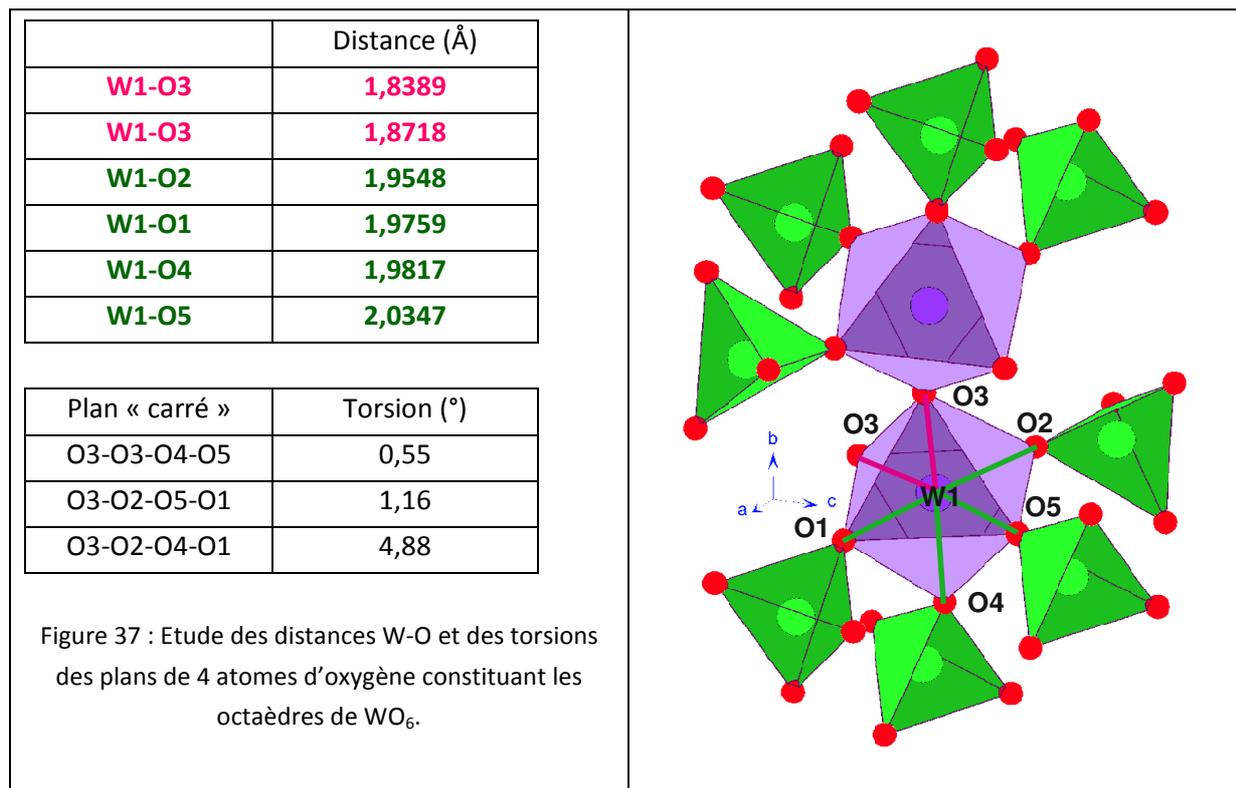


Figure 30 : Représentation de la structure du $m=2$ à température ambiante vue suivant **b**. Des chaînes d'octaèdres de WO_6 courant suivant **a** sont mises en évidence (flèches rouges), montrant le caractère unidimensionnel des couches de WO_3 .

Tableau 4 : Caractéristiques du cristal à température ambiante	
Formule empirique	$P_4W_4O_{20}$
Masse molaire [g/mol]	1179,3
Système cristallin	Orthorhombique
Super groupe d'espace	$P2_1cn$
a, b, c [Å]	5,2230(9), 6,5482(12), 11,191(20)
α, β, γ [°]	90 90 90
V [Å ³]	382,746
Z	1
Densité calculée [g/cm ³]	5,1163
Coefficient d'absorption μ [mm ⁻¹]	30,488
Conditions d'enregistrement	
Diffractomètre	Goniomètre Nonius, CCD Apex II Bruker
Température [K]	300K
Radiation [Å]	Mo : 0,71073Å
Distance cristal-détecteur (mm)	35
Mode d'enregistrement	Balayage Ω / Φ
Domaine angulaire 2θ [°]	66°
Temps d'exposition par degré (s)	15s/°
Indices limitants	$0 \leq h \leq 8$ $0 \leq k \leq 10$ $0 \leq l \leq 18$
Réflexions observées avec $I > 3\sigma$	999
Correction d'absorption	SADABS
Résolution et affinement	
Logiciel	Jana
Méthode de résolution	Charge flipping
Paramètre de déplacement atomique	isotrope
Nombre de paramètres affinés	37
Facteur d'accord	2,91
Schéma de pondération	Poisson
GoF	1,54



L'analyse des distances W-O révèle que les liaisons dans lesquelles sont impliqués des atomes d'oxygène joignant deux atomes de tungstène entre eux, en rose sur la figure 37, sont bien plus courtes que les liaisons concernant des atomes d'oxygène impliqués à la fois dans la formation d'un octaèdre et d'un tétraèdre, en vert. L'examen de la torsion de chaque plan « carré » constituant l'octaèdre construit autour de W1 montre que le plan impliquant les deux atomes d'oxygène liés à deux atomes de tungstène est plus faiblement distordu que ceux impliquant majoritairement des oxygènes liés à un atome de tungstène et de phosphore. Les octaèdres de WO_6 du matériau sont donc quelque peu distordus et les atomes de tungstène légèrement décentrés.

La structure obtenue à température ambiante est donc en adéquation avec les descriptions faites par Wang *et al.* Nous vous proposons maintenant de nous intéresser à la structure du $m=2$ résolue à 110K, c'est-à-dire dans son état modulé.

2.3. Structure modulée du $m=2$ à 110K :

Afin de résoudre la structure du $m=2$ à l'état modulé, une collecte de données à 110K, c'est-à-dire bien en dessous de la température de transition, a été effectuée au laboratoire. Une intégration a été faite dans la maille orthorhombique de paramètres $a=5,2217(7)\text{Å}$, $b=6,5328(9)\text{Å}$, $c=11,1571(15)\text{Å}$ avec un ordre de réflexions satellites, indexées par $\mathbf{q}=0,25\mathbf{b}^*$. Le facteur d'accord R_{int} retraçant la différence d'intensité entre réflexions équivalentes est de l'ordre 3,7%.

La résolution structurale et son affinement ont été faits à l'aide du programme Jana2006 dans le groupe de super espace orthorhombique $P2_1cn(0\sigma_10)00s$. L'affinement structural, mené à l'aide de l'application d'une modulation de position (développement en série de Fourier jusqu'à l'ordre 1) pour tous les atomes de la structure, conduit à un facteur d'accord de 3,04% sur les réflexions principales, de 7,75% sur les réflexions satellites du premier ordre. Le facteur d'accord global est alors de 4,21%, ce qui est tout à fait satisfaisant.

Puisque le vecteur de modulation n'a qu'une composante rationnelle, la modulation est commensurable et donc seules quelques valeurs de t ont une signification physique ; il est donc nécessaire de choisir une section de notre super cristal. L'analyse des différentes sections possibles nous conduit à deux possibilités :

- $t=0 + v/4$ avec v entier qui conduit à une surstructure (\mathbf{a} , $4\mathbf{b}$, \mathbf{c}) avec pour groupe d'espace $P2_111$
- $t=1/16 + v/4$ avec v entier qui conduit à une surstructure (\mathbf{a} , $4\mathbf{b}$, \mathbf{c}) avec pour groupe d'espace $P1c1$

On constate donc que quel que soit la section considérée le cristal a , dans l'espace physique, une symétrie monoclinique et donc que la transition induit un abaissement de symétrie de l'orthorhombique au monoclinique. Nous avons alors conduit l'affinement dans chacune des deux sections mais nous n'avons pu obtenir de résultats suffisamment significatifs pour décider quelle est la section réelle. Nous aurions besoin de réaliser une expérience avec un instrument assez résolutif pour mettre en évidence une déviation de l'angle α ou β de 90° et finaliser notre choix.

Les paramètres d'affinement et les paramètres structuraux sont regroupés respectivement dans le tableau 5 ci-dessous et le tableau 4 en annexe.

La structure obtenue est présentée figures 32-a et 32-b suivant deux vues différentes. La figure 32b permet de visualiser l'effet de la modulation sur la position des atomes d'oxygène ainsi que la déformation des octaèdres de WO_6 en découlant. Cette déformation peut être quantifiée par des calculs de torsion des plans « carrés » constituant chaque octaèdre de la structure, comme effectué précédemment pour la structure à température ambiante. Par la suite, ce calcul sera effectué pour chaque analyse structurale afin de quantifier la déformation globale de chaque octaèdre. Cette quantification consiste à déterminer la torsion moyenne de chaque plan carré sur la super-maille et d'en faire la somme pour chaque octaèdre. Le calcul de cette somme de torsions

moyennes permet alors de comparer aisément la déformation moyenne des octaèdres de la structure.

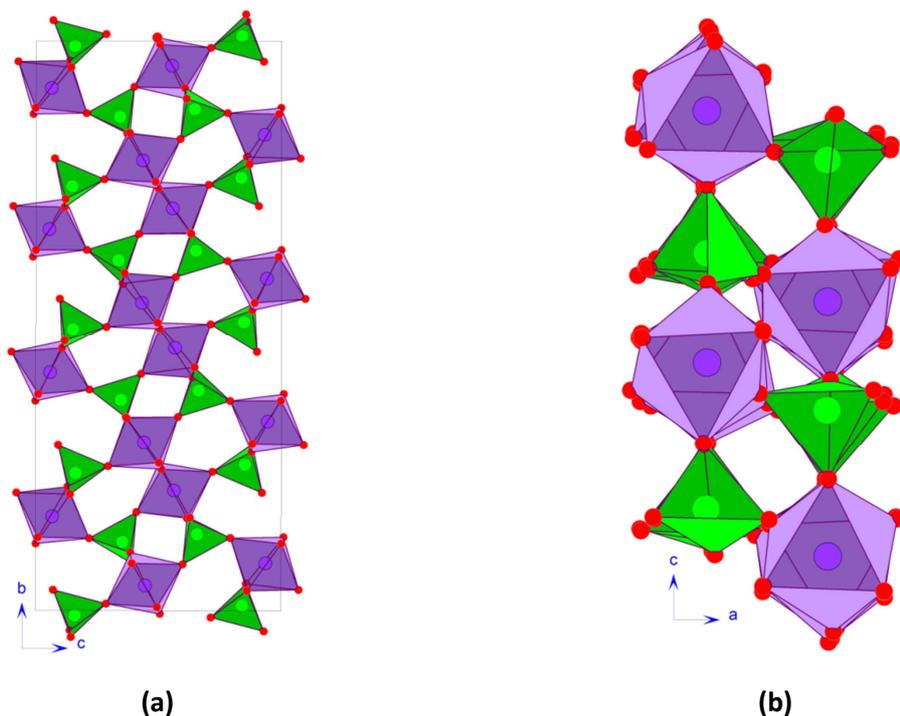
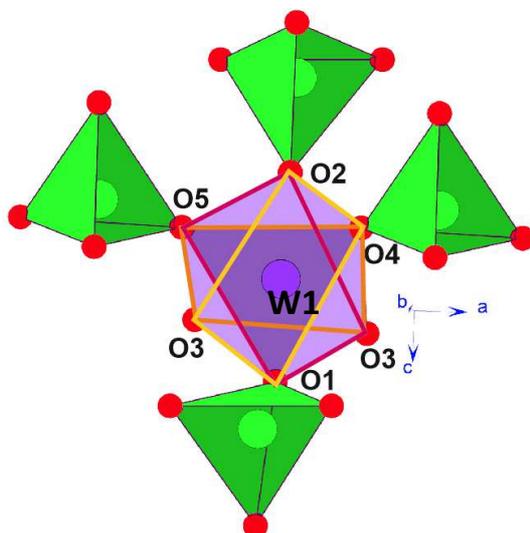


Figure 32 : Projection de la super-maille (**a**, **4b**, **c**) du terme $m=2$ à 110K selon **a** (a) et selon **b** (b)



	Torsion moyenne (°)	Torsion minimale (°)	Torsion maximale (°)
O5-O2-O3-O1	7,1(3)	2,5(3)	12,2(3)
O3-O3-O4-O5	-0,5(3)	-5,3(4)	3,9(3)
O3-O1-O4-O2	4,6(3)	0,4(3)	8,8(3)
Σ torsions moyennes	12,2°		

Figure 33: Calcul des torsions des plans carrés de l'octaèdre formé autour de W1 sur la super-maille (**a**, **4b**, **c**).

Tableau 5 : Caractéristiques de cristal à 110K	
Formule empirique	P ₄ W ₄ O ₂₀
Masse molaire [g/mol]	1179,3
Système cristallin	Orthorhombique
Super groupe d'espace	P2 ₁ cn(0σ ₂ 0)00s
a, b, c [Å]	5,2217(7), 6,5328(9), 11,1571(15)
α, β, γ [°]	90 90 90
Vecteurs de modulation	0 ¼ 0
V[Å ³]	380,59(9)
Z	1
Densité calculée [g/cm ³]	5,1452
Coefficient d'absorption μ [mm ⁻¹]	30,66
Conditions d'enregistrement	
Diffractomètre	Goniomètre Nonius, CCD Apex II Bruker
Température [K]	110K
Radiation [Å]	Mo : 0,71073Å
Distance cristal-détecteur (mm)	35
Mode d'enregistrement	balayages Ω / Φ
Domaine angulaire 2θ [°]	78°
Temps d'exposition par degré (s)	15 s/°
Indices limitants	-9 ≤ h ≤ 9 -10 ≤ k ≤ 12 -15 ≤ l ≤ 20
Réflexions observées avec I > 3σ	2970
Réflexions principales avec I > 3σ	1432
Réflexions satellites avec I > 3σ	1 ^{er} ordre : 1529, 2 ^{ème} ordre : 9
Correction d'absorption	SADABS
Résolution et affinement	
Logiciel	Jana
Méthode de résolution	Charge flipping
Paramètre de déplacement atomique	anisotrope
Nombre de paramètres affinés	107
Facteur d'accord global	4,21
Facteur d'accord sur les réflexions principales	3,04
Facteurs d'accord sur les réflexions satellites	Ordre 1 : 7,75, ordre 2 : 91,11
Schéma de pondération	Poisson
GoF	1,62

Dans le cas du terme m=2, la structure n'est constituée que d'un octaèdre dont les atomes sont modulés. Cette modulation commensurable permet d'avoir accès à toutes les positions atomiques possibles dans le matériau en générant la super-maille (**a**, **4b**, **c**). Les torsions seront donc calculées pour chacun des plans « carrés » de cette super-maille à l'aide des programmes « dist » et « graph t » de Jana2006. Ces torsions vous sont présentées dans la figure 33.

La somme des torsions des plans « carrés » pour cet octaèdre à température ambiante est de $6,591^\circ$. La déformation moyenne de l'octaèdre à 100K, estimée à $12,2^\circ$, est environ deux fois plus importante qu'à 300K. Il est important de ne pas oublier que cette déformation varie d'une maille à l'autre et que ce calcul permet simplement d'avoir une idée de l'intensité de cette déformation dans le matériau.

Cette déformation, plus prononcée qu'à 300K, provient de la modulation de la position des atomes du matériau. Le logiciel MoleCoolQt [Hübschle2011] permet l'observation directe des modulations au sein de la structure en proposant la visualisation des déplacements atomiques via des courbes de Lissajous. Les valeurs de la section t sont représentées par des couleurs, comme nous pouvons le voir figures 34, 35 et 36. Une même couleur indique la position de tous les atomes d'une maille.

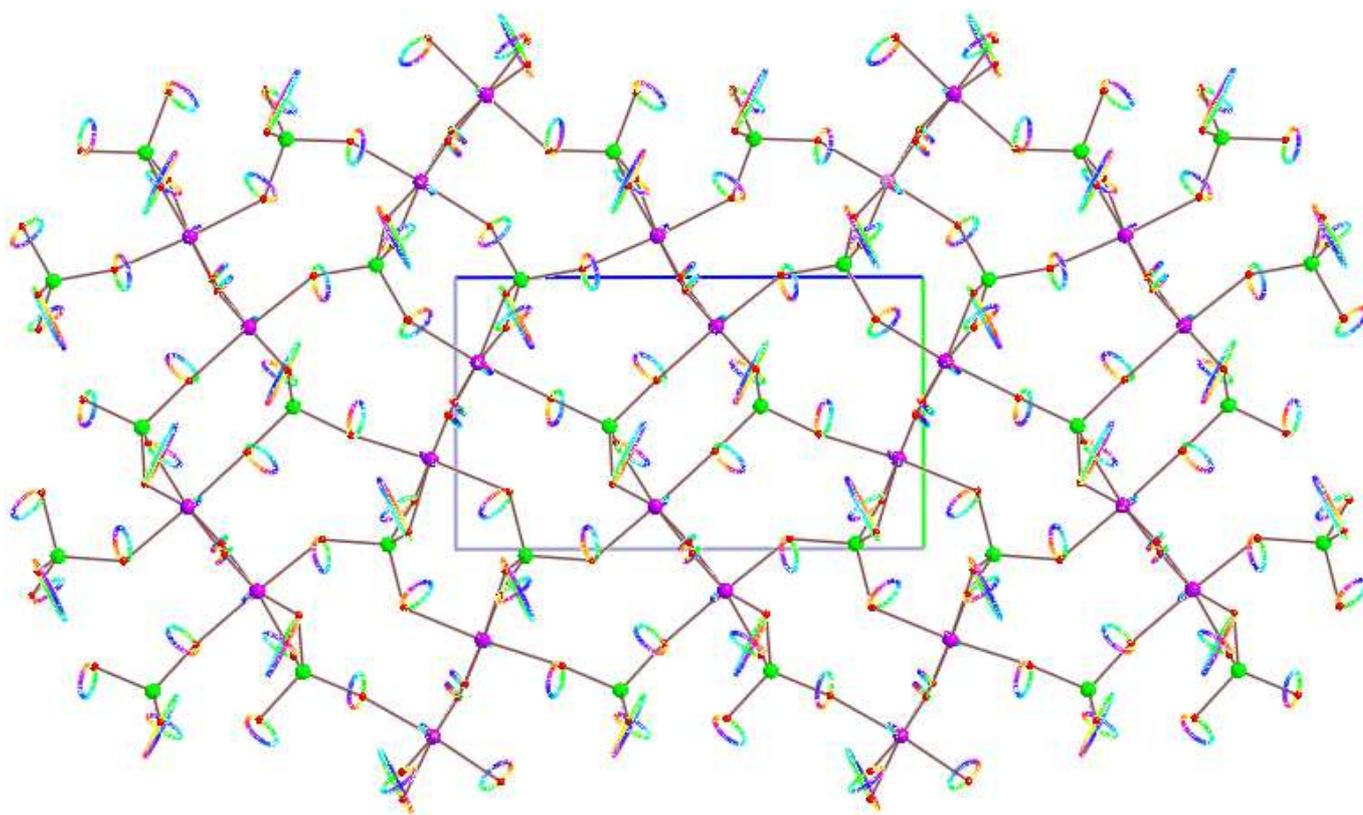


Figure 34 : Représentation de la structure modulée du $m=2$, vue suivant a , donnée par le logiciel MoleCoolQt [Hübschle2011]. Les courbes de Lissajous représentent les déplacements des atomes de maille en maille avec une couleur associée pour chaque valeur de t . Sur cette figure les déplacements ont été multipliés par deux pour plus de clarté. Les atomes de phosphore sont représentés en verts, les oxygènes en rouge et les tungstènes en violet.

L'observation des figures 34, 35 et 36 permet de se rendre compte que les atomes d'oxygène, en rouge, subissent de très forts déplacements comparés à ceux des atomes de tungstène et de phosphore. Le déplacement des atomes d'oxygène peut atteindre jusqu'à $0,444(1)\text{\AA}$ contre $0,095(1)\text{\AA}$ pour les atomes de tungstène et $0,110(1)\text{\AA}$ pour le phosphore. Si on s'intéresse maintenant aux couleurs représentant les valeurs de la section t , sur la figure 35 nous pouvons nous apercevoir que les atomes d'oxygène d'un même tétraèdre sont basculés quasiment de la même manière ; cette forte modulation que présente les atomes d'oxygène consisterait en fait en un basculement (« tilt ») des tétraèdres de la structure. La figure 36, présentant une chaîne d'octaèdre vue suivant (011) , montre qu'il en est de même pour les octaèdres de la structure.

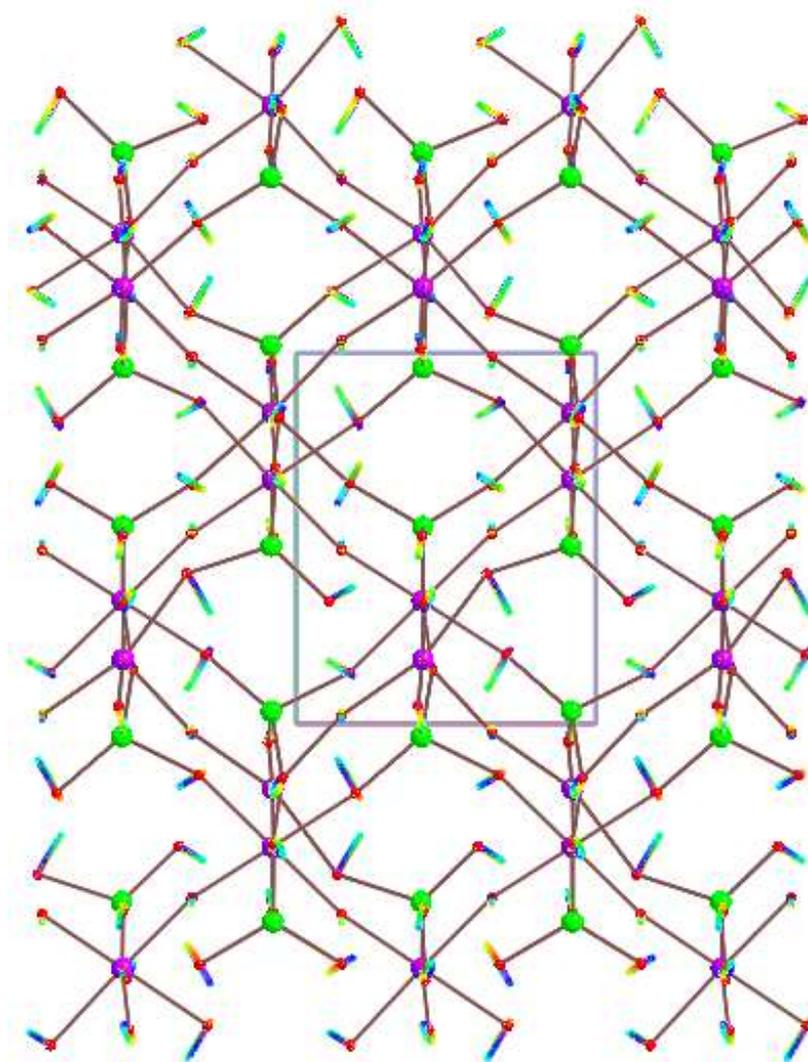


Figure 35 : Représentation de la structure modulée du $m=2$, vue suivant c , donnée par le logiciel MoleCoolQt [Hübschle2011]. Même légende que pour la figure 34.

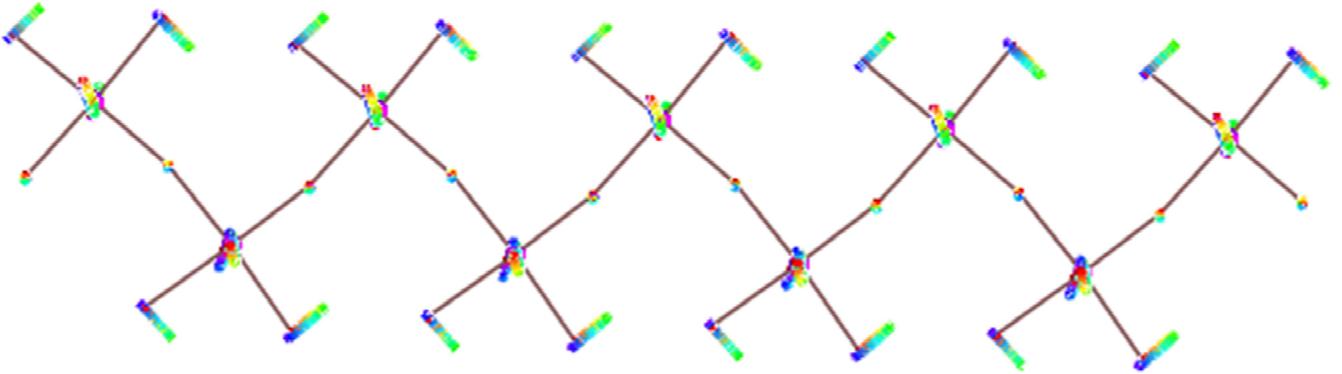


Figure 36 : Représentation de la structure modulée du $m=2$, vue suivant (011), donnée par le logiciel MoleCoolQt [Hübschle2011]. Même légende que pour la figure 34.

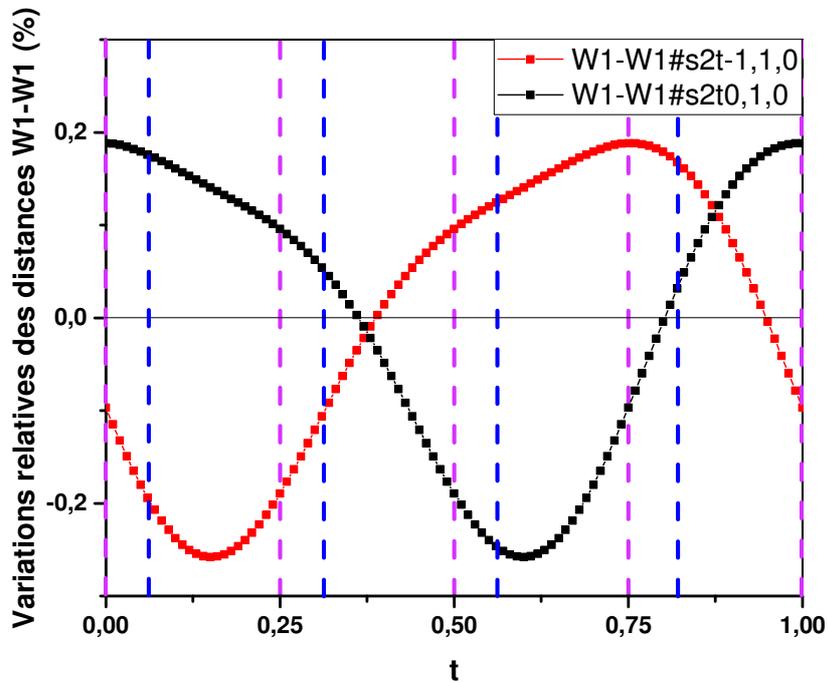


Figure 37 : Variations relatives des distances W1-W1 en fonction de t . Les traits en pointillés violets et bleus indiquent la position des points physiquement significatifs pour les sections $t=0$ et $t=1/16$ respectivement.

L'état modulé du $m=2$ est donc caractérisé par un basculement des tétraèdres de PO_4 et des octaèdres de WO_6 d'une maille à l'autre, s'exprimant par des déplacements des atomes d'oxygène extrêmement élevés, avec formation de dimères d'atomes de tungstène.

2.4. Mesures physiques :

Une transition structurale, caractérisée par l'apparition de réflexions satellites sur le diagramme de diffraction des rayons X, a été détectée à environ 280K. Si, comme pour le $m=4$ et le $m=6$, cette transition vers un état modulé est liée à l'installation d'une Onde de Densité de Charges, une signature ODC est attendue dans les propriétés de transport du matériau. La mesure de la résistivité du matériau et l'observation d'une anomalie à environ 280K serait alors en faveur de l'existence d'un état ODC chez le $m=2$. Des mesures de résistivité ont donc été réalisées sur un cristal de $m=2$ dont la qualité a préalablement été contrôlée par DRX. Le cristal, sur lequel les mesures physiques ont été faites, vous est présenté sur les figures 38 et 39.

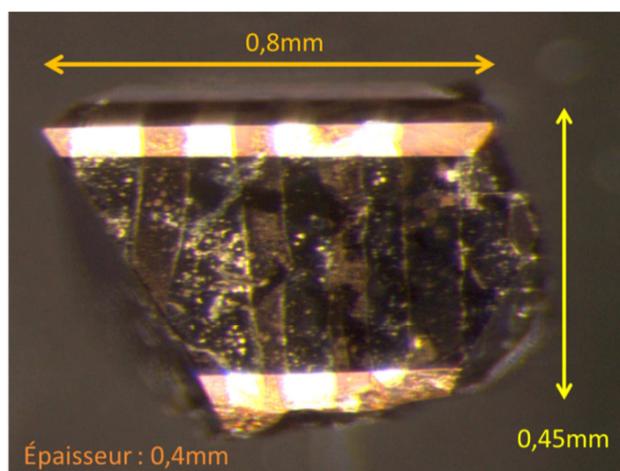


Figure 38 : Photographie du cristal de $m=2$ mesuré après dépôt des plots de platine.

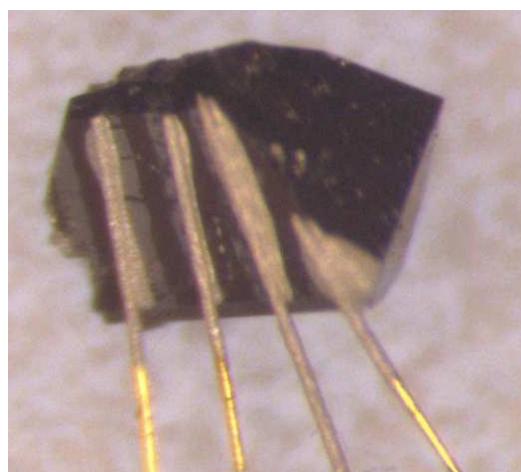


Figure 39 : Photographie du cristal de $m=2$ mesuré contacté. Agrandissement : $\times 40$.

La mesure de résistivité obtenue sur PPMS vous est présentée figure 40. Celle-ci est bien plus complexe que les mesures reportées dans la littérature [Teweldemedhin1991]. Trois anomalies sont repérées sur la courbe de résistivité : deux bosses, à 285K et 180K, et une anomalie abrupte à 120K menant à un comportement isolant.

Cette dernière anomalie est caractérisée par un changement de résistivité très important, ceci nous laisse penser que le comportement résistif du matériau pourrait être non-linéaire, comme cela peut être observé pour certains matériaux à ODC comme le TTF-TCNQ [Cohen1976] et le $NbSe_3$ [Ong1977]. Le PPMS régulant le courant injecté tout au long de la mesure, les anomalies observées dans la courbe présentée figure 40 peuvent donc être induites par la non-linéarité de la réponse du cristal et ne reflèteraient donc pas la réponse réelle du cristal.

Des mesures de courant en fonction de la tension aux bornes du cristal ont alors été réalisées en fonction de la température afin d'observer si le cristal présente un comportement non-linéaire. La figure 41 représente ces mesures faites à 250K, 240K, 230K et 220K. Un comportement ohmique du

matériau est bien observé à 250K. A 240K, la dépendance courant-tension devient alors non-linéaire, comportement qui persiste à plus basses températures. Sur la figure 42 sont alors représentées les pentes associées aux régimes hautes valeurs de courant, en bleu, et faibles valeurs de courant, en rouge ; pour simplifier, la figure 42 représente les pentes des droites rouges et bleues de la figure 41 en fonction de la température. Compte tenu des incertitudes associées à chaque valeur, nous pouvons considérer que le régime non-linéaire est atteint pour des températures $T \leq 250K$. Ceci signifie que le comportement résistif obtenu figure 40 peut être considéré comme réel pour les températures où une linéarité est observée, soit $T > 250K$. L'anomalie observée à 285K, c'est-à-dire avant l'apparition de la non linéarité, est donc significative. De plus, cette anomalie correspond à la transition vers un état modulé observée en DRX, apparaissant entre 280K et 275K. Cette anomalie pourrait donc être la signature de l'installation d'un état ODC en dessous de 285K.

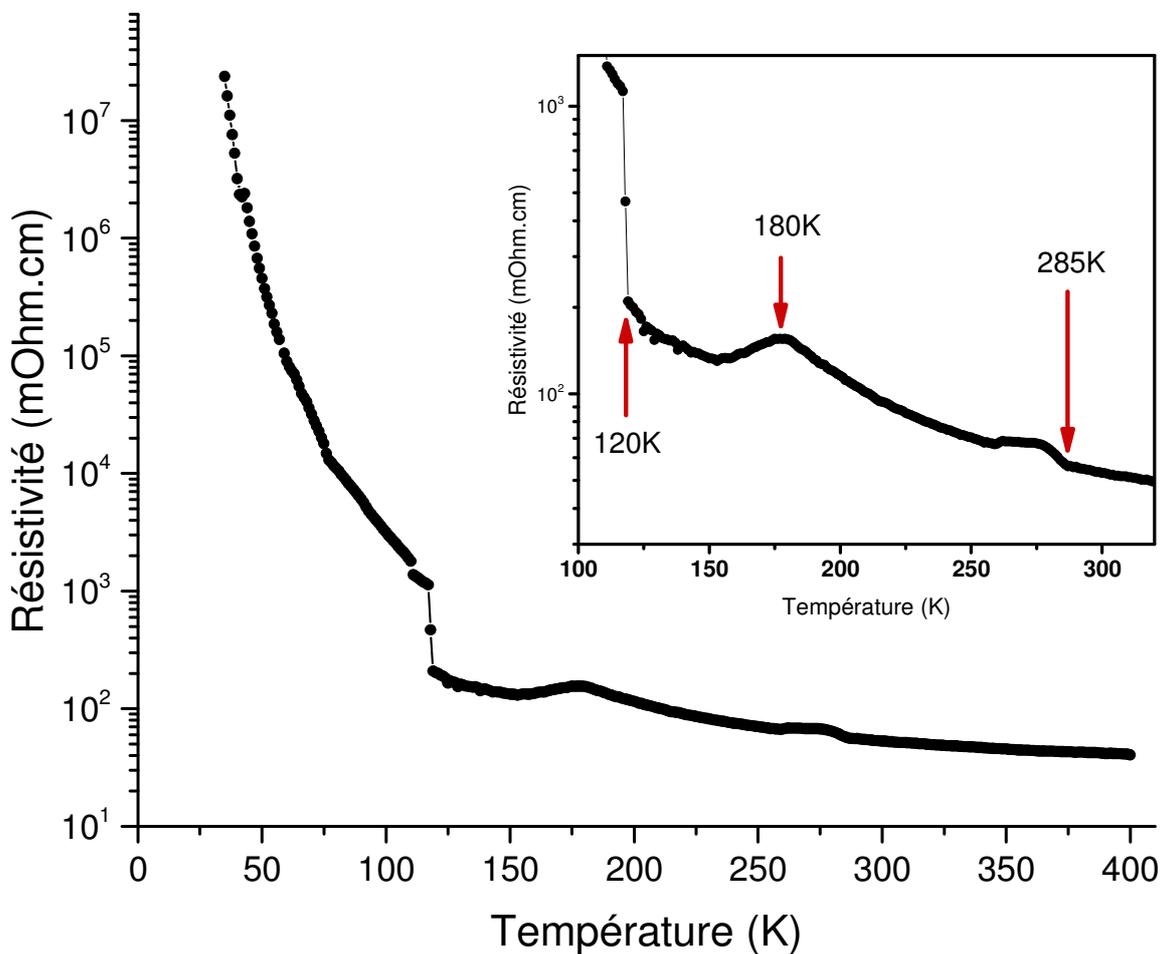


Figure 40 : Courbe de résistivité obtenue pour le $m=2$, $P_4W_4O_{20}$ au PPMS Quantum Design ©. Trois anomalies résistives sont observées à environ 285K, 180K et 120K (flèches rouges).

Le comportement non-linéaire observé en dessous de 250K pourrait être le reflet d'un désancrage d'une ODC. Dans ce cas, l'injection dans le cristal d'un fort courant, supérieur à un courant seuil, permettrait alors de décrocher l'ODC des impuretés du réseau et un glissement de

celle-ci serait alors observé. Ce glissement se traduit alors par un meilleur transport des charges électriques par le matériau et donc par l'apparition d'une contribution supplémentaire en intensité :

$$I_{mesurée} = I_{loi\ d'ohm} + I_{ODC}$$

Cette nouvelle contribution serait à l'origine du comportement non-ohmique observé.

Toujours dans l'hypothèse où le comportement non-linéaire du matériau serait dû à une ODC, aux températures supérieures à 250K l'ODC serait peu sensible aux défauts structuraux et il n'y aurait pas d'ancrage de l'ODC sur les impuretés du cristal ; un glissement de l'ODC apparaîtrait dès l'injection d'un très très faible courant. L'observation d'un comportement non-ohmique en dessous de 250K montrerait que le système admet, à ces températures, un certain désordre structural provoquant le piégeage de l'ODC à faible courant.

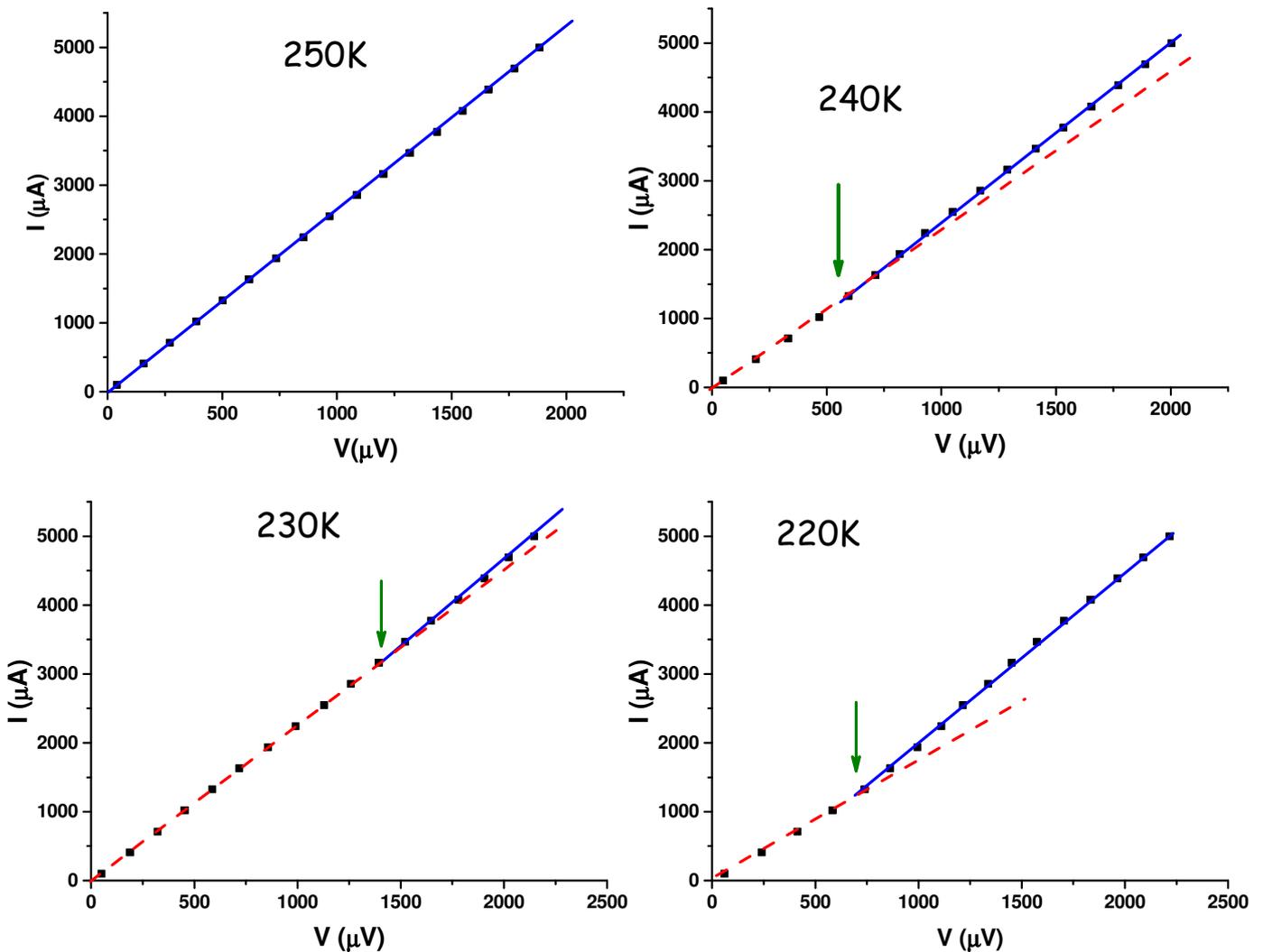


Figure 41 : Courbes I(V) obtenues pour le m=2 à différentes températures. Les droites bleues et rouges permettent d'ajuster les comportements aux régimes hautes valeurs de courant et basses valeurs de courant respectivement. Le point d'inflexion signalé par une flèche verte révèle la non linéarité et pointe le courant à partir duquel l'onde est dépiégée. Dans ce cas, la droite bleue représenterait le régime de glissement de l'ODC et la droite rouge le régime où l'ODC est ancrée au matériau.

Un élément en faveur de la thèse d'un dépiégeage d'ODC au sein de ce matériau serait l'apparition de bruit de large bande au moment où la réponse en tension de l'échantillon devient non-linéaire, c'est-à-dire au moment où le régime de glissement serait initialisé [Bhattacharya1985]. Ce bruit reflèterait les dynamiques des déformations internes du condensat ODC. Il a déjà été mesuré pour plusieurs systèmes à ODC dont le NbSe₃ [Richard1982 ; Fleming1979] et le TaS₃ [Zettl1983 ; Maeda1983]. Les mesures de bruit ont été effectuées sur notre composé à 220K et sont présentées figure 43. On repère 3 régimes de bruit différents :

- régime I : avec un bruit quasi nul, lié au piégeage de l'ODC
- régime II : associé à une très forte élévation du bruit et au dépiégeage de l'ODC. L'élévation du bruit apparaît lorsque l'ODC commence à glisser à 220K.
- régime III : avec une chute du bruit qui correspond à la mise en place d'un déplacement cohérent de l'ODC dans le système. Le bruit ne retombe pas à zéro à cause des interactions avec les défauts du cristal.

On retrouve donc la signature attendue dans la littérature dans le cas d'un dépiégeage d'ODC.

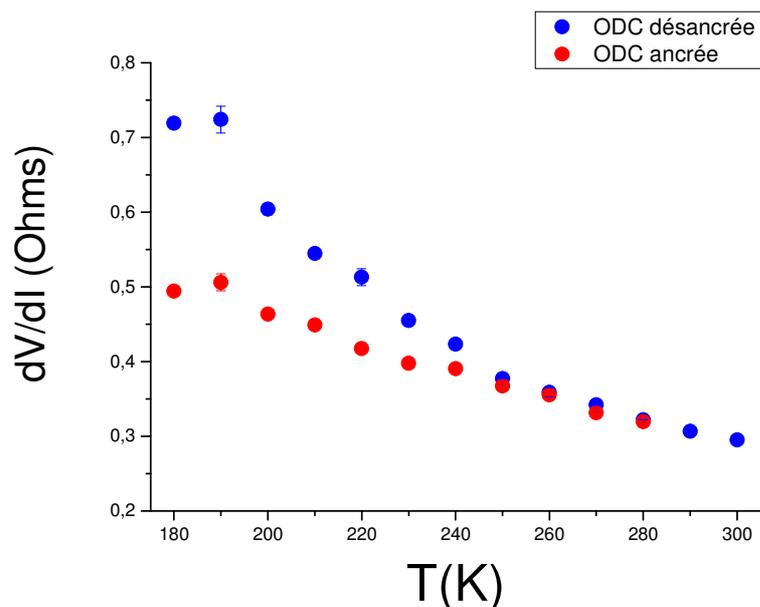


Figure 42 : Evolution de la valeur de la pente dV/dI en fonction de T . Le régime de glissement de l'ODC (ODC désancrée) est représenté en bleu et le régime où l'ODC est piégée par les défauts du matériau (ODC ancrée) en rouge. Ces valeurs sont issues des courbes $I(V)$ présentées figure 41. Un changement de pente, et donc une non-linéarité, est mis en évidence par la séparation des deux séries de points, c'est-à-dire en dessous de 250K.

La valeur du courant seuil auquel apparaît la non-linéarité dans les courbes $I(V)$ a été déterminée et reportée pour différentes températures sur la figure 44. L'analyse de ce graphe est effectuée dans l'hypothèse où une ODC serait installée au sein du matériau.

Aux températures inférieures à 220K une évolution linéaire de la valeur de courant seuil en fonction de la température est observée, passant 2,4mA à 180K à 1,23mA à 220K. Ceci traduit le fait que l'onde de densité de charges est bien établie, ordonnée.

A partir de 220K, une augmentation brutale de la valeur du courant seuil est observée. Ceci pourrait être expliqué par une élasticité de l'ODC (une ODC moins bien ordonnée qu'à $T < 220K$) lui permettant d'avoir un meilleur ancrage sur les défauts du matériau. En raison de cet ancrage, le courant à injecter afin de la faire glisser est bien plus fort qu'à plus basse température. A 230K, l'ODC est ancrée sur les défauts du réseau cristallin pour des courants inférieurs à 3,28 mA, soit plus de deux fois la valeur du courant seuil à 220K. Cette détérioration de l'ordre de l'ODC pourrait être expliquée à l'aide de la figure 45, représentant l'évolution du rapport entre la somme des intensités des réflexions satellites du second ordre et la somme des intensités des réflexions principales, obtenues par thermo-DRX. Ces réflexions satellites apparaissent pour des températures inférieures à 250K. Deux régimes différents peuvent être mis en évidence : une zone de température où l'intensité des réflexions satellites du second ordre est faible, de 250K à 210K, et une gamme de température où l'intensité de ces réflexions croît de manière importante, en dessous de 210K. Ces deux régimes reflètent l'ordre structural de l'ODC. De 250K à 210K la longueur de cohérence de l'ODC est faible, peu d'états électroniques sont condensés menant à une densité d'ODC faible et mal établie dans le matériau. Ce régime de faible cohérence est alors directement retrouvé sur la figure 44 entre 250 et 220K. En dessous de 210K, l'augmentation de l'intensité des réflexions satellites prouve un gain d'ordre structural de l'ODC : l'ODC est alors bien ordonnée sur l'intégralité du matériau, expliquant le régime linéaire observé en dessous de 220K sur la figure 44. Il est important de noter que ce comportement non monotone de $I_c(T)$ a déjà été observé dans plusieurs composés à ODC, comme reporté par Grüner [Grüner1988].

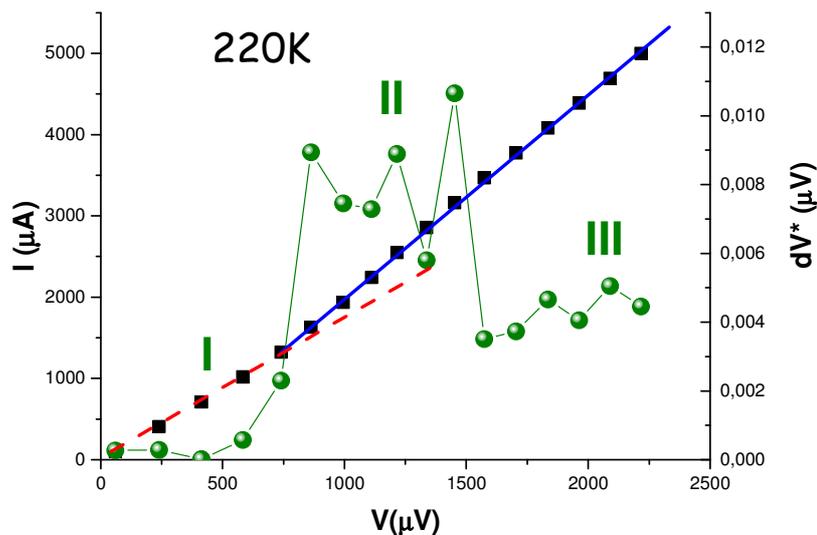


Figure 43 : Superposition de la courbe $I(V)$ obtenue à 220K de la figure 41 et de la mesure du bruit associé à cette mesure (cercles pleins verts). Trois régimes de bruit I, II et III sont identifiés.

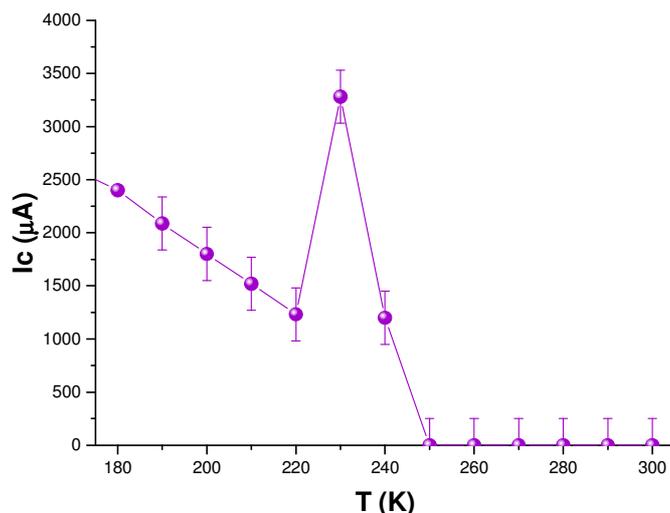


Figure 44 : Evolution de la valeur de courant à injecter dans le matériau pour atteindre le régime de glissement de l'ODC.

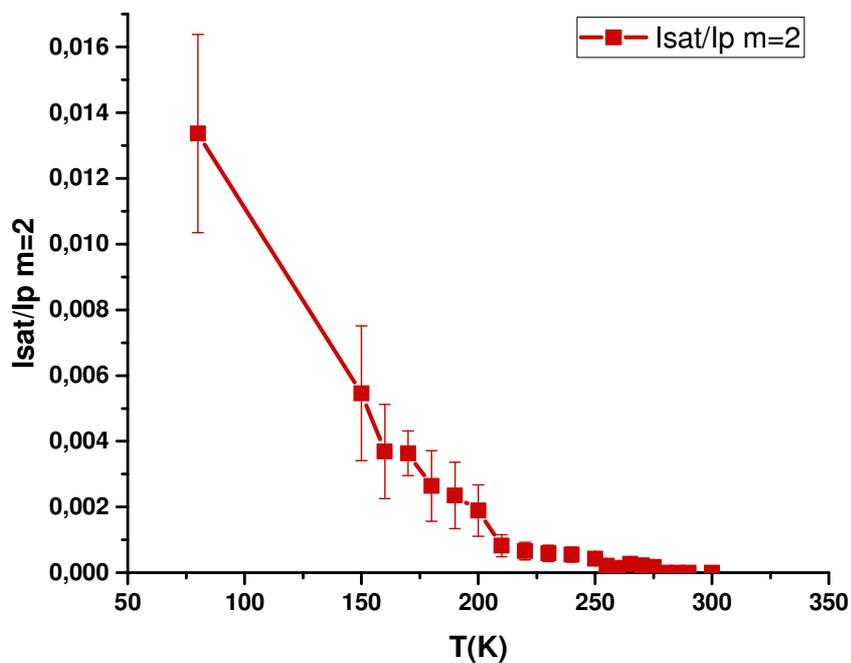


Figure 45 : Evolution de l'intensité des réflexions satellites du second ordre par rapport à l'intensité des réflexions principales en fonction de la température.

Nous avons donc pu mettre en évidence, à l'aide de mesures de résistivité par la méthode 4 pointes, que le $P_4W_4O_{20}$ est métallique à haute température, comme prédit par les calculs de Canadell et Whangbo [Canadell1990], avec une résistivité de 53mOhm.cm à 300K. Cette différence avec les mesures de résistivité reportées dans la littérature [Teweldemedhin1991] peut provenir principalement soit de la qualité des échantillons étudiés par Teweldemedhin *et al* soit de la méthode de mesure utilisée par Teweldemedhin *et al* : une technique 2 pointes, conduisant à des mesures moins fiables.

Une réponse résistive non-linéaire de l'échantillon a également pu être mise en évidence en dessous de 250K. Au changement de régime dans les courbes $I(V)$ est associée l'apparition d'un bruit, typiquement observé dans les systèmes à ODC. Ces observations couplées aux informations sur la modulation structurale ainsi qu'à la mise en évidence de l'amollissement d'un mode phonon à la transition par A. Minelli et A. Bosak (ID28, ESRF) sont de très fortes indications que le système admet une ODC à basse température, comme prédit par Canadell et Whangbo. La preuve de l'ohmicité de la réponse du matériau au-dessus de 250K par des mesures courant-tension permet d'affirmer qu'il y a bien une anomalie résistive détectée à 285K. Cette anomalie associée à l'apparition de réflexions satellites observée en DRX mettent alors en évidence la température de transition, $T_c=285K$, vers l'état ODC admise par le terme $m=2$ des MPTBp. Ce terme est alors le premier des MPTB où un phénomène de non-linéarité et un dépiégeage d'ODC sont reportés.

3. Conclusion :

L'étude du $m=2$ est survenue de façon tout à fait inattendue en fin de thèse. Contre toute attente, ces cristaux se sont révélés plus intéressants que prévus puisqu'aux cours d'une analyse DRX en température une transition structurale a été mise en évidence. En dessous de $T_{c1} \sim 280K$ des réflexions satellites en position $q=1/4b^*$ apparaissent sur les diagrammes de diffraction X et révèlent la présence d'une modulation structurale commensurable. Cette transition qui se produit avec un abaissement de symétrie Orthorhombique \leftrightarrow Monoclinique et se traduit par de forts déplacements atomiques conduisant à des basculements des polyèdres PO_4 et WO_6 ainsi qu'à des contractions et dilatations de distances $W - W$ et à la création de dimères de tungstènes. Ces contractions, du même ordre de grandeur que celles observées dans les $m=4$ et $m=6$, sont les signatures de l'état ODC.

Notons que l'importance des déplacements atomiques, l'intensité des réflexions satellites et le caractère commensurable de la modulation suggèrent pour le $m=2$ un couplage électron-phonon fort.

Les mesures de transport électronique réalisées sur le $m=2$ montrent une anomalie résistive à 285K en accord avec la transition observée en diffraction des RX. A l'aide de mesures $I(V)$, nous avons également mis en évidence un comportement non-linéaire du matériau pour les températures inférieures à 250K. C'est la première fois qu'un comportement non-linéaire est détecté dans la famille des MPTBp. Ce comportement non-linéaire observé pour le $m=2$ peut alors être expliqué par l'existence de deux régimes de transport au sein du matériau en dessous de 250K : un régime à basse valeur de courant pour lequel l'ODC est piégée sur les défauts du matériau et un régime à haute valeur de courant où l'ODC est dépiégée et glisse le long du matériau, contribuant au transport de courant et expliquant le changement de pente observé pour les courbes $I(V)$. L'apparition de bruit au moment du changement de pente corrobore la thèse du désancrage d'une ODC. L'observation au-dessous de T_{c1} d'un état ODC est alors cohérente avec les calculs de structure de bandes de Canadell et Whangbo [Canadell1990].

IV. Conclusion Générale :

Dans ce chapitre, nous vous avons proposé une étude des bas termes avec m pairs des MPTBp. Ce travail a pu mettre en évidence les comportements structuraux et résistifs caractéristiques de chacun des termes étudiés, dépendant directement de la dimensionnalité du matériau.

Les études structurales du $m=6$ en-dessous des deux premières températures de transitions du composé nous ont permis de recenser les principales caractéristiques des états ODC observés. Dans un premier temps, nous avons mis en évidence, après chaque transition, un jeu de réflexions satellites additionnelles en position irrationnelle avec le réseau. On en déduit que les modulations structurales associées aux ODC sont incommensurables et que les ODC peuvent s'expliquer par un modèle de type Peierls en couplage électron-phonon faible. Le côté additif des réflexions satellites au travers des transitions, et donc l'additivité des ondes de modulations, est en accord avec des transitions liées à un « nesting » partiel de la surface de Fermi pour un vecteur de modulation donné. Après chaque transition, des poches résiduelles de porteurs subsistent et peuvent à leur tour subir un nouveau « nesting » pour un nouveau vecteur d'onde. Dans un second temps, la résolution structurale des états ODC à proprement parlé, révèle l'existence de faibles déplacements des atomes de tungstène par rapport à leur position moyenne (inférieurs ou égaux à $0,04\text{\AA}$) ; ces déplacements conduisent à la formation dans certaines régions du cristal d'amas de tungstènes localisé au centre des couches $(\text{PO}_2)_2(\text{WO}_3)_m$. Les modulations qui se mettent en place successivement en température renforcent ces agrégats.

Ce travail en accord avec les résultats expérimentaux obtenus par Lüdecke *et al.* [Lüdecke2001] permet d'extraire, pour les bas termes des MPTBp ($4 \leq m \leq 6$), les caractéristiques structurales des états ODC classiques de type Peierls en couplage électron-phonon faible pour un système quasi 2d avec notamment la formation d'amas de tungstènes et un aspect additif des ODC successives.

Dans l'étude de ces bas termes, le $m=2$ doit être mis à part. Comme les autres bas termes il présente une transition vers un état ODC mais il est le premier MPTBp à montrer une réponse non linéaire en transport et donc un dépiégeage d'une ODC. Or, la structure cristalline du $m=2$ nous révèle, via l'existence de chaîne (WO_3) en zigzag courant selon \mathbf{a} , un caractère quasi 1D. Ceci souligne clairement l'effet de la dimensionnalité sur l'ancrage des ODC ; le dépiégeage d'une ODC, hormis dans le cas du composé TbTe_3 [Sinchenko2014], a toujours été observé dans des systèmes 2D ou quasi 2D. Le cas du $m=2$ pourrait donc être, au sein des MPTBp, le maillon nécessaire à la compréhension du rôle de la dimensionnalité sur l'ancrage des ODC.

Chapitre V : $P_4W_{16}O_{56}$: un MPTBp à la frontière entre deux comportements.

Nous avons vu dans l'état de l'art que Ottolenghi *et al* ont réussi à déterminer les températures de transition de chacun des termes de la famille des bronzes monophosphate de tungstène en effectuant un suivi en température des diagrammes obtenus par diffraction des rayons X [Ottolenghi1995/1996]. Une augmentation brutale de la température de première transition a alors pu être mise en évidence entre les termes $m=8$ et $m=9$ (figure 5 du chapitre III « Etat de l'art »).

Les études de résistivité reportées pour les termes $m \geq 7$ révèlent un changement important dans l'allure des courbes avec une perte du comportement métallique et ce à l'exception près du terme $m=8$. Qui plus est, pour ce terme aucune anomalie n'apparaît clairement aux températures de transition déterminées par DRX.

Ces faits expérimentaux donnent donc une position toute particulière à ce MPTBp $m=8$ dans cette démarcation entre comportements « hauts » et « bas » termes. Dans ce chapitre nous nous intéresserons donc au terme $m=8$: est-il dénué de toute transition vers des états électroniques complexes ? Présente-t-il à l'instar des $m=4$ et 6 des états ODC ou comme le $m=10$ un ordre de type anti ferro électrique (AFE) ? De par sa position au sein des MPTBp, il est un élément clé pour la compréhension des différences comportementales observées dans cette famille.

I. Etat de l'art pour le composé $m = 8$:

Dans un premier temps, nous nous proposons de récapituler les principaux résultats obtenus sur le $P_4W_{16}O_{56}$ de façon un peu plus détaillée que dans le chapitre III « Etat de l'art ».

1. Etat normal :

Le but de notre travail étant de déterminer la structure du $m=8$ dans un potentiel état ODC ou type AFE, c'est-à-dire de localiser la formation d'éventuels amas d'atomes de tungstène ou de déplacements coordonnés d'atomes de W, comme observé pour les $m=4$ et 6 ou le $m=10$, il est important de faire un état des lieux de la structure avant l'apparition d'une quelconque instabilité électronique. Dans le cas du terme $m=8$, le système est à l'état normal à température ambiante, l'observation de l'état non modulé s'en trouve donc simplifiée puisqu'aucun dispositif haute température n'est nécessaire. On trouve dans la littérature plusieurs études structurales faites sur ce composé. Tout d'abord, en 1984, une image de la structure atomique a été obtenue en microscopie électronique haute résolution. Cette technique expérimentale a également permis de déterminer les paramètres de maille du terme $m=8$ [Domengès1984], soit $a=5,2943(5)\text{Å}$, $b=6,5534(4)\text{Å}$ et $c=29,700(4)\text{Å}$ avec $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$. Quelques années plus tard, la structure cristalline de cet état fut résolue par Labbé *et al* [Labbé1986] nous donnant accès de manière précise à toutes les positions atomiques de cet état.

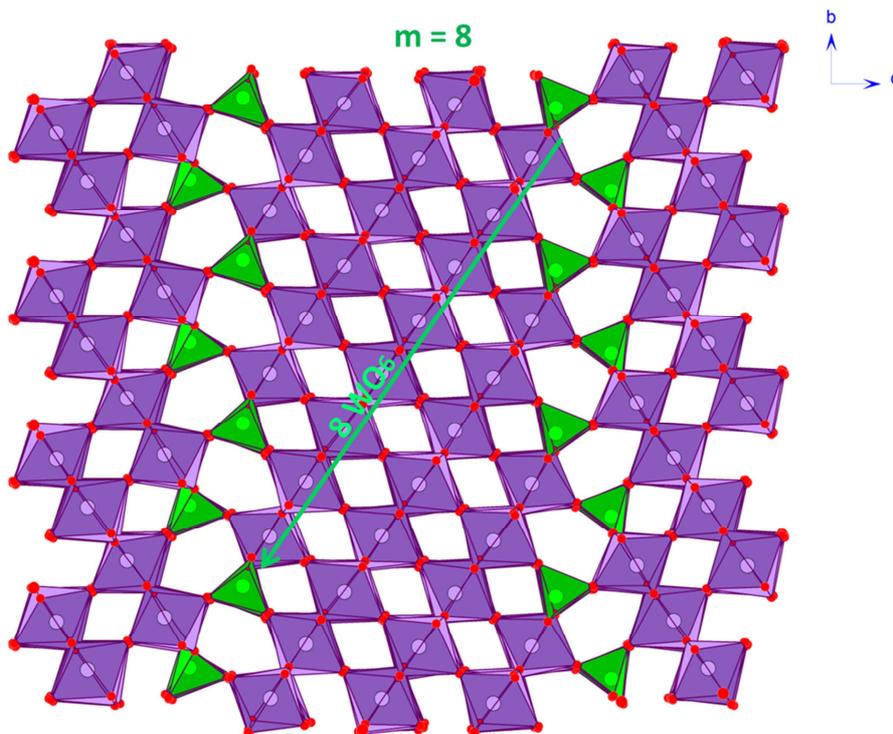


Figure 1 : Structure de l'état normal du terme $m=8$ des MPTBp résolue à température ambiante, vue suivant l'axe a . Les octaèdres de WO_6 sont représentés en violet et les tétraèdres de PO_4 en vert.

La structure du $m=8$ à l'état normal a été résolue dans le groupe d'espace orthorhombique $P2_12_12_1$, groupe d'espace qui semble commun aux termes $m=4$, 6 et 8 à l'état normal. Celle-ci est représentée sur la figure 1. On retrouve bien un empilement de couches d'octaèdres WO_6 séparés par des groupes phosphates PO_4 formant des tunnels pentagonaux vides à leurs interfaces. Les chaînes les plus longues sont constituées de 8 octaèdres de WO_6 , ce qui donne son nom à ce terme. Tous les atomes de tungstène sont localisés à une position x proche de 0,25 et 0,75, comme pour les termes $m=4$ et $m=6$. Un léger décentrage des atomes de tungstène par rapport au centre de gravité des octaèdres est observé. Les valeurs des distances W-O de chaque octaèdre sont étalées pour les octaèdres partageant des atomes d'oxygène avec les tétraèdres de PO_4 , traduisant une distorsion des octaèdres en bord de couche [Labbé1986]. Ces distorsions sont similaires à celles observées pour le $m=4$ et $m=6$ à l'état normal.

2. Mesures physiques :

Le terme $m = 8$ a fait l'objet de plusieurs études de mesures physiques, toutes menées par l'équipe formée par C. Schlenker, J. Dumas et C. Hess en collaboration avec M. Greenblatt dans les années 1990. Leurs investigations nous donnent accès aux mesures de résistivité, de magnéto-résistance, de conductivité et de pouvoir thermo-électrique faites sur ce composé [Greenblatt1996 ; Schlenker1996 ; Hess1997f ; Dumas2000]. Comme nous l'avons précisé précédemment, nous nous intéresserons principalement, dans cette thèse, aux mesures de résistivité de chaque membre de la famille des MPTBp en fonction de la température. Le comportement résistif du $m=8$, disponible dans la littérature, est représenté figure 2. Comme chez les bas termes, le $m=8$ présente un état métallique à haute température, mais celui-ci n'est pas suivi d'une augmentation de sa résistivité et d'un retour à un comportement métallique comme attendu dans le cas d'une transition de Peierls. Le composé présente un minimum de résistivité aux alentours de 260K qui est accompagné d'une remontée considérable aux températures les plus faibles. Cette dernière peut être attribuée au phénomène de localisation faible dû à du désordre au sein du matériau [Dumas2000].

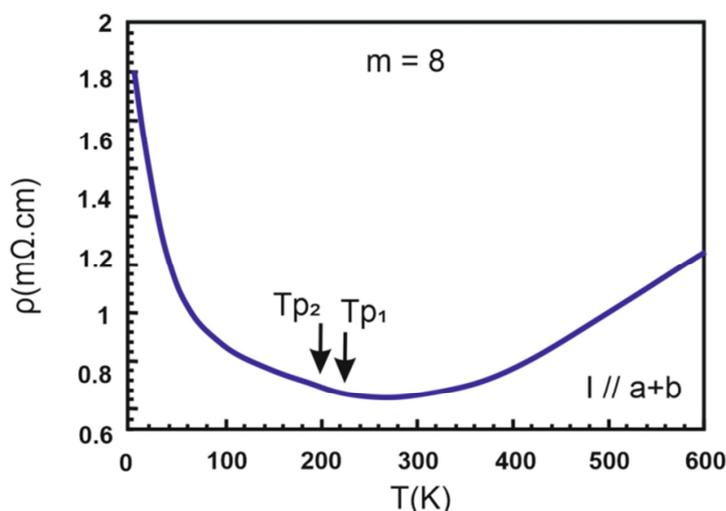


Figure 2 : Mesure de la résistivité du MPTBp $m = 8$, $P_4W_{16}O_{56}$, en fonction de la température [Dumas2000]. Les transitions structurales observées par Ottolenghi *et al* [Ottolenghi1996] sont représentées par des flèches à 220K et 200K. De très faibles anomalies résistives sont détectées aux températures déterminées par DRX.

Dumas *et al* évoquent la possibilité que le minimum de résistivité à 260K et la faiblesse des anomalies observés soient en fait la trace d'un régime pseudo-gap au-dessus de la transition de Peierls, piste également suggérée pour le terme $m=7$ [Dumas2000]. Mais ce comportement peut également être expliqué par l'établissement d'ODC corrélées seulement sur une courte distance, thèse appuyée par les expériences de diffraction des rayons X conduites par A. Ottolenghi *et al* [Ottolenghi1995/1996].

3. Détermination des températures de transition :

L'installation d'une ODC est toujours accompagnée de l'apparition de réflexions satellites, sur le diagramme de DRX. Il est donc possible de déterminer la température de transition vers un état ODC en observant les images de diffraction des rayons X du matériau d'intérêt. C'est la méthode utilisée par l'équipe de J.P. Pouget, A. Ottolenghi et P. Foury pour déterminer les températures de transition de chacun des termes des bronzes monophosphate de tungstène ainsi que pour la caractérisation des vecteurs de modulation associés à ces instabilités [Ottolenghi1995/1996].

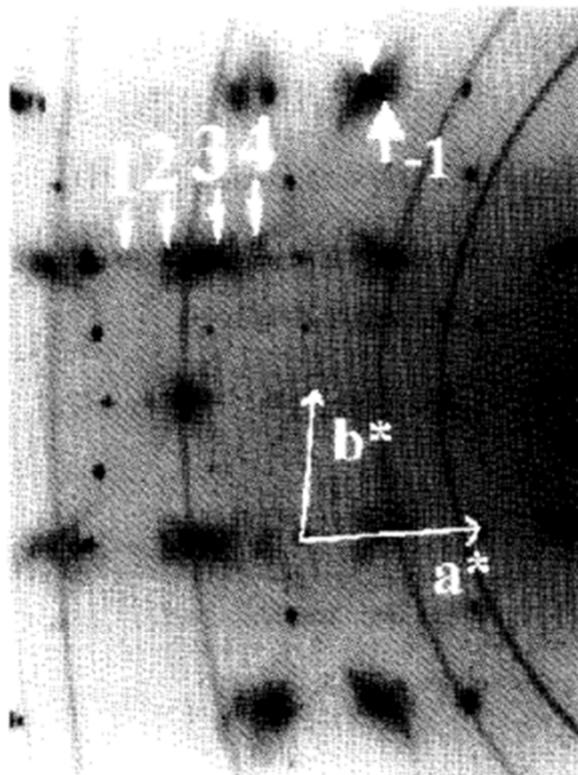


Figure 3 : Image de diffraction des rayons X obtenue avec un cristal de $m=8$ à 37K [Ottolenghi1995].

Classiquement, chez les MPTBp, aux températures légèrement supérieures à la température de transition apparaissent des lignes de diffusion diffuse pré-transitionnelle, souvent perpendiculaires aux directions $\mathbf{a}^* \pm \mathbf{b}^*$, reflétant l'établissement de modulations du réseau non corrélées d'une chaîne d'octaèdres à une autre et donc l'installation d'un ordre à courte distance au sein du cristal et/ou à la présence d'un phonon de basse énergie. A la transition, l'ordre s'étend à longue distance et ces lignes de diffusion se condensent en réflexions ponctuelles (réflexions satellites). Dans le cas du $m=8$ on observe bien de la diffusion diffuse mais elle ne se condense pas parfaitement et ne donnent pas naissance à des réflexions satellites ponctuelles. Toutefois les auteurs reportent une condensation partielle à 220K et 200K. En figure 3 est représentée une image du diagramme de diffraction obtenue pour le $m=8$ à 37K, c'est-à-dire pour une condensation maximale des lignes de diffusion diffuse. On peut visualiser des zones où l'on observe de pseudo réflexions satellites dont la largeur rend difficile l'estimation des vecteurs de modulation. Néanmoins les auteurs proposent les vecteurs d'ondes suivants : $\mathbf{q}_1=(0,47(2) ; 0,02(1) ; 0,15(10))$ et $\mathbf{q}_2=(0,19(2) ; 0,03(1) ; 0,15(5))$, avec une indexation de la diffusion condensée possible jusqu'à 6 ordres pour \mathbf{q}_2 ; l'observation de ces ordres élevés serait l'empreinte d'effets de localisation électronique au sein du matériau. Pour justifier le fait qu'il n'y ait pas formation de réflexions satellites à la transition, les auteurs expliquent que pour le $m=8$ il y aurait compétition entre les deux ordres correspondant à \mathbf{q}_1 et \mathbf{q}_2 , ce qui empêcherait l'établissement d'une ODC ordonnée à longue distance. Enfin, en regardant la figure 3, il est important de noter que les réflexions principales sont elles-mêmes assez larges et diffuses. On peut alors se demander si la qualité médiocre du cristal étudié ne jouerait pas un rôle dans le fait qu'il n'y ait pas condensation totale des lignes de diffusion diffuse.

II. Nouveaux résultats expérimentaux :

1. Suivi DRX en température :

Plusieurs synthèses ont été effectuées en vue d'obtenir des cristaux du terme $m=8$. Une des difficultés majeures que j'ai rencontrées lors de ces synthèses est le fait que même si les quantités de réactifs pour la stœchiométrie désirée sont scrupuleusement respectées, les cristaux obtenus dans le tube scellé final seront de stœchiométries différentes. C'est ainsi que dans une même synthèse, ayant pour but de produire des cristaux de $m=8$, seront obtenus les termes $m=7, 8, 9, 10 \dots$ La couleur de ces termes étant sensiblement la même, une première étape de tri est alors obligatoire.

Ce tri est effectué par DRX où la qualité cristalline est d'abord analysée, puis, si la qualité du cristal le permet, la maille est déterminée à l'aide du logiciel Apex II [Bruker2013]. Le paramètre c déterminé nous permet alors d'identifier la valeur m du cristal étudié. Le cristal de $m=8$ présentant les images de DRX les plus belles, c'est-à-dire avec des réflexions de Bragg les moins diffuses possibles, a été utilisé pour les expériences suivantes. Tout d'abord, nous avons voulu contrôler le comportement structural du cristal en dessous de la première température de transition tabulée par

Ottolenghi *et al*, c'est-à-dire en dessous de 220K. Cette expérience a nécessité l'utilisation d'un système de refroidissement à l'azote liquide « cryostream » d'Oxford.

En dessous de 220K, de la diffusion diffuse en plus des réflexions correspondant à l'état normal devrait être observée sur les images de diffraction X, en accord avec les études d'Ottolenghi *et al*. En effet, certains de nos cristaux présentent une légère diffusion diffuse mais bien moins intense que celle observée par l'équipe de J.-P. Pouget. Nous avons également eu la surprise de constater que pour quelques autres cristaux des réflexions ponctuelles supplémentaires apparaissent entre 300K et 200K (figure 4). Il est donc possible d'avoir une mise en ordre à longue distance de l'onde de densité de charges dans un cristal de $m=8$! Ceci prouve que la qualité cristalline est donc primordiale pour l'établissement d'un quelconque ordre à grande distance chez ces matériaux. Notons qu'à ce stade nous n'avons aucune certitude sur la nature de cet état : ODC, type AFE ou autre.

Comme Ottolenghi *et al*, nous nous sommes proposés de faire un suivi en température des diagrammes de DRX afin de vérifier la température de transition correspondant à l'apparition de ces réflexions supplémentaires. Ce suivi consiste à collecter des images sur une zone assez étendue du réseau réciproque afin reconstituer des portions orientées (a^*c^*) à chaque température afin d'observer l'apparition et l'évolution des mêmes réflexions satellites tout au long du suivi.

Les figures ci-dessous regroupent les résultats de cette étude effectuée avec le diffractomètre monocristal du laboratoire CRISMAT. La figure 5 représente la partie du plan $(h0\ell)^*$ que l'on a suivie durant l'expérience lors de la chauffe du système cristallin.

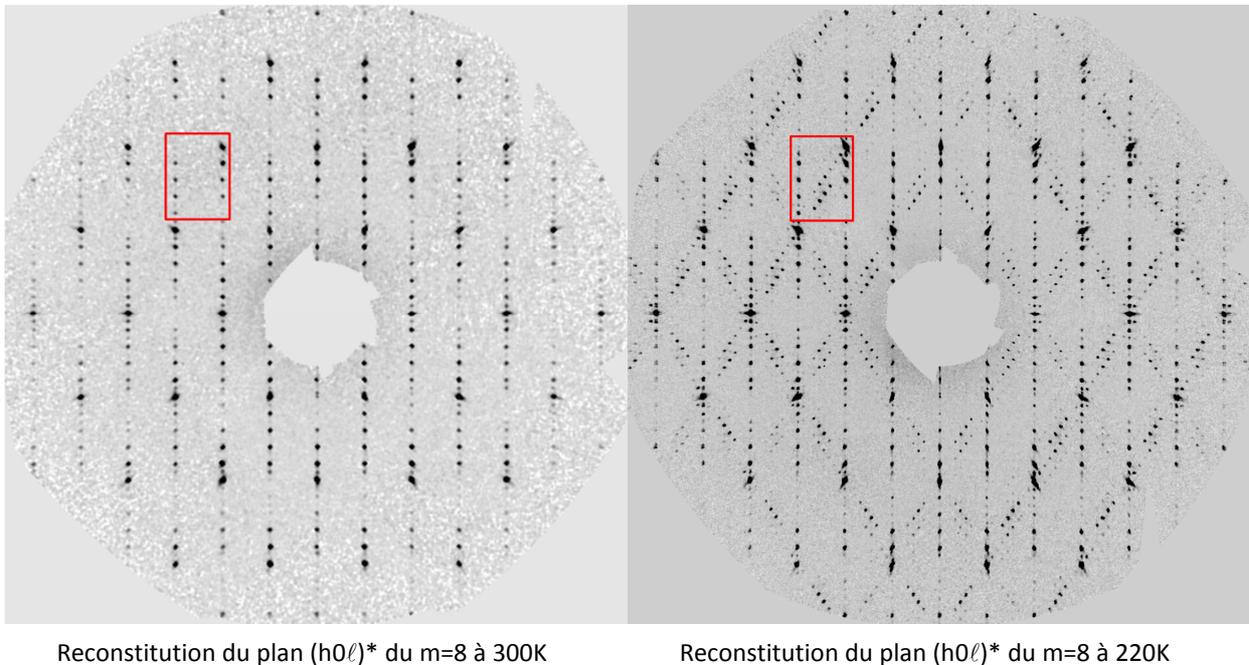


Figure 4 : Images de précession obtenues pour le plan $(h0\ell)^*$ du composé $m=8$ à 300K et à 220K à l'aide du logiciel CrysAlis [Agilent2014].

Jusqu'à environ 240K, le schéma dessiné par les réflexions satellites respecte l'observation faite à 220K (figure 4) ; on nommera cet état, état ①. Lorsque la température est augmentée, ces réflexions satellites semblent s'étaler le long de l'axe c^* et se recondenser entre 243,5K et 247,5K (figure 5) en réflexions satellites avec positions tout à fait différentes des précédentes. Ce nouvel état, que l'on appellera état intermédiaire ou état ②, disparaît à son tour entre 257,5K et 260K, où l'état normal du cristal est restauré. Nous pouvons également noter la présence de diffusion diffuse pré-transitionnelle bien au-dessus de la température de transition (figure 5, 293 et 260K).

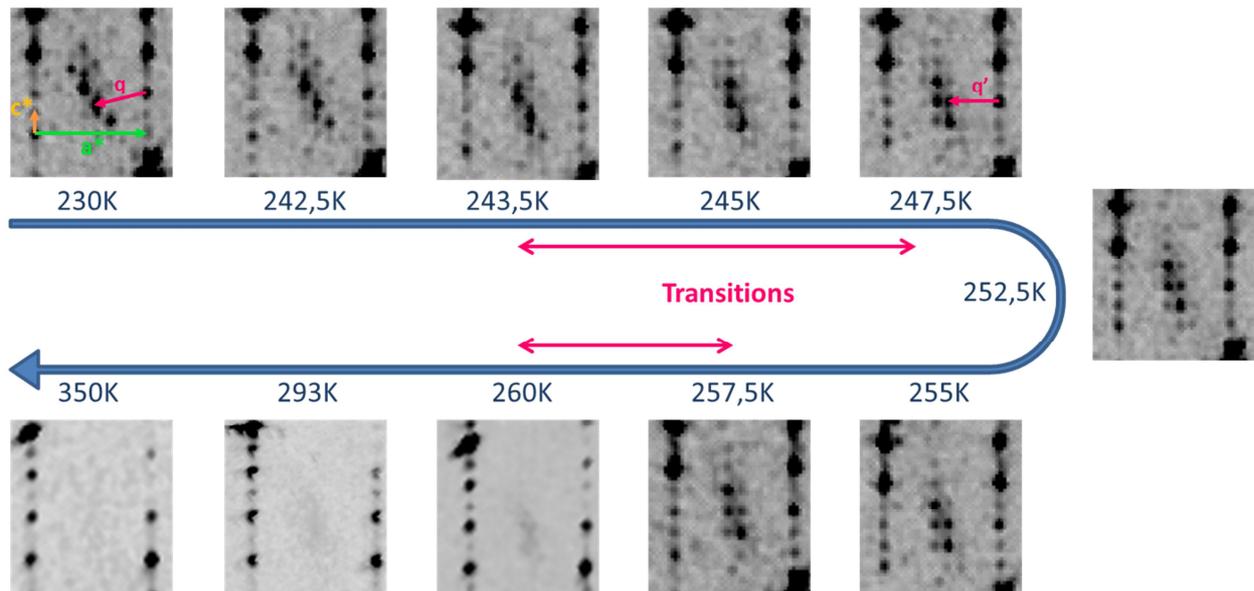


Figure 5 : Suivi d'une zone du plan $(h0l)^*$ d'un monocristal de $m=8$ en augmentant la température du système.

Un suivi de l'intensité des réflexions satellites indexées par q , jusqu'au quatrième ordre, avec la température qui augmente a été effectué au laboratoire et vous est présenté figure 6. Comme lors du processus d'intégration nous n'avions pas fixé les composantes du vecteur de modulation ce suivi intègre à la fois l'évolution en température des satellites des états ① et ②. Ce suivi nous permet de mettre en évidence une atténuation brutale de leur intensité, sur une plage de 5K, avant disparition totale à 265K.

Le suivi DRX de ces deux transitions successives réalisé en refroidissant le système nous a également permis de mettre en évidence une hystérèse thermique que quelques degrés associée à chacune de ces transitions, reflétant un caractère premier ordre des transitions. Nous avons poursuivi cette étude jusqu'à 100K (figure 7), ce qui nous a permis d'observer une troisième transition aux alentours de 140K. Ce nouvel état, que nous nommerons état ③, est atteint de manière très abrupte : les réflexions satellites correspondant à l'état ① s'évanouissent brutalement pendant que, simultanément, le jeu de réflexions correspondant au deuxième état apparaît. Ceci se déroule quasi-instantanément, ce qui reflète une transition du premier ordre. Il nous a donc été impossible de réaliser un suivi de l'intensité des réflexions satellites en fonction de la température

pour cette transition au laboratoire CRISMAT. Toutefois, lors de l'expérience de diffusion inélastique des RX réalisée sur la ligne de lumière ID28 à l'ESRF nous avons pu réaliser un suivi en température de l'intensité d'un satellite associé à l'état ① (figure 8). On constate le caractère très abrupte de disparition du satellite à la 3^{ième} transition. On se doit de noter que dans cette famille de composés, jamais une telle transition n'avait été observée auparavant

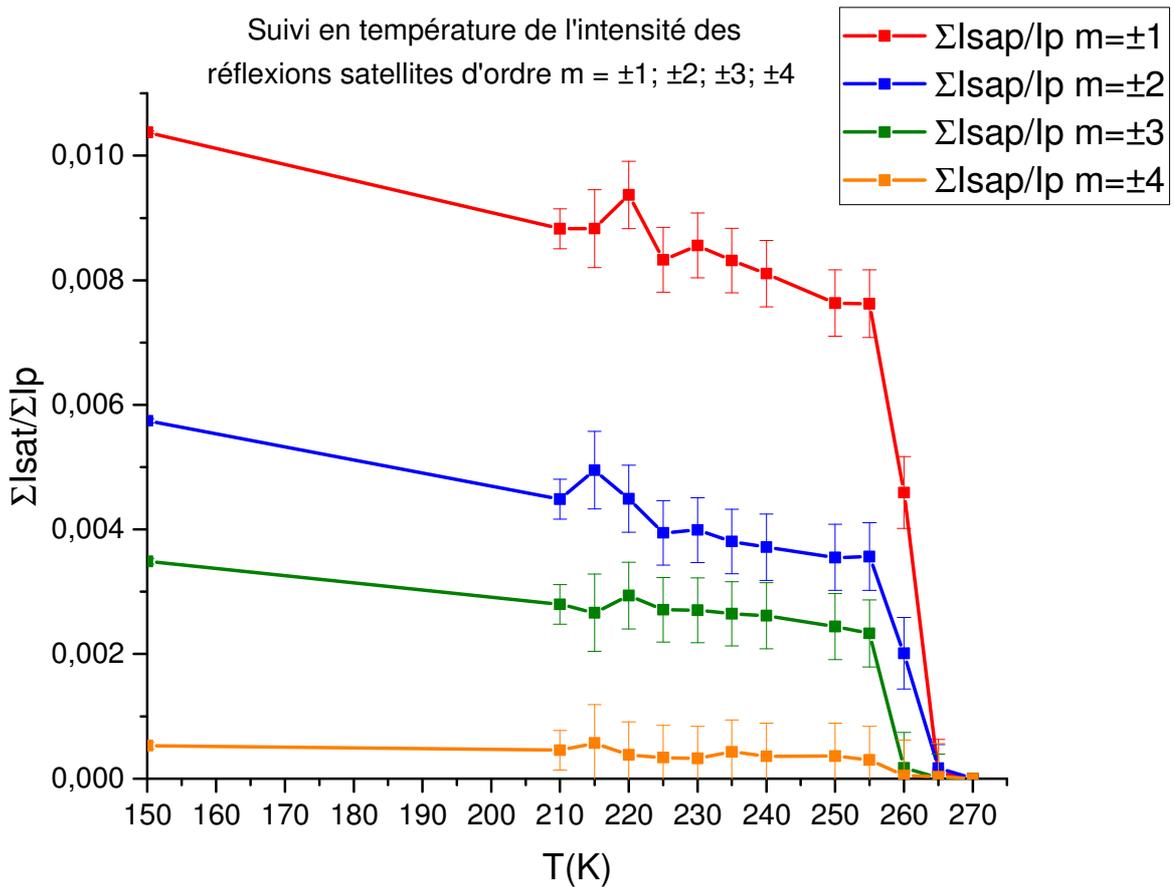


Figure 6 : Graphique représentant l'évolution du ratio de la somme des intensités des réflexions satellites sur la somme de l'intensité des réflexions principales, jusqu'au quatrième ordre, en fonction de la température du système. Les valeurs de $\Sigma I_{sat}/\Sigma I_p$ ont été calculées en moyennant $\Sigma I_{sat}(+m)/\Sigma I_p$ et $\Sigma I_{sat}(-m)/\Sigma I_p$. Une extinction de l'intensité des réflexions satellites peut être mise en évidence aux alentours de la température de transition $T=265K$.

Lorsqu'on chauffe le système alors qu'il est dans l'état ②, la transition vers l'état ① n'a lieu qu'à environ 190K. Cette nouvelle transition est donc accompagnée d'une large hystérèse en température d'approximativement 50K. Ceci est une preuve supplémentaire quant à la nature de la transition, c'est-à-dire de premier ordre.

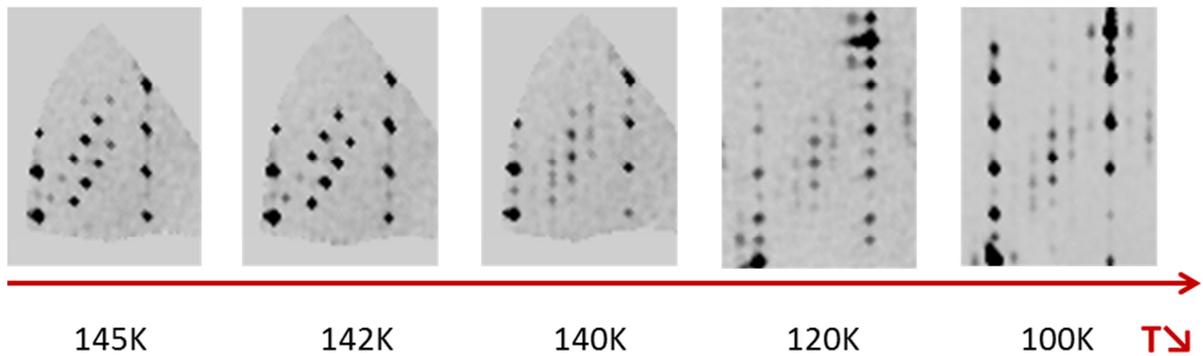


Figure 7 : Suivi d'une zone du plan $(h0l)^*$ d'un monocristal de $m=8$ en refroidissant le système.

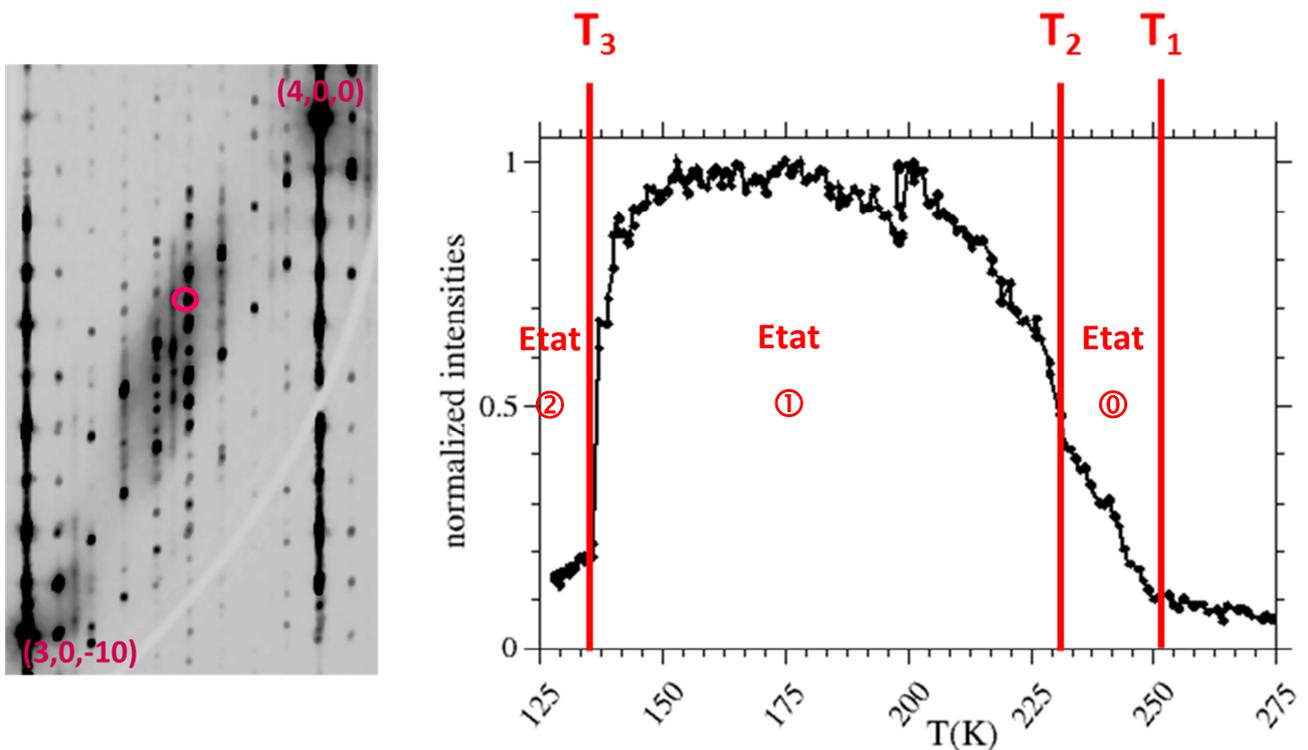


Figure 8 : Suivi de l'intensité de la diffusion élastique au point $(3,53 ; 0 ; -3,46)$ de l'espace réciproque, soit à proximité de la réflexion satellite $(3,555 ; 0 ; -3,444)$. Les 3 transitions successives sont marquées sur la figure à l'aide d'un trait rouge.

Le terme $m=8$ de bonne qualité cristalline est donc caractérisé par l'apparition de trois états, caractérisés par la présence de réflexions satellites et donc de modulations structurales, appelés état intermédiaire ③, état ① et état ②. L'étude de ce cristal nous a permis de constater que les températures de transition que nous avons déterminées sont très éloignées de celles annoncées par Ottolenghi et al. L'étude DRX que nous avons menée autour de ces trois transitions montre également qu'elles sont toutes accompagnées d'une hystérèse thermique, assez fine pour les deux premières transitions et très large pour la troisième, signature de transitions du premier ordre.

2. Indexation des diagrammes de diffraction des rayons X :

Les différents états identifiés sont caractérisés par l'apparition de réflexions satellites sur le diagramme de diffraction RX, caractéristiques de l'onde de densité de charges installée au sein du matériau. La détermination précise des vecteurs permettant l'indexation de ces nouvelles réflexions est cruciale pour la détermination de la symétrie, la résolution structurale de chaque état ainsi que pour la compréhension des mécanismes intervenant au cours de cette transition puisqu'ils sont également les vecteurs de nesting emboîtant différentes zones de la surface de Fermi à la transition.

2.1. Résolution instrumentale :

La coexistence sur le diagramme de diffraction des réflexions fondamentales, qui suivant la direction d'empilement c sont proches, et des satellites conduit à de potentielles superpositions de pics. Qui plus est, l'étude du $m=10$ réalisée par Roussel et al ([Roussel2000a]) nous alerte sur la possible présence de macles qui pourraient également contribuer à la diffraction. Ces différentes sources de complication dans l'analyse des images de diffraction nous a très vite contraint à considérer de façon très sérieuse de problème de résolution instrumentale et de séparation des réflexions.

La figure 9, présente le plan $(h0l)^*$ reconstruit à partir d'images expérimentales du $m=8$ dans l'état ②, collectées sur différents diffractomètres de laboratoire. Le détecteur Apex2 met clairement en évidence la présence de réflexions fondamentales et satellites. Toutefois, les réflexions sont larges et mal définies. Avec les détecteurs PHOTON II et HyPix6000HE les réflexions sont plus fines et l'on peut distinguer des dédoublements affectant les réflexions satellites.

Le détecteur hybride HPAD HyPix6000HE possède un avantage non-négligeable : il présente une absence de bruit de fond permettant l'obtention d'images de très haute qualité. Et c'est donc à l'aide des images obtenues sur ce dernier diffractomètre que les résolutions structurales qui vous seront présentées ont été effectuées pour le $m=8$.

Ainsi, sur la figure 10, on visualise très bien l'éclatement en deux pics des réflexions satellites ; cette observation révèle clairement la présence d'une macle par mériédrie pseudo réticulaire. Cette macle nous fournit une preuve indirecte d'un abaissement de symétrie depuis la symétrie « haute température » qui est orthorhombique.

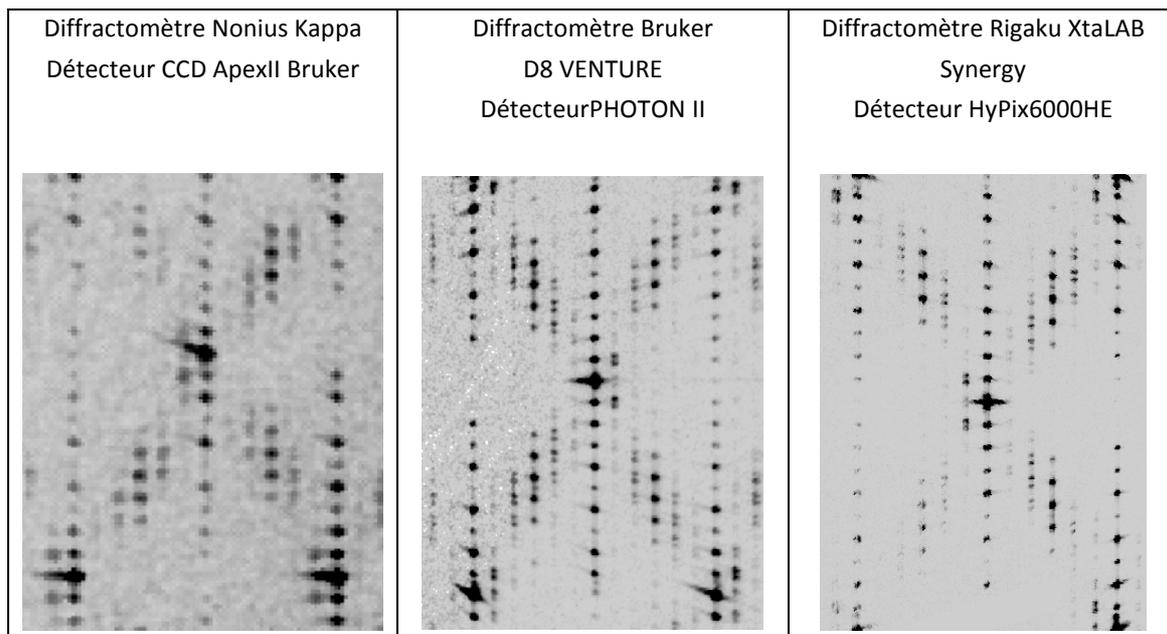


Figure 9 : Reconstitution d'une partie du plan $(h0l)^*$ du deuxième état ② du $m=8$ à partir d'images obtenues à l'aide de différents diffractomètres.

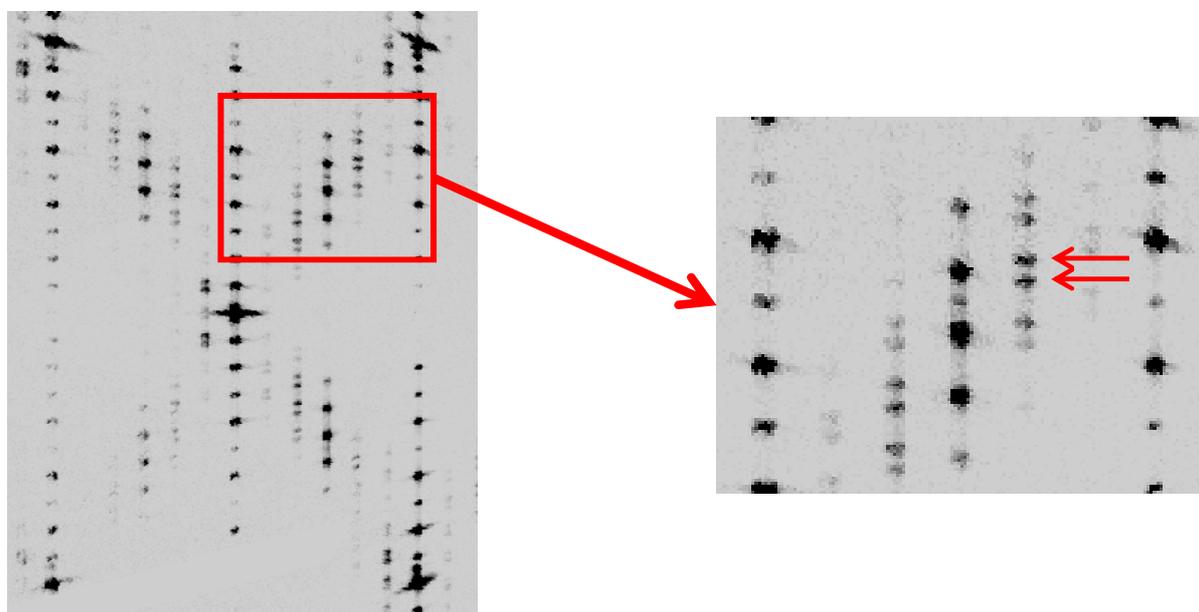


Figure 10 : Mise en évidence de la séparation des réflexions satellites des deux individus de la macle à l'état ② du terme $m=8$ sur les images enregistrées sur le diffractomètre Rigaku XtaLAB Synergy.

2.2. Processus d'indexation des réflexions satellites de l'état ① ($T_{c1} \approx 250K$) :

L'indexation du diagramme de diffraction à 200K, c'est-à-dire pour l'état ① se fait en deux étapes en utilisant l'ensemble des réflexions extraites à l'aide du logiciel Crysali Pro ; ces données peuvent être traitées ensuite en utilisant les routines d'indexation de CrysaliPro ou le sous-programme Index de Jana2006. Nos analyses sont également, pour la compréhension du diagramme de diffraction, étayées par une étude fine des plans de diffraction orientés reconstruits à l'aide des images expérimentales (voir figure 11 et 12). Tout d'abord, à l'aide des seules réflexions principales il est possible de définir et d'affiner une maille monoclinique dérivée de la maille à l'état normal, $a=5,2998(8) \text{ \AA}$, $b=6,5591(8) \text{ \AA}$, $c=29,74(4) \text{ \AA}$ et $\alpha \approx \gamma \approx 90^\circ$, $\beta=90,221(13)^\circ$; bien que faible, la déviation de 90° de l'angle β est significative. Les réflexions satellites caractéristiques de l'état ① peuvent être indexées dans cette maille pseudo-orthorhombique par le vecteur de modulation $\mathbf{q}_{11}=4/9\mathbf{a}^*-4/9\mathbf{c}^*$. Sur l'image du plan $(h0\ell)^*$, on peut alors repérer des réflexions satellites qui ne sont pas encore indexées. Pour les positionner on doit introduire le vecteur de modulation $\mathbf{q}_{11}'=4/9\mathbf{a}^*+4/9\mathbf{c}^*$ (figure 11). Or, on peut constater que \mathbf{q}_{11}' est équivalent de \mathbf{q}_{11} par un miroir m perpendiculaire à a (ou un axe 2 parallèle à c). La présence de ce vecteur \mathbf{q}_{11}' est donc une preuve de l'existence d'une macle par mériédrie pseudo réticulaire. Sur la figure 12 il est possible de repérer en suivant les lignes rouges et vertes les réflexions satellites appartenant à l'un ou l'autre individu de la macle. Notons que le vecteur de modulation n'ayant que des composantes rationnelles, la modulation associée à la transition est commensurable.

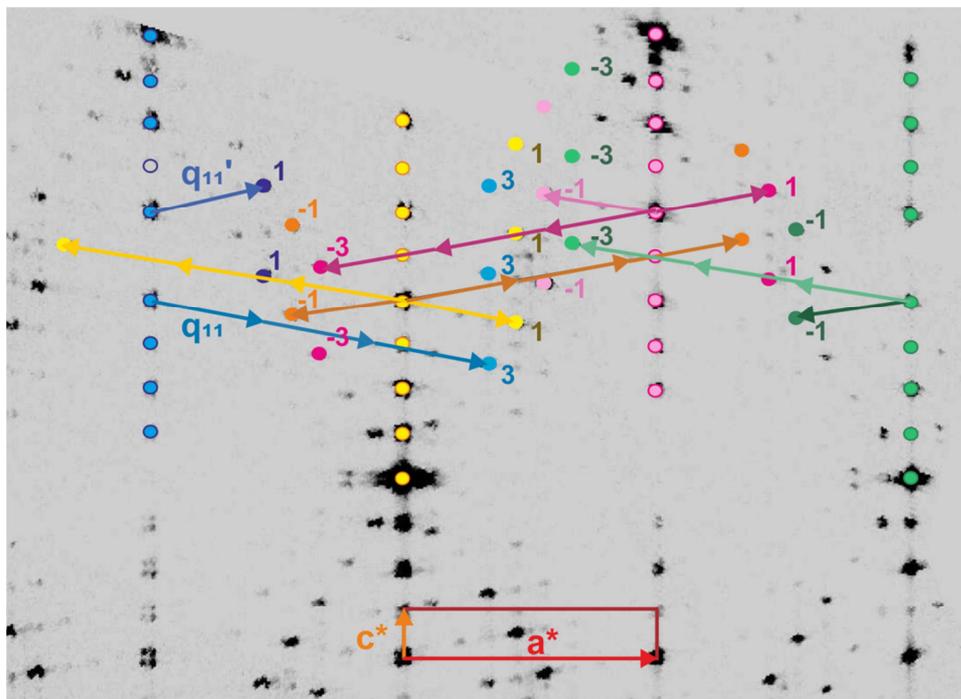


Figure 11 : Schématisation du processus d'indexation des réflexions satellites sur le plan $(h0\ell)^*$. Le principe d'indexation est visualisé pour 4 rangées $[00\ell]^*$ repérées par les couleurs verte, rose, jaune et bleue. Des flèches représentent les vecteurs de modulation $\mathbf{q}_{11}=4/9\mathbf{a}^*-4/9\mathbf{c}^*$ et $\mathbf{q}_{11}'=4/9\mathbf{a}^*+4/9\mathbf{c}^*$ en utilisant le code de couleur de chacune des rangées mais avec une couleur claire pour \mathbf{q}_{11} et intense pour \mathbf{q}_{11}' .

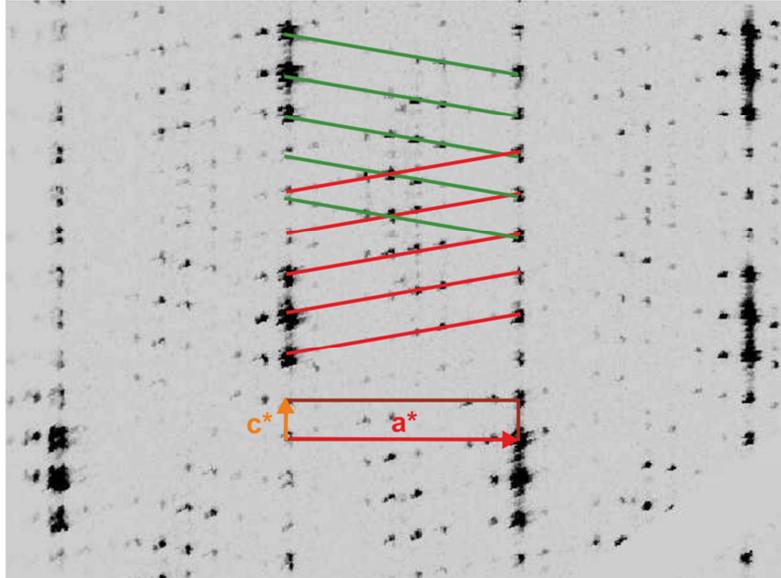


Figure 12: Reconstruction du plan $(h2\ell)^*$ du MPTBp $m=8$ avec mise en évidence de la localisation des réflexions satellites des deux éléments de la macle apparaissant à l'état ①. Sur les lignes vertes sont placées les réflexions appartenant au premier élément, indexées par le vecteur de modulation \mathbf{q}_{11} . Celles du deuxième individu, indexées à l'aide de \mathbf{q}_{11}' , sont situées sur les lignes rouges.

2.3. Processus d'indexation des réflexions satellites de l'état ② ($T_{C2} \approx 125K$) :

Les reconstitutions des plans $(hk\ell)^*$ du système dans le deuxième état ② présentent, comme montré figure 9, 3 jeux de réflexions : des réflexions intenses qui définissent une maille moyenne, et deux type de réflexions de faible intensité, des réflexions satellites aisément identifiables et dont la position est tout à fait différente de celle observée pour l'état ①. Considérons tout d'abord, les réflexions principales permettent la détermination des paramètres de maille $a=5,3010(2) \text{ \AA}$, $b=6,5656(2) \text{ \AA}$, $c=29,761(1) \text{ \AA}$ et $\gamma=90,25(1)^\circ$. On se doit alors de noter que la déviation par rapport à la métrique orthorhombique est différente de celle de l'état ① : c'est l'angle γ et non β qui montre une déviation par rapport à 90° . Focalisons-nous sur les deux jeux de réflexions satellites (figure 13). Elles apparaissent simultanément et sont en position rationnelle avec le réseau des réflexions principales. Pour le jeu le plus intense, les réflexions sont positionnées en $1/2a^* \pm 1/2c^*$, et nous pouvons alors définir un premier vecteur de modulation $\mathbf{q}_{21} = 1/2a^* - 1/2c^*$. Pour le jeu le plus faible, les réflexions sont localisées sur des rangées $[1/6 \ 0 \ 0]^*$ et présentent un éclatement selon c . Leur indexation requiert l'introduction des vecteur d'ondes $\mathbf{q}_{22} = 1/6a^* - 1/6c^*$ et $\mathbf{q}_{22}' = 1/6a^* + 1/6c^*$. Comme dans le cas de l'état ①, on peut constater que \mathbf{q}_{21}' est équivalent de \mathbf{q}_{21} par un miroir m perpendiculaire à \mathbf{a} (ou un axe 2 parallèle à \mathbf{c}). Ce vecteur \mathbf{q}_{22}' est donc une preuve de l'existence d'une macle par mériédrie pseudo réticulaire. Les deux vecteurs de modulation ayant des composantes rationnelles, la modulation associée à la transition est commensurable.

Remarquons que l'on retrouve, dans cet état basse température, le vecteur de modulation doublant un ou deux paramètres de la maille de l'état normal, caractéristique des hauts termes.

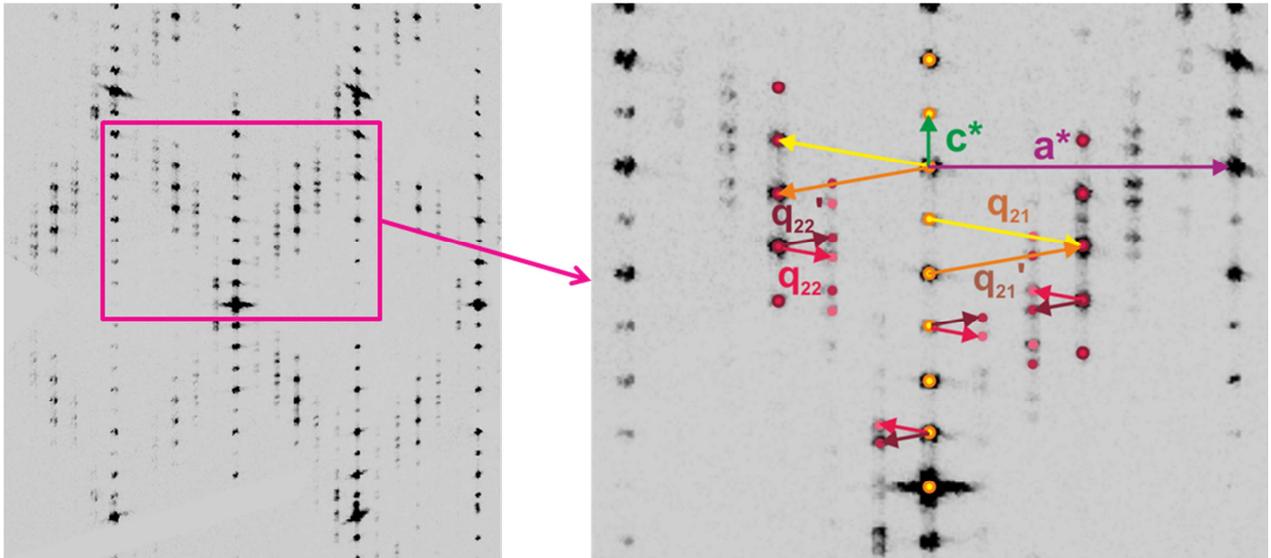


Figure 13 : Indexation des réflexions satellites caractéristiques de l'état ② du $m=8$. Les vecteurs de modulation jaune (q_{21}) et rose (q_{22}) correspondent au premier individu de la macle et les vecteurs orange (q_{21}') et rouge foncé (q_{22}') au deuxième élément.

2.4. Processus d'indexation des réflexions satellites de l'état intermédiaire ③ ($T_{c0} \approx 258K$):

Tout d'abord, signalons que les données ont été collectées à cette température sur notre diffractomètre KappaCCD Apex2 dont nous savons que la résolution est très limitée pour ce type de composé ; toutefois, cet état intermédiaire n'a été mis en évidence que trop tardivement dans la chronologie de ma thèse et nous n'avons pu réaliser de mesures sur un instrument plus résolutif. L'état intermédiaire observé entre 257,5K et 247,5K révèle un tout autre motif de diffraction que celui des états ① et ②. Deux jeux de réflexions peuvent être identifiés (voir figure 14) : des réflexions intenses permettant de définir une maille de métrique orthorhombique $a=5,2821(2)$ Å, $b=6,5341(3)$ Å $c=29,630(2)$ Å et des réflexions de faible intensité pouvant être indexées à l'aide du vecteur d'onde $q_0 = 0,4463(2) a^*$ (figure 14). Notons qu'il n'y a pas ici d'approximant rationnel simple à la composante du vecteur de modulation ; nous considérerons ici la modulation associée à la transition comme incommensurable. Nous n'avons ici aucune preuve directe ou indirecte de la présence d'une macle.

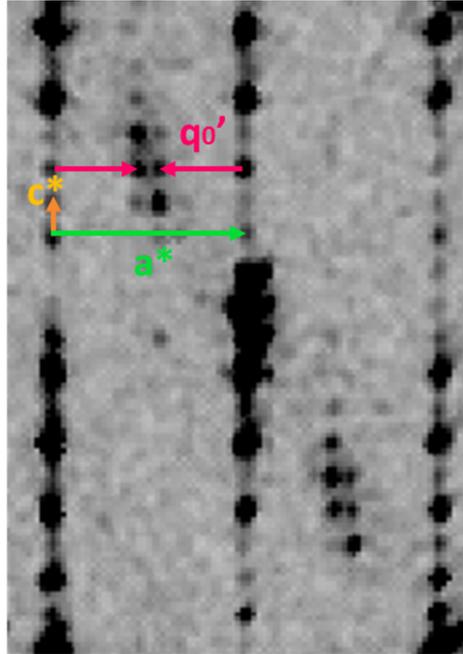


Figure 14 : Processus d'indexation des réflexions satellites apparaissant sur le diagramme de diffraction des rayons X de l'état intermédiaire du terme $m=8$ à 258K lors du refroidissement du cristal.

2.5. Résumé des différentes transitions observées :

$T_{C0} = 258K \geq T \geq T_{C1}$: ①	$T_{C1} = 250K \geq T \geq T_{C2}$: ②	$T_{C2} = 125K \geq T$: ③
$a=5,2821(2) \text{ \AA}$ $b=6,5341(3) \text{ \AA}$ $c=29,630(2) \text{ \AA}$	$a=5,2998(8) \text{ \AA}$, $b=6,5591(8) \text{ \AA}$, $c=29,74(4) \text{ \AA}$, $\beta=90,221(13)^\circ$	$a=5,3010(2) \text{ \AA}$ $b=6,5656(2) \text{ \AA}$ $c=29,761(1) \text{ \AA}$ et $\gamma=90,25(1)^\circ$
$\mathbf{q}_0 = 0,4463(2) \mathbf{a}^*$	$\mathbf{q}_{11} = 4/9\mathbf{a}^* - 4/9\mathbf{c}^*$	$\mathbf{q}_{21} = 1/2\mathbf{a}^* - 1/2\mathbf{c}^*$ $\mathbf{q}_{22} = 1/6\mathbf{a}^* - 1/6\mathbf{c}^*$

Tableau 1 : Récapitulatif des températures des trois transitions observées pour le MPTBp $m=8$ et les paramètres de maille et vecteurs de modulation associés à chaque état.

L'analyse en thermo diffraction X du terme $m=8$ nous a permis de mettre en évidence l'importance de la qualité du cristal étudié dans l'installation à longue distance d'une modulation structurale au sein du matériau. L'investigation menée sur des cristaux de bonne qualité cristalline a amené à la découverte de trois états modulés. Dans le tableau 1 sont reportées les caractéristiques des trois états mis en évidence lors de l'étude en température par diffraction des RX sur monocristal sur le composé $m=8$. Au cours de cette étude préliminaire nous avons eu pour parti pris de ne pas nous intéresser à la symétrie de ces différents états : ce point sera détaillé conjointement avec l'analyse structurale. Seule l'analyse de la métrique du système nous a motivés ici.

Notons que les déterminations de vecteurs de modulation faites par Ottolenghi *et al* [Ottolenghi1996], dues à la qualité médiocre des échantillons manquaient de précision, ($\mathbf{q}_1=(0,47(2), 0,02(1), 0,15(10))$) et $\mathbf{q}_2=(0,19(2), 0,03(1), 0,15(5))$) ; leurs vecteurs sont assez éloignés des nôtres.

Tout d'abord essayons de déceler les spécificités des états modulés rencontrés dans $P_4W_{16}O_{56}$ par rapport à ce qui était observé pour les « bas termes » ($m \leq 6$). Le premier point est lié à l'intensité des réflexions satellites qui est ici d'environ un ordre de grandeur supérieure à celle mesurée dans le cas du $m=4$ et $m=6$. Qui plus est, comme pour les bas termes nous avons pour le $m=8$ une succession de transitions vers des états modulés. Dans le cas des bas termes, nous avons un processus « additif » : à la première transition on a une mise en place d'une première ODC (ODC1) associée à une distorsion du réseau caractérisée par un premier vecteur de modulation (\mathbf{q}_a) ; à la deuxième transition des réflexions satellites additionnelles (\mathbf{q}_{ab}) sont observées et deux ondes coexistent alors (ODC1+ODC2). Pour le **terme $m=8$, les états ①, ② et ③** sont chacun caractérisés par un vecteur de modulation différent, l'un remplaçant l'autre. On semble donc plutôt être dans un **processus de compétition entre différents états modulés**. Finalement, cette étude nous a également permis d'observer un phénomène d'hystérèse thermique affectant **les trois transitions**, ce qui suggère la nature du **premier ordre** de celles-ci, avec une amplitude bien plus élevée pour la troisième transition.

Si nous nous focalisons maintenant sur les 3 états ①, ② et ③, on peut noter des différences :

- L'état ① ne présente pas d'écart à la métrique orthorhombique contrairement aux états ② et ③
- L'état ① est caractérisé par une modulation incommensurable
- Les états ② et ③ exhibent une modulation commensurable ce qui est en accord avec un couplage électron – phonon fort

Les études de la symétrie et de la structure des états ② et ③ (paragraphe 3.3.) nous apporteront plus d'informations sur ces transitions. Comme nous l'avons signalé plus haut, les mesures de l'état intermédiaire (état ①) ont été faites au laboratoire et nous n'avons pas réussi à intégrer de façon satisfaisante les réflexions satellites (dans le chapitre VI consacré à l'étude du terme $m=10$, nous discuterons de l'influence de la résolution instrumentale sur la mesure des satellites) : l'étude structurale de l'état ① ne sera pas proposée dans ce manuscrit.

3. Etude structurale des différents états modulés de cristaux de $m=8$ de bonne qualité cristalline :

3.1. Structure de l'état ② du $P_4W_{16}O_{56}$ (données collectées à 100K)

Nous avons vu précédemment que cet état est caractérisé par l'apparition de deux jeux de réflexions satellites pouvant être indexés par les vecteurs $\mathbf{q}_{11}=1/2\mathbf{a}^*-1/2\mathbf{c}^*$ et $\mathbf{q}_{12}=1/6\mathbf{a}^*-1/6\mathbf{c}^*$ dans la maille de métrique monoclinique classique (maille de l'état haute température) $a=5,3010(2)\text{Å}$, $b=6,5656(2)\text{Å}$, $c=29,761(1)\text{Å}$ et $\gamma=90,25(1)^\circ$. Cependant, il y a une incompatibilité entre les vecteurs de modulation et une symétrie monoclinique « axe binaire c » (angle $\gamma \neq 90^\circ$) : il n'est pas possible de rester dans cette symétrie et d'avoir une composante suivant \mathbf{c}^* pour les vecteurs de modulation. Nous pourrions simplement envisager de « passer » en symétrie triclinique. Toutefois nous avons fait un autre choix visant à simplifier la future analyse des résultats. Nous allons, dès lors, définir une nouvelle maille moyenne compatible avec les vecteurs de modulation. A cette fin nous considérerons comme réflexion fondamentale à la fois les réflexions principales vraies mais également les réflexions satellites rattachées au vecteur \mathbf{q}_{11} et ce dans l'objectif de définir l'état ② comme un état modulé à (3+1)D. La figure 15 qui révèle la présence de satellites issues de \mathbf{q}_{12} autour des fondamentales vraies et des satellites \mathbf{q}_{11} légitime ce choix. Le schéma de la figure 15 montre l'ancien et le nouveau choix de maille incluant la notion de macle (domaines rouge et orange).

La maille orange correspond à la nouvelle maille définie pour le premier individu de la macle. Les paramètres de maille deviennent alors $a_n=10,5851(3)\text{Å}$, $b_n=6,5582(2)\text{Å}$, $c_n=30,1959(6)\text{Å}$, $\alpha_n=89,878(2)^\circ$, $\beta_n=100,042(2)^\circ$, $\gamma_n=90,242(3)^\circ$. A cette maille est associé le vecteur d'onde $\mathbf{q}=1/3\mathbf{a}_n^*$. La maille rouge correspond, elle, au deuxième élément de la macle. Les réflexions satellites attribuées à cet individu peuvent être indexées à l'aide du vecteur $\mathbf{q}'=1/3\mathbf{a}_n'^*$ (figure 15). Les deux domaines se correspondent par un axe 2 parallèle à l'axe a de l'ancienne indexation. La loi de macle correspondante est donnée un peu plus loin ... Cette nouvelle maille présente une symétrie triclinique mais avec un seul vecteur de modulation avec une seule composante selon a.

La structure de cet état ② a alors pu être résolue en utilisant les images acquises à 100K avec le diffractomètre Rigaku XtaLAB Synergy et le détecteur HyPix6000HE. Les caractéristiques de la collecte effectuée sont répertoriées dans le tableau 2. Les données obtenues ont ensuite été intégrées à l'aide du logiciel CrysAlis [Agilent2014]. Après correction d'absorption, un R_{int} de 4,4% est obtenu. Notons que dans cet état les réflexions satellites sont très intenses ; leur intensité représente plus de 70% de l'intensité des réflexions fondamentales.

La résolution structurale se déroule en deux étapes, tout d'abord il faut déterminer la structure moyenne du composé en s'appuyant seulement sur les réflexions principales intégrées. Celle-ci a été déterminée dans une symétrie triclinique avec pour groupe d'espace P1 à l'aide des 13044 réflexions principales observées ($\geq 3\sigma(I)$). La structure peut être entièrement décrite à l'aide de 32 atomes de tungstène, 8 phosphores et 112 oxygènes indépendants. Une fois cette structure

moyenne établie, nous pouvons déterminer la structure modulée en utilisant le formalisme des super espaces. Le groupe de super-espace est $P1(\sigma_1 \sigma_2 \sigma_3)0$. Des déplacements atomiques modélisés par un développement en série de Fourier jusqu'à l'ordre 1 (voir chapitre II « Méthodes expérimentales ») sont d'abord introduits pour les atomes de tungstène ; leur affinement conduit à un abaissement du facteur d'accord sur les réflexions satellites de 1^{er} ordre en dessous de 40%. Ces modulations displacives sont donc très significatives. Puisque deux ordres de réflexions satellites sont observés, une seconde harmonique est appliquée aux tungstènes. Deux ondes de modulations ont été introduites pour modéliser les déplacements atomiques de l'ensemble des atomes (voir figure 16).

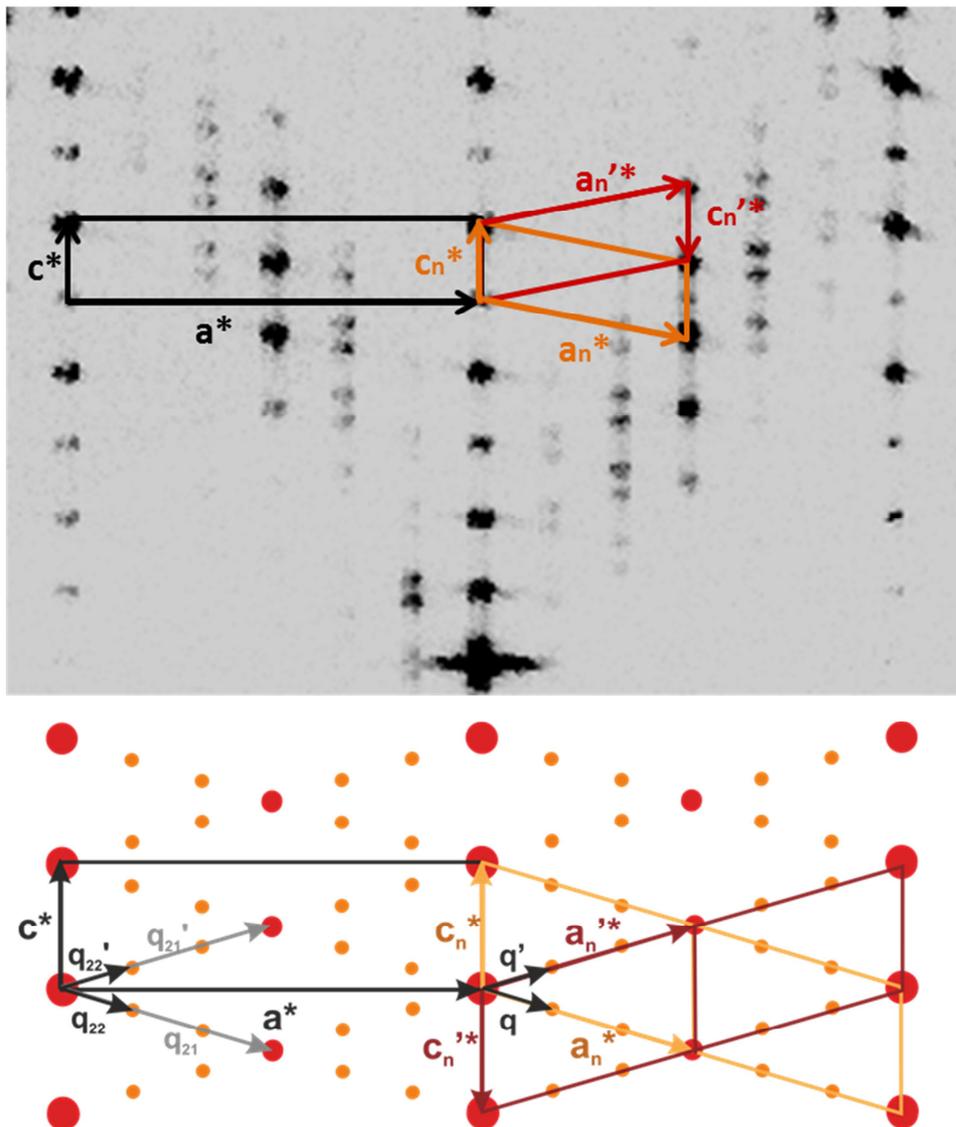


Figure 15 : Représentation et schématisation de l'ancien (en noir) et du nouveau processus d'indexation des réflexions obtenues sur les images de diffraction des rayons X (en rouge et orange sont présentés les deux domaines maclés choisis pour la nouvelle indexation). Les réflexions rouges sont les plus intenses.

Une macle a également été définie lors l'affinement afin de prendre en compte les deux individus observés sur les reconstitutions des plans $(hk\ell)^*$. La loi de macle est alors donnée par la matrice :

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ -0,0052 & -1 & 0 \\ -0,9948 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

La fraction du premier individu est alors de 82,6% et de 17,4% pour le deuxième élément de la macle.

Au terme de l'affinement nous avons éliminé tous les déplacements atomiques non significatifs, *i.e.* avec une incertitude inférieure à 3σ .

L'affinement structural conduit à un facteur d'accord de 5,81% pour les réflexions principales, 9,69% pour les réflexions satellites d'ordre 1 et 9,71% pour celles d'ordre 2, donnant un facteur d'accord global de 7,22%. Cette dernière valeur peut paraître élevée mais il faut tout de même prendre en compte le fait que cette structure est intrinsèquement compliquée à résoudre puisque c'est une structure modulée, maclée, avec un grand nombre d'atomes indépendants. 2078 paramètres ont dû être affinés simultanément, ce qui amenait à un temps d'environ 10 minutes par cycle d'affinement. La modulation étant commensurable, nous avons finalisé notre affinement en considérant la section $t=0$ pour laquelle la symétrie de la grande maille $(3a_n, b_n, c_n)$ est triclinique avec le groupe d'espace P1.

Il nous faut maintenant être un peu critique sur notre affinement qui présente des imperfections avec notamment des ADP parfois non définis. Ces problèmes sont principalement liés à la coexistence des modulations et des macles qui compromettent la correction rigoureuse de l'absorption. Toutefois, la structure a été déterminée avec une précision assez élevée pour pouvoir étudier les effets de l'installation d'une instabilité électronique sur la structure du matériau.

Les paramètres atomiques finaux des atomes de tungstène, de phosphore et d'oxygène sont donnés tableau 5 en annexe.

Caractéristiques du cristal	
Formule empirique	P ₄ W ₁₆ O ₅₆
Dimensions du cristal [μm^3]	127*47*10
Masse molaire [g/mol]	3961,44
Système cristallin	Triclinique
Super groupe d'espace	P1($\sigma_1 \sigma_2 \sigma_3$)0
<i>a, b, c</i> [Å]	10,5851(3) 6,5582(2) 30,1959(6)
α, β, γ [°]	89,878(2) 100,042(2) 90,242(3)
Vecteurs de modulation	1/3 0 0
$V[\text{Å}^3]$	2064,04(10)
Z	2
Densité calculée [g/cm ³]	3,173
Coefficient d'absorption μ [mm ⁻¹]	44,673
Conditions d'enregistrement	
Diffractomètre	Rigaku XtaLAB Synergy DéTECTEUR HyPix6000HE
Température [K]	100K
Radiation [Å]	Mo : 0,71073Å
Distance cristal-détecteur (mm)	100,6
Mode d'enregistrement	Omega scans
Domaine angulaire 2 θ [°]	76,6°
Temps d'exposition par degré (s)	200s/°
Indices limitants	-14 ≤ h ≤ 21 -8 ≤ k ≤ 13 -60 ≤ l ≤ 60
Réflexions observées	44329
Réflexions principales avec $I > 3\sigma$	13044
Réflexions satellites avec $I > 3\sigma$	1 ^{er} ordre : 16313, 2 ^{ème} ordre : 14972
Rint (avant /après correction d'absorption)	0,198/ 0,044
Correction d'absorption	Multi-scan absorption correction ABSPACK
Résolution et affinement	
Logiciel	Jana
Méthode de résolution	Charge flipping
Paramètre de déplacement atomique	isotrope
Nombre de paramètres affinés	2078
Facteur d'accord global	7,22%
Facteur d'accord sur les réflexions principales	5,81%
Facteurs d'accord sur les réflexions satellites	Ordre 1 : 9,69%, ordre2 : 9,71%
Schéma de pondération	Poisson
GoF	1,47
Résidus de différence de Fourier (max/min) [$e^- \cdot \text{Å}^{-3}$]	9,68/-11,85
Ratio des éléments de la macle	0,17392

Tableau 3 : Tableau regroupant les caractéristiques du cristal étudié, les conditions d'enregistrement des images utilisées pour la résolution structurale et les résultats de l'affinement.

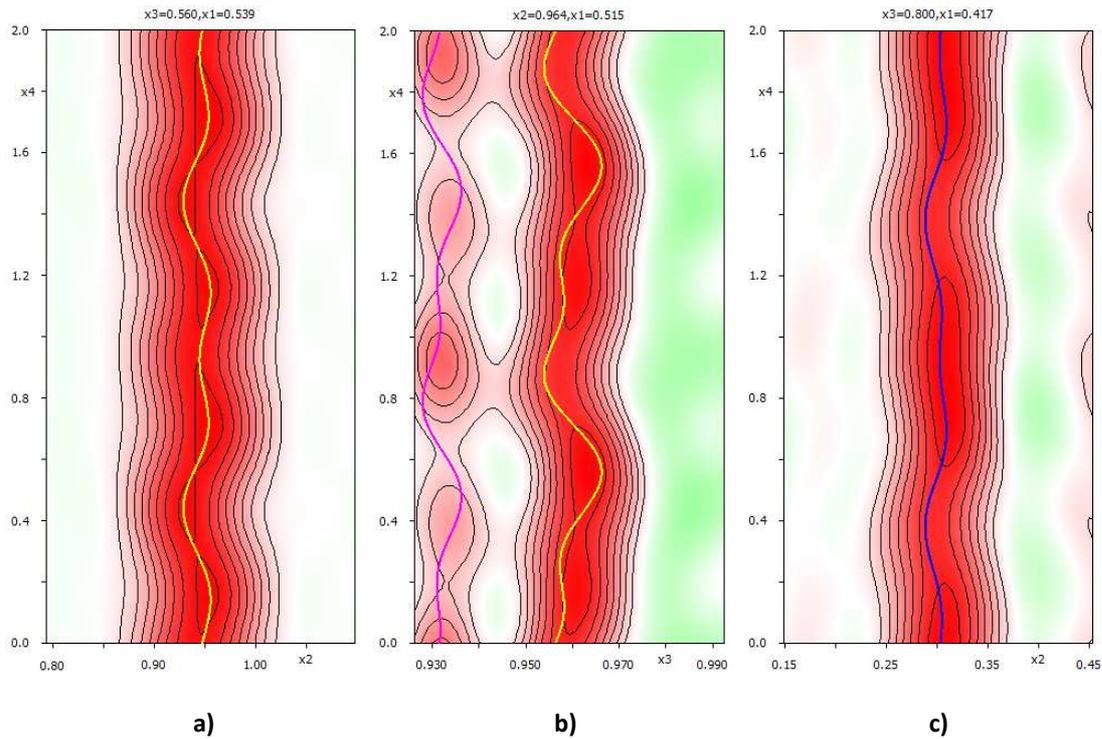


Figure 16 : Carte de Fourier observée calculée autour de la des atomes a) W3, b) O25 et O55 et c) P6. Leur modélisation est dessinée en jaune, magenta, jaune et bleu respectivement.

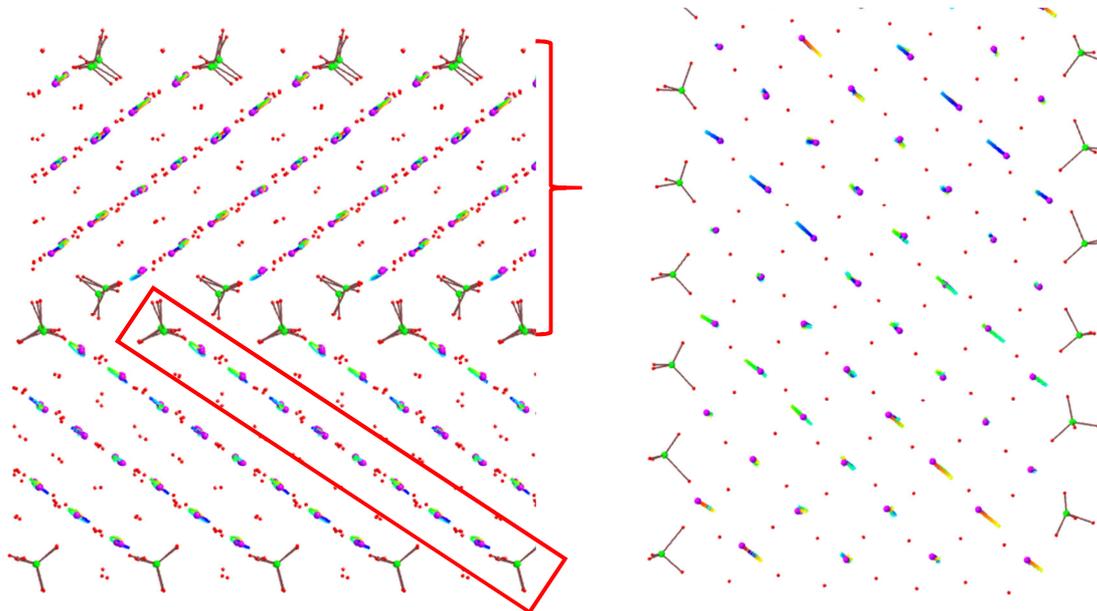


Figure 17 : Structure modulée du $m=8$ à 100K. Les déplacements des atomes W, P, O (respectivement en violet, vert et rouge) ont été multipliés par un facteur 3.5. Les courbes de Lissajous représentant les déplacements des atomes dans le cristal modulé sont dessinées pour les tungstènes. A gauche, projection selon **a**, à droite vue à 90° d'un ruban identifié par un cadre rouge sur la projection selon **a**. Dessins réalisés à l'aide de Molecoolqt [Hübschle2011].

L'affinement structural que nous avons effectué mène à la structure présentée figure 17. Grâce aux courbes de Lissajous, on peut identifier le comportement particulier des atomes de tungstènes dont les déplacements atomiques sont coordonnés selon des directions privilégiées. La vue du ruban (figure 17, à droite) est très parlante ; elle rappelle fortement les déplacements atomiques observés pour le terme $m=10$ par Roussel *et al* [Roussel2000] présentés sur la figure 7 du chapitre III « Etat de l'Art ». Ce premier aperçu de la structure dans l'état ② étant donné, nous allons à présent analyser de façon plus approfondie l'effet de la modulation sur le $m=8$. Notons qu'en raison du doublement de la direction \mathbf{a} , par rapport à la structure dans l'état fondamental, toutes ces études ont dû être menées sur deux tranches $(PO_2)_2(WO_3)_m$ (accolade figure 17 gauche).

3.1.1. Déformations des octaèdres WO_6 :

Intéressons-nous d'abord aux déformations structurales engendrées par l'installation de la modulation. Pour cela il est nécessaire de quantifier les distorsions subies par les octaèdres des couches WO_3 . L'évolution de la torsion des 3 plans « carrés » constituant chaque octaèdre en fonction de la valeur de la section t a été étudiée à l'aide de la fonction « graph t » de Jana2006 [Petricek2014]. Le plan présentant la plus grosse torsion moyenne appartient à l'octaèdre d'atome central W8, situé en 3^{ème} position dans sa chaîne d'octaèdre (voir figure 18), sa valeur oscille autour de $9,1^\circ$ avec une amplitude pouvant aller jusqu'à $4,5^\circ$. Cette importante torsion, associée à la torsion de ces deux autres plans « carrés », prouve que la structure initiale, c'est-à-dire la structure à l'état normal, est déformée d'une manière non-négligeable lors de l'installation de l'état ②. La figure 18 représente les différentes chaînes d'octaèdres constituant le matériau et la somme des torsions moyennes des 3 plans associés à chaque octaèdre. Cette somme permet de tenir compte de l'influence de la torsion subie par chaque plan « carré » dans la déformation totale de l'octaèdre. Les anneaux roses indiquent la position des octaèdres les moins distordus et des anneaux verts marquent les octaèdres les plus déformés. On peut rapidement se rendre compte en regardant les graphes que de nombreux octaèdres admettent une importante déformation.

Les octaèdres des chaînes du haut de la figure 18 (W31→W28 et W19→W11), correspondant à une première couche WO_3 , sont globalement peu déformés. Les déformations les plus importantes sont trouvées sur un bord de la couche. Les chaînes du bas de la figure 18 (W22→W18 et W13→W26), correspondant à la deuxième couche, présentent quant à eux d'importantes déformations tout au long de la couche sauf au centre des chaînes où sont localisés les octaèdres les moins distordus.

On peut alors affirmer qu'à l'état ②, à 100K, on retrouve au centre des deux couches de WO_3 indépendantes les octaèdres les moins déformés.

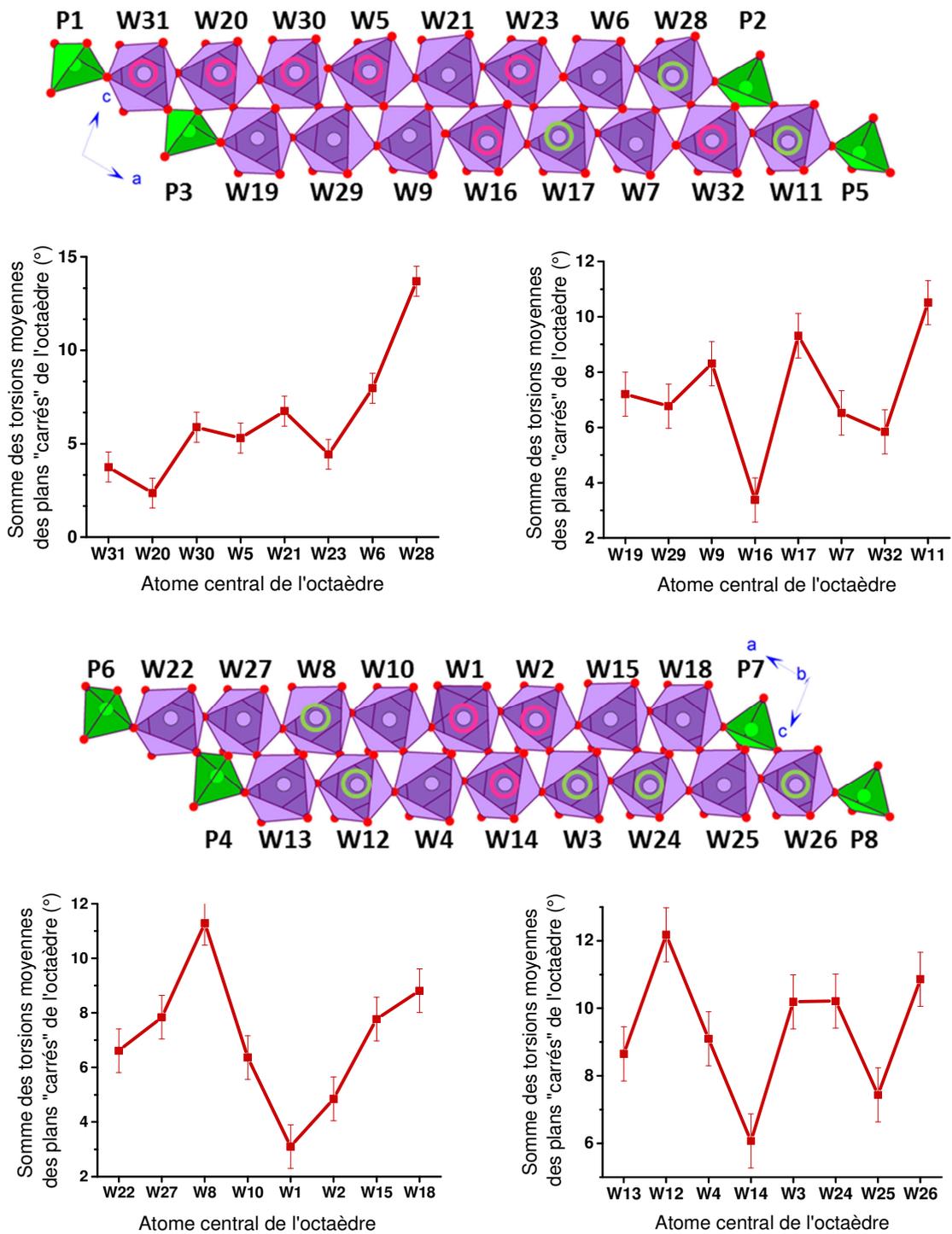


Figure 18 : Représentation des chaînes des deux couches de WO_3 indépendantes et de la somme des torsions moyennes de chacun de leurs plans « carrés ».

3.1.2. Déplacements atomiques :

L'instabilité correspondant à l'état ② se traduit structuralement par une modulation displacive au sein du matériau. Nous allons chercher maintenant à analyser les déplacements atomiques pour les différents atomes et essayer d'en extraire les caractéristiques principales.

Le tableau 6 en annexe donne les valeurs des distances W-O dans la super-maille (3a, b, c). On peut constater qu'il y a une variation significative de la longueur de ces distances d'une maille à l'autre, jusqu'à 0,449(1)Å pour la distance W27-O53, ce qui est très élevé. Pour chaque octaèdre, les six distances W-O sont très étalées, ce qui traduit l'importance des déplacements des atomes de tungstène par rapport au centre des octaèdres d'oxygène. Ces déplacements peuvent atteindre jusqu'à 0,229(1)Å pour les atomes de tungstène, contre 0,123(1)Å pour les atomes de phosphore et 0,185(1)Å pour les atomes d'oxygène. Ces maxima sont considérables et sont donc synonyme d'une modulation de forte amplitude. Pour rappel, Lüdecke *et al* [Lüdecke2001] observent un déplacement maximal de 0,04 Å pour le m=4 à 20K.

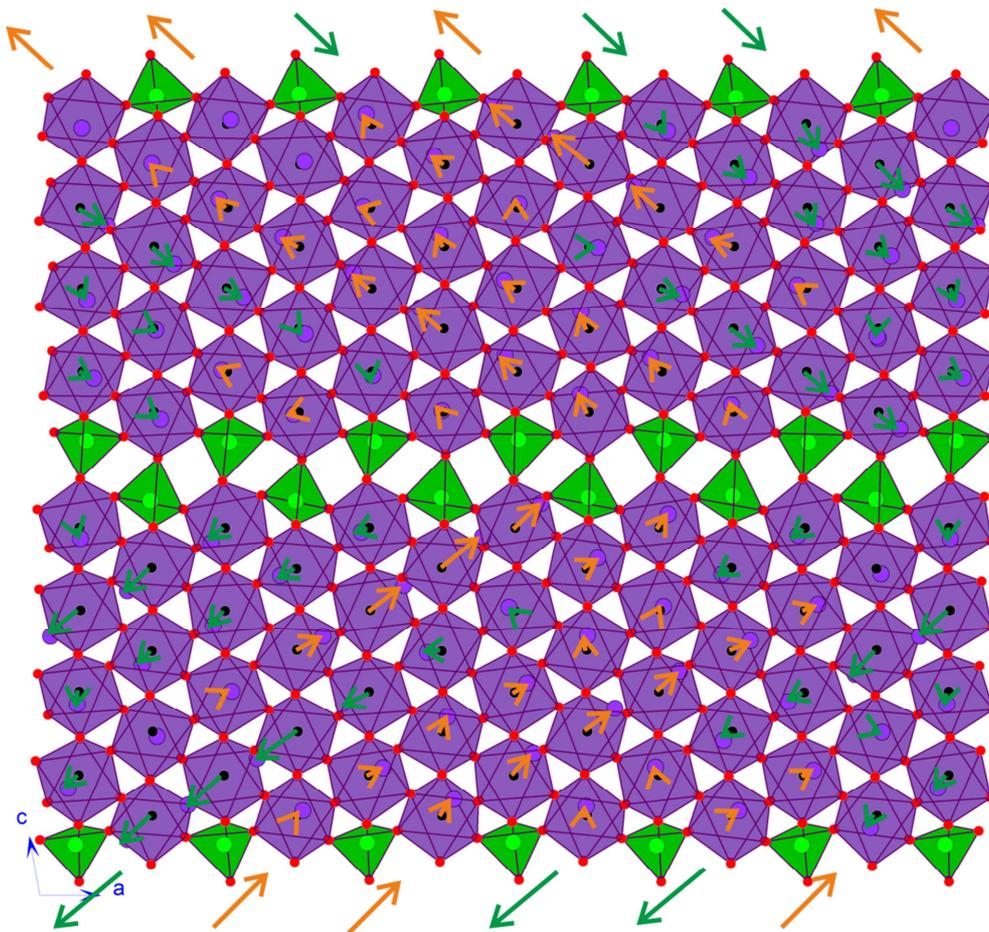


Figure 19 : Projection selon **b** de la structure modulée du m=8 dans l'état ②. Les déplacements (multipliés par dix) des atomes de tungstène par rapport à leur position moyenne sont représentés à l'aide de flèches oranges et vertes. Les déplacements coordonnés des tungstènes peuvent être identifiés ; ils sont symbolisés par de longues flèches vertes et orange en bas de la figure.

Dès lors, considérons les déplacements des atomes de tungstène par rapport à leur position atomique moyenne. Ceux-ci sont représentés, multipliés par 10 pour plus de lisibilité, sur les figures 19 et 20. Ces deux figures sont l'équivalent des figures 17 gauche et droite mais pour lesquelles nous avons tracé une flèche allant de la position moyenne à la position réelle pour chaque W.

Sur la figure 19, il semble qu'il y ait une direction préférentielle de ces déplacements de W dans chaque chaîne de huit octaèdres de WO_6 . Tout ceci est beaucoup plus clair quand on s'intéresse à un ruban $(PO_2)_2(WO_3)_m$ (figure 17, droite). On s'aperçoit que les déplacements se font le long des chaînes (encadrées en rouge sur la figure 20) dans une direction privilégiée, vers le haut ou vers le bas ; on peut donc extraire pour chaque chaîne une direction principale de déplacement (haut ou bas) identifiée par une flèche orange ou verte sur la figure 19 sous la représentation du ruban. Ce type de comportement avait déjà été reporté pour le terme $m=10$ par Roussel *et al* [Roussel2000]. Toutefois dans le cas du $m=10$, si l'on prend nos conventions « flèche verte » (FV) / « flèche orange » (FO), on avait un ordre parfait FV / FO / FV / FO. Dans notre cas on a l'établissement d'un ordre complexe des déplacements coordonnés de chaîne en chaîne : FO / FV / FV / FO / FO / FV / FO / FV voir figure 20. Ces caractéristiques se retrouvent dans les différentes tranches $(PO_2)_2(WO_3)_m$.

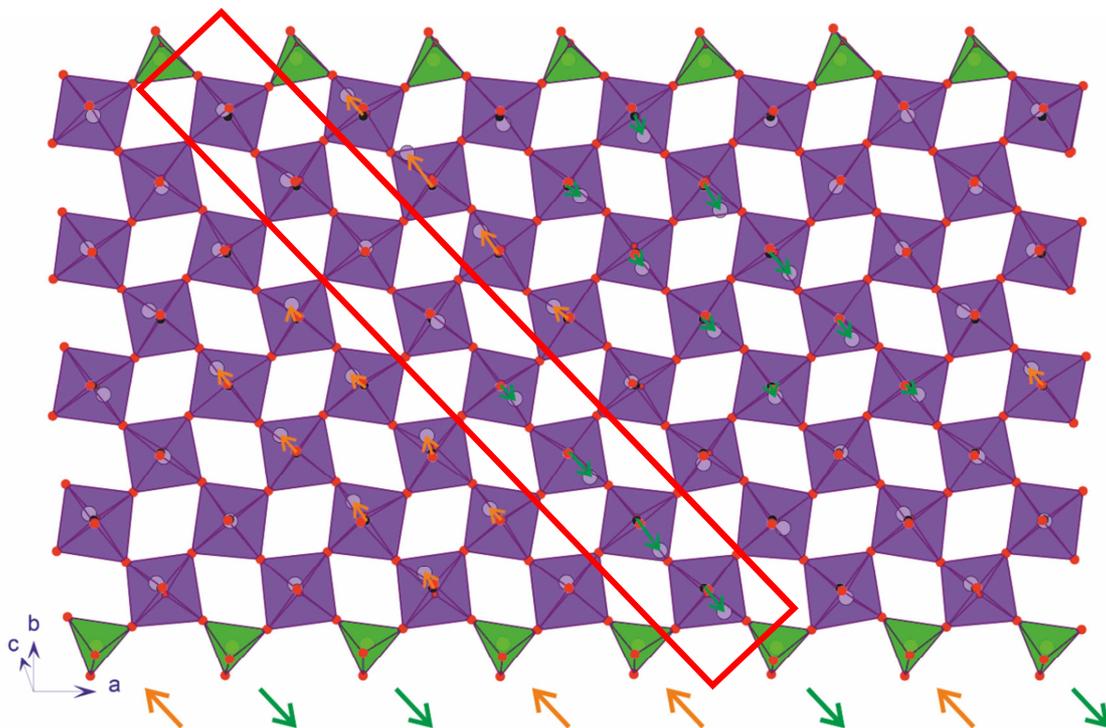


Figure 20 : Représentation des déplacements (multipliés par dix) des atomes de tungstène par rapport à leur position moyenne pour un ruban du type de celui identifié sur la figure 17. Le déplacement majoritaire des atomes de tungstène au sein d'une même chaîne (l'une d'elle est visualisée à l'aide d'un cadre rouge) est reporté en dessous de la couche (flèche orange ou verte).

Dans le cas du terme $m=10$ Roussel *et al* avaient conclu à l'existence d'un ordre de type anti ferro électrique (AFE) ; on avait une parfaite alternance (FV / FO)_n. Dans le cas de l'état ② du $m=8$ on retrouve les prémices de ce même type de mise en ordre mais avec une séquence complexe

FO / FV / FV / FO / FO / FV / FO / FV ; on parlera d'ordre de type ferro électrique complexe.

3.1.3. Distances W-W :

Rentrons maintenant un peu plus dans le détail de la compréhension de la structure modulée. Les études des structures des états ODC dans les termes $m=4$ [Lüdecke2001] et $m=6$ ont montré l'importance de l'évolution des distances W-W et de l'identification d'amas de W. Nous allons donc, comme pour ces deux bas termes, analyser les distances W – W. Toutes les distances W-W de la super-maille (3a, b, c) ont été répertoriées dans le tableau 7 en annexe. Nous avons pu en déduire une valeur moyenne des distances W-W de 3,757(1) Å.

L'évolution de toutes les distances W_i-W_j a été calculée à l'aide de la fonction « graph t » du programme Jana2006 [Petricek2014]. La figure 21 permet de visualiser la position des 32 W indépendants dans la couche $(WO_3)_m$. Les graphiques obtenus permettent la visualisation des effets de la modulation engendrée par l'ODC sur ces distances. Certains de ces graphiques vous sont présentés figures 22 à 26. Sur ces figures, la valeur moyenne des distances W-W calculées sur toute la super-maille est représentée par un trait vert et la valeur correspondant à une contraction d'1% par rapport à cette valeur moyenne par un trait rouge. Une courbe située en dessous de ce dernier trait signifiera alors que la distance W_i-W_j étudiée présente une contraction importante. Dans le cas d'une structure modulée commensurable, seules certaines sections t ont un sens physique. Ici, les sections correspondant à la structure réelle du matériau, et donc celles que nous étudions, sont les sections $t=n/3$, avec n entier.

L'analyse de ces courbes, nous révèle que sur les bords des couches de $(WO_3)_m$ la plupart des atomes de W liés à trois groupements PO_4 sont impliqués dans des liaisons W_i-W_j dont les distances sont plus grandes que la distance moyenne globale, comme montré pour l'atome W18 en figure 22. Il existe, cependant, quelques atomes aux extrémités des couches pouvant être proches les uns des autres, comme le W13 et le W27. Sur la figure 23, nous pouvons voir que les distances W13-W8 et W13-W12 sont plus longues que la moyenne alors que la distance W13-W27 oscille autour du niveau marqué par un trait rouge, cette dernière distance est donc en contraction d'environ 1% par rapport à la valeur moyenne globale déterminée précédemment. Toutes les distances montrant une contraction supérieure à 1% seront reportées sur la figure 21 via un bâtonnet rose. Notons que puisque la structure est modulée les contractions observées n'ont lieu que dans certaines zones du cristal ! Dans le cas des atomes W13 et W27, on a donc formation de dimères sur les bords des couches $(WO_3)_m$.

Au centre des couches, certaines des distances W_i-W_j montrent un mouvement collectif des atomes de tungstène, caractérisé par des variations faibles de ces distances en fonction de la valeur de t. C'est le cas des distances W3-W15, W3-W10 et W3-W8 représentées figure 24. Cependant, il existe certaines distances pour lesquelles l'effet de contraction est particulièrement fort, induisant des variations très importantes, non collectives, de ces distances. Cet effet est particulièrement fort pour les distances W3-W14 et W3-W24 de la figure 24. Sur ce graphique, nous pouvons voir qu'à la

section $t=0$ modulo 1, seule la distance $W3-W2$ présente une contraction supérieure à 1%. A $t=1/3$, nous pouvons constater qu'il existe un rapprochement simultané de 3 atomes de tungstène : $W24$, $W3$ et $W14$, formant un amas. Enfin, cet amas est renforcé pour la section $t=2/3$, incluant l'atome de $W10$. La contraction de la distance $W3-W24$ est alors maximale avec une réduction de 3% par rapport à la valeur moyenne globale.

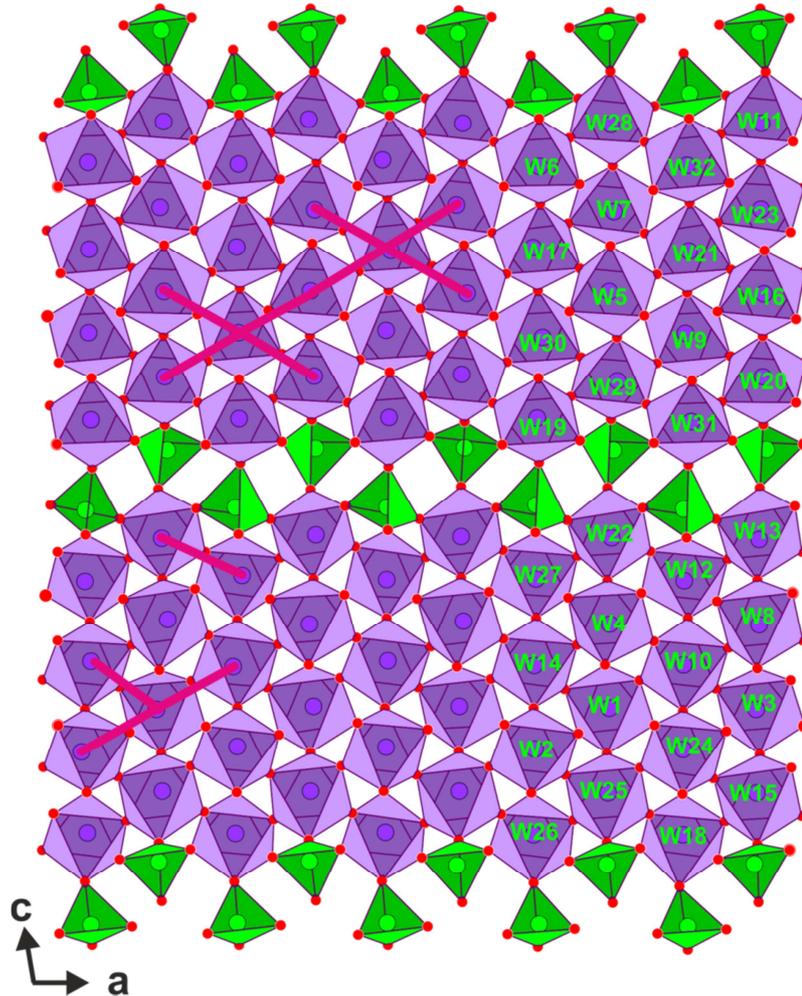


Figure 21 : Représentation de la structure du $m=8$ à l'état $\textcircled{2}$, vue suivant \mathbf{b} , avec, en rose, la localisation des distances en contraction par rapport à la distance moyenne, détectées à l'aide des graphiques représentés figures 22 à 26.

La contraction simultanée de plusieurs distances W_i-W_j sur une même section t prouve l'existence d'amas de tungstène au sein du matériau. Ainsi la figure 25 montre un amas de tungstène, formé par les atomes $W30$, $W16$, $W20$ et $W5$, pour la section $t=0$ modulo 1 et par $W30$, $W16$, $W20$ et $W29$ pour la section $t=2/3$. Ces amas sont représentés en rose figure 21. Cependant, ces amas sont déstabilisés pour d'autres sections ($t=1/3$ par exemple, où toutes les distances W_i-W_j sont longues, sauf $W30-W20$). Ces amas sont donc formés seulement pour certaines valeurs de t , c'est-à-dire dans certaines régions du cristal seulement. Un dernier exemple vous est présenté figure 42, où l'on peut voir l'évolution de l'amas constitué de $W21$, $W23$, $W5$, $W7$ et $W16$ de maille en

maille. A $t=2/3$ il n'existe aucun amas de tungstène établi autour de W21, à $t=0$ modulo 1 un rapprochement entre W21 et W23 est observé et enfin à $t=1/3$, un regroupement des 5 atomes énumérés précédemment est observé.

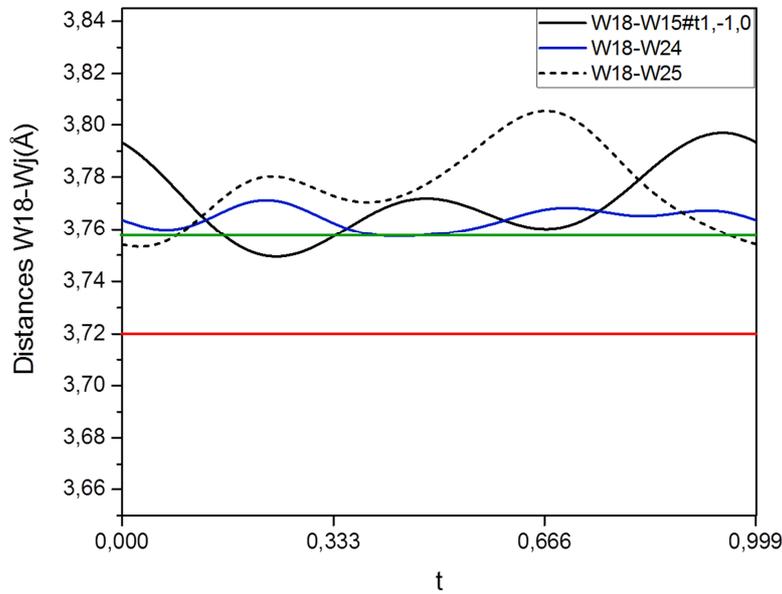


Figure 22: Evolution des distances $W18-W_j$, en Å, en fonction de t . La valeur moyenne des distances W_i-W_j calculée sur tout le matériau est représentée par un trait vert. La distance correspondant à une contraction de 1% par rapport à la valeur moyenne globale est représentée par un trait rouge.

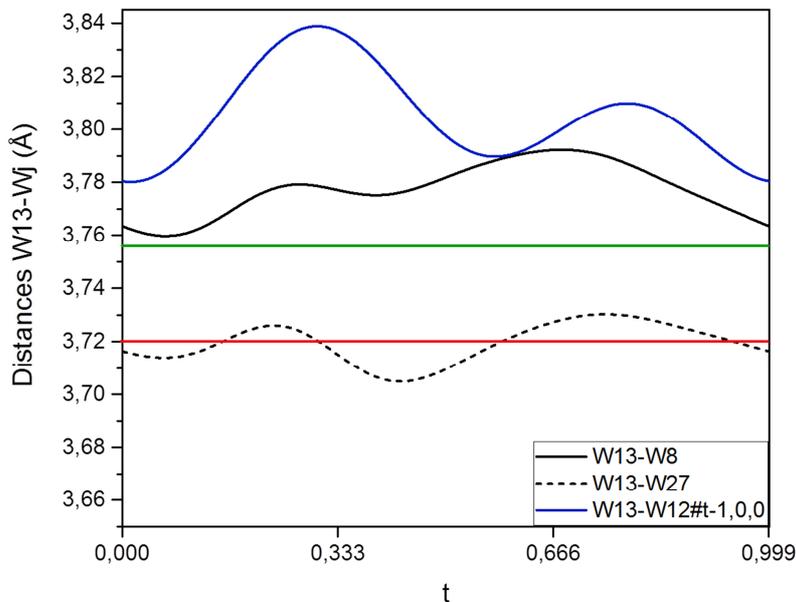


Figure 23 : Evolution des distances $W13-W_j$, en Å, en fonction de t . La valeur moyenne des distances W_i-W_j calculée sur tout le matériau est représentée par un trait vert. La distance correspondant à une contraction de 1% par rapport à la valeur moyenne globale est représentée par un trait rouge.

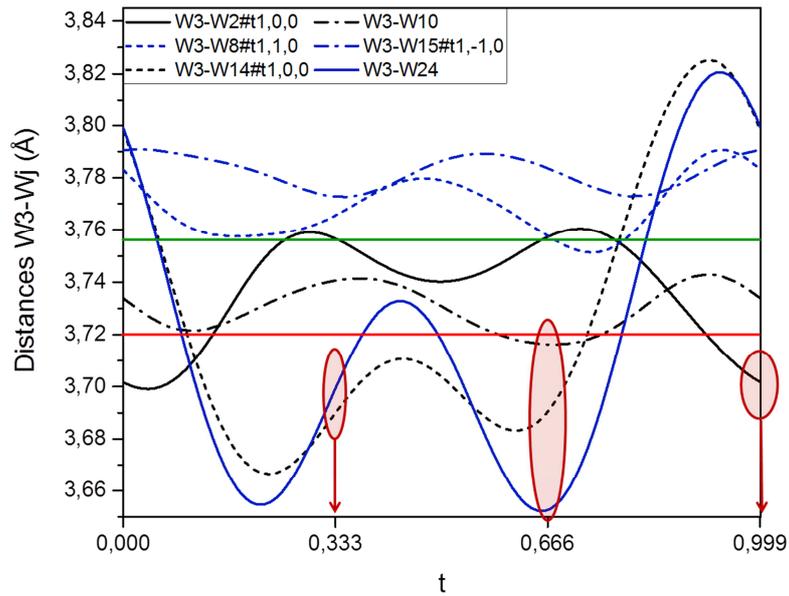


Figure 24 : Evolution des distances $W3-W_j$, en Å, en fonction de t . La valeur moyenne des distances W_i-W_j calculée sur tout le matériau est représentée par un trait vert. La distance correspondant à une contraction de 1% par rapport à la valeur moyenne globale est représentée par un trait rouge. Les cercles rouges montrent les distances dont la contraction est de plus d'1% par rapport à la valeur moyenne pour les sections ayant une signification physique.

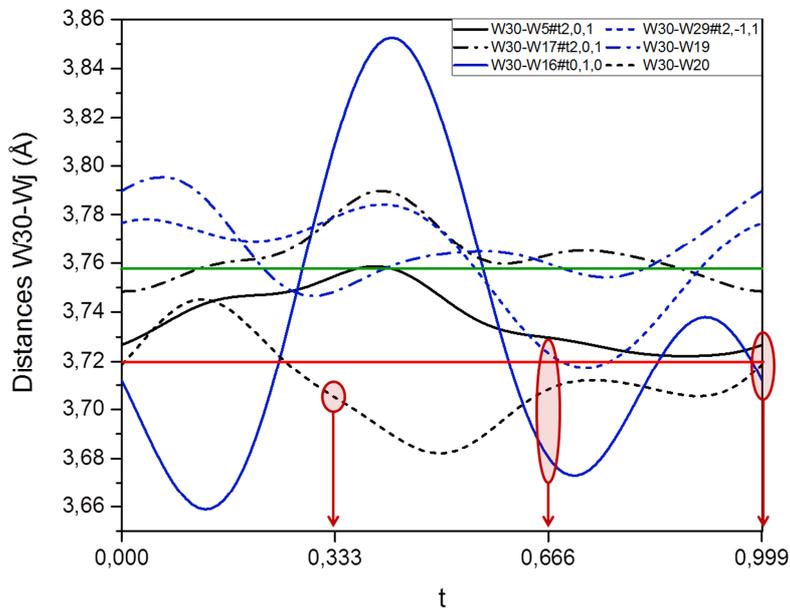


Figure 25 : Evolution des distances $W30-W_j$, en Å, en fonction de t . Même légende que figure 24.

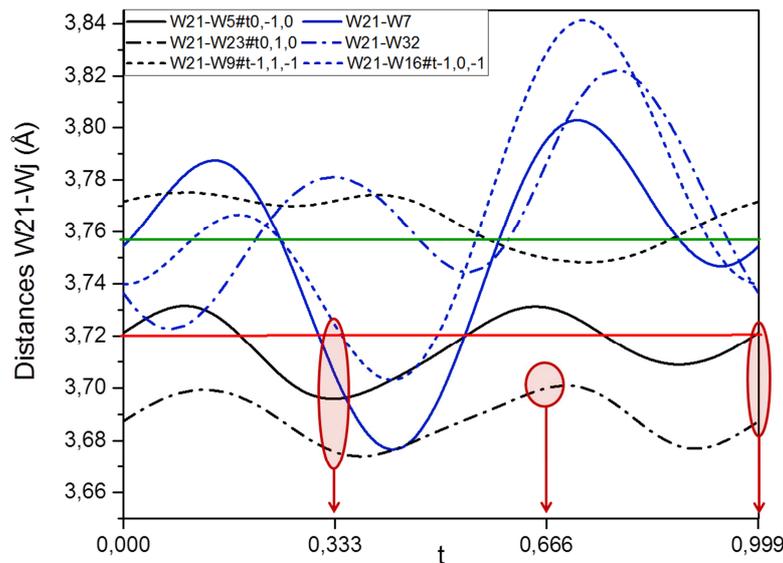


Figure 26 : Evolution des distances $W_{21}-W_j$, en Å, en fonction de t . Même légende que figure 24.

Pour résumer, on retrouve dans certaines régions du cristal des contractions des distances $W - W$ de l'ordre de grandeur de celles qui avait été reportées pour les termes $m=4$ et 6 . Ces contractions vont donner lieu à des dimères ou à des amas de W . De manière générale, sur les bords des couches seuls des dimères W seront observés. Au centre des couches on aura formation dans certaines régions du cristal d'amas impliquant plusieurs atomes W . Ces observations sont en accord avec la formation d'amas au centre des couches identifiée pour le $m=4$ par Lüdecke *et al* [Lüdecke2001].

3.1.4. Conclusion :

L'analyse de la structure de l'état ② du $m=8$ à $100K$ révèle certaines caractéristiques fortes sur la modulation :

- ✓ des déplacements atomiques très importants de l'ordre de $0,23\text{Å}$, $0,12\text{Å}$ et $0,19\text{Å}$ pour les atomes de tungstène, phosphore et oxygène respectivement.
- ✓ des déplacements collectifs des atomes de tungstène générant une mise en ordre complexe de type anti ferro électrique à rapprocher des observations faites sur le $m=10$
- ✓ d'une forte distorsion des octaèdres de WO_6 au bord des couches $(WO_3)_m$.
- ✓ la formation d'amas de W au centre des couches $(WO_3)_m$ dans certaines région du cristal en accord d'après Lüdecke *et al* [Lüdecke2001] avec l'apparition d'un état onde de densité de charges (ODC)

Notons que la formation des amas W semble engendrer des concentrations locales de charges électriques. Cette concentration de charges est visible sur le graphique de la figure 27 représentant la valeur de la valence normalisée par rapport à la valence moyenne, pour les atomes des deux couches indépendantes constituant le matériau. Le calcul de valences a été effectué à l'aide de la rubrique « graph t » du logiciel Jana2006 [Petricek2014]. Un minimum de valence est effectivement observé au centre de chaque chaîne, reflétant un excès de charges pouvant correspondre à la formation d'amas observée précédemment. Une valence basse est également observée pour des atomes en bord de couche, impliqués dans la formation de dimères dans certaines zones du matériau. Pour les atomes W25, W15 et W32, en deuxième et septième position dans les chaînes d'octaèdres, l'excédent observé peut être expliqué par le fait que ces atomes, pour chaque section t, sont toujours impliqués dans un regroupement, que ce soit un amas ou un dimère.

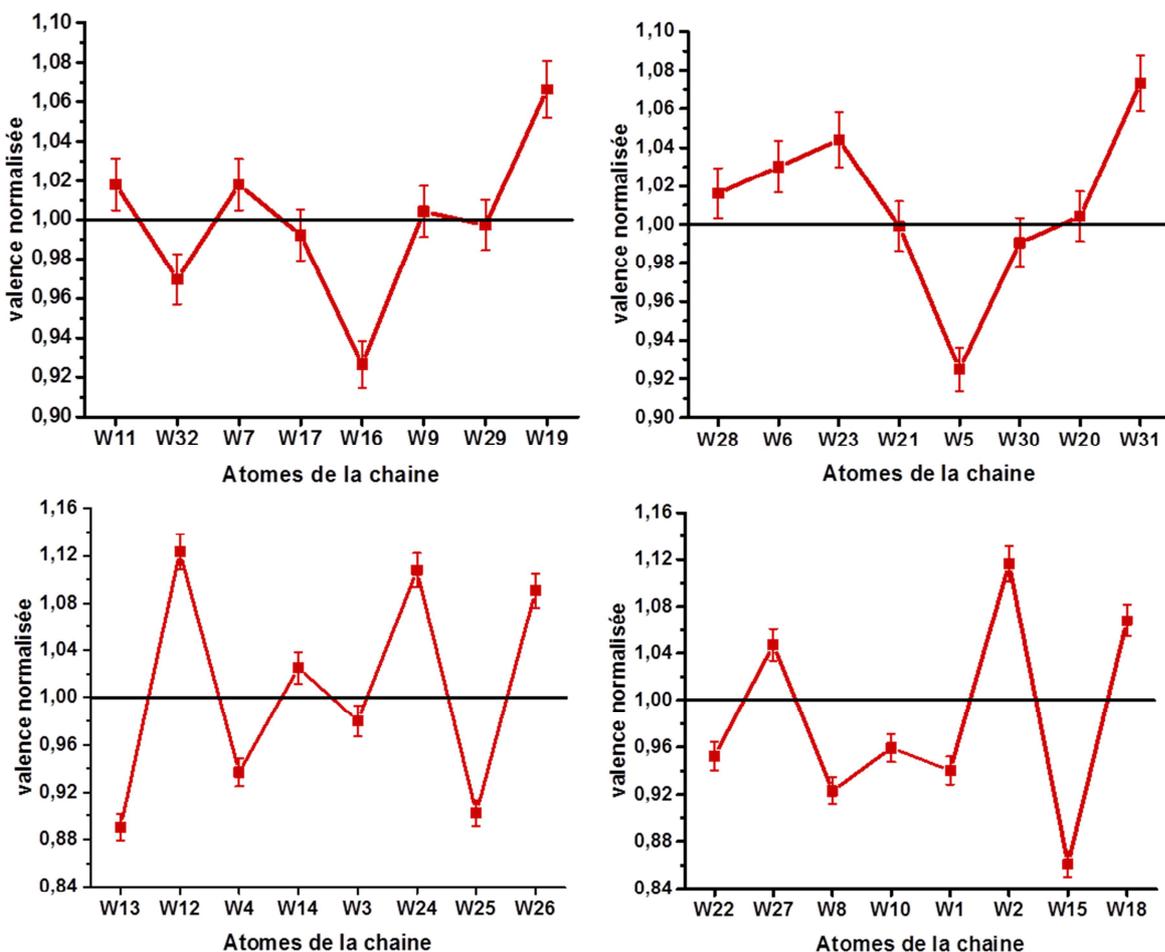


Figure 27 : Evolution de la valeur de la valence normalisée par rapport à la valeur moyenne de la valence en fonction des atomes de tungstène des chaînes.

3.2. Structure de l'état ① du $P_4W_{16}O_{56}$ résolue à 200K :

L'état ①, dont nous situons le domaine d'existence entre 250K et 125K, est caractérisé par l'apparition d'un jeu de réflexions satellites pouvant être indexées par le vecteur $\mathbf{q}_{11}=4/9\mathbf{a}^*-4/9\mathbf{c}^*$ dans la maille de métrique monoclinique classique définie par les paramètres $a=5,2998(8)$ Å, $b=6,5591(8)$ Å, $c=29,74(4)$ Å et $\beta=90,221(13)^\circ$ (représentée en noir sur la figure 28). Dans le cas présent le vecteur de modulation est tout à fait compatible avec la symétrie monoclinique. Toutefois, afin de se mettre dans une métrique comparable à celle choisie pour l'état ②, pour simplifier l'expression du vecteur de modulation, mais également en raison de la macle rendue visible par l'éclatement des réflexions satellites, nous avons décidé d'utiliser la maille suivante : $a_n=5,3031(5)$ Å, $b_n=6,5662(5)$ Å, $c_n=30,2205(11)$ Å $\alpha=\gamma=90^\circ$ et $\beta_n=99,883(6)^\circ$ (figure 28, avec les deux individus de la macle représentés en rouge et en orange). La symétrie monoclinique du système est conservée. Les réflexions satellites se retrouvent alors toutes sur l'axe \mathbf{a}_n^* et peuvent être indexées à l'aide du nouveau vecteur de modulation $\mathbf{q}_{11}=4/9\mathbf{a}_n^*$. Cette nouvelle indexation permet une meilleure visualisation des individus de la macle ainsi qu'une simplification de la détermination des réflexions satellites de chaque élément de cette macle.

La structure de cet état ① a pu être résolue en utilisant les images acquises à 200K avec le diffractomètre Rigaku XtaLAB Synergy et le détecteur HyPix6000HE. Les caractéristiques de la collecte effectuée sont répertoriées tableau 3. Tout comme pour l'état ODC1, les données ont été intégrées à l'aide du logiciel CrysAlis [Agilent2014]. Après correction d'absorption, un R_{int} de 4,3% est obtenu.

Comme pour l'étude de l'état ②, la résolution structurale se déroule en deux étapes, tout d'abord il faut déterminer la structure moyenne du composé en s'appuyant seulement sur les réflexions principales intégrées. Celle-ci a été déterminée dans une symétrie monoclinique avec pour groupe d'espace $P2_1$ (sous-groupe direct du groupe d'espace dans l'état fondamental $P2_12_12_1$) à l'aide des 7589 réflexions principales observées ($I \geq 3\sigma(I)$). La structure peut être entièrement décrite à l'aide de 8 atomes de tungstène, 2 phosphores et 28 oxygènes indépendants. Une fois cette structure moyenne établie, nous pouvons déterminer la structure modulée en utilisant le formalisme des super espaces. Le groupe de super-espace est $P2_1(\sigma_1 0 \sigma_3)0$. Des déplacements atomiques modélisés par un développement en série de Fourier jusqu'à l'ordre 1 (voir chapitre II « Méthodes expérimentales ») sont d'abord introduits pour les atomes de tungstène ; leur affinement conduit à un abaissement du facteur d'accord sur les réflexions satellites de 1^{er} ordre en dessous de 35%. Puisque 4 ordres de réflexions satellites sont observés, 4 harmoniques sont finalement affinées pour les tungstènes. Une seule onde de modulation a été introduite pour modéliser les déplacements atomiques de l'ensemble des atomes (voir figure 29).

La macle mise en évidence sur les diagrammes de diffraction des rayons X a ensuite été intégrée à l'affinement. La loi de macle associée est alors donnée par la matrice :

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ -1,956 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

correspondant à une rotation de 180° autour de \mathbf{a} . Un troisième individu, correspondant à un centre d'inversion, a également été incorporé dans l'affinement, la loi de macle associée est alors donnée par :

$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

La fraction de l'individu résolu représente alors 11,6% du cristal total, celle du deuxième individu est de 32,8% et celle du troisième élément, lié à l'opération d'inversion, est de 55,6%.

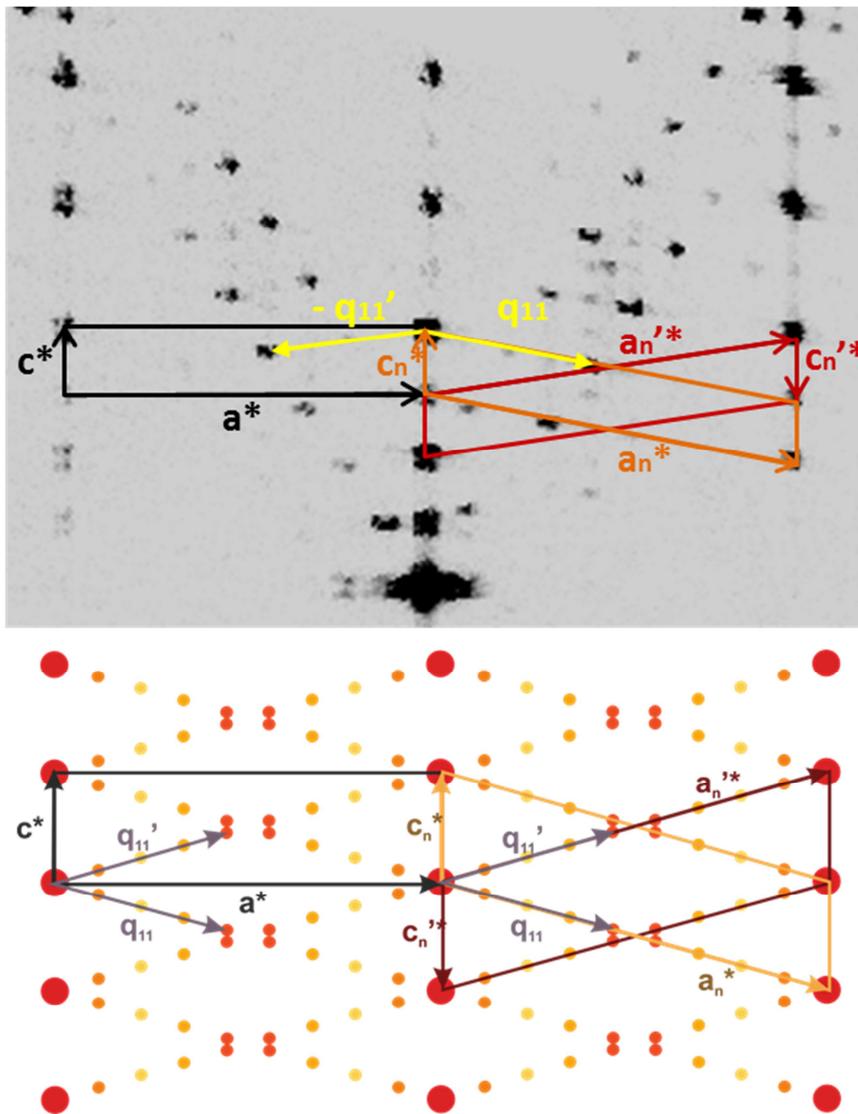


Figure 28 : Représentation et schématisation de l'ancien (en noir) et du nouveau processus d'indexation des réflexions obtenues sur les images de diffraction des rayons X (en orange et rouge foncé). Les réflexions rouges sont les plus intenses et les jaunes les moins intenses.

Caractéristiques de cristal	
Formule empirique	$P_4W_{16}O_{56}$
Dimensions du cristal [μm^3]	127*47*10
Masse molaire [g/mol]	3961,44
Système cristallin	Monoclinique
Super groupe d'espace	$P2_1(\sigma_1 0 \sigma_3)0$
a,b,c [Å]	5,3031(5) 6,5662(5) 30,2205(11)
α,β,γ [°]	90 99,883(6) 90
Vecteurs de modulation	4/9 0 0
$V[\text{Å}^3]$	1036,69(14)
Z	1
Densité calculée [g/cm^3]	6,3453
Coefficient d'absorption μ [mm^{-1}]	44,474
Conditions d'enregistrement	
Diffractomètre	Rigaku XtaLAB Synergy DéTECTEUR HyPix6000HE
Température [K]	200K
Radiation [Å]	Mo : 0,71073Å
Distance cristal-détecteur (mm)	100,6
Mode d'enregistrement	Omega scans
Domaine angulaire 2θ [°]	76,4°
Temps d'exposition par degré (s)	200s/°
Indices limitants	-7≤h≤10 -13≤k≤8 -60≤l≤60
Réflexions observées	36433
Réflexions principales avec $I>3\sigma$	7589
Réflexions satellites avec $I>3\sigma$	1 ^{er} ordre : 11460, 2 ^{ème} ordre : 8399, 3 ^{ème} ordre : 6004, 4 ^{ème} ordre : 2981
Rint (avant /après correction d'absorption)	0,169/ 0,043
Correction d'absorption	Multi-scan absorption correction ABSPACK
Résolution et affinement	
Logiciel	Jana
Méthode de résolution	Charge flipping
Paramètre de déplacement atomique	isotrope
Nombre de paramètres affinés	568
Facteur d'accord global	5,90%
Facteur d'accord sur les réflexions principales	4,09%
Facteurs d'accord sur les réflexions satellites	ordre 1 : 6,58%, ordre2 : 7,92%, ordre 3 : 9,24%, ordre 4 : 13,25%
Schéma de pondération	Poisson
GoF	1,46
Résidus de différence de Fourier (max/min) [$\text{e}^- \cdot \text{Å}^{-3}$]	4,14/-3,97
Ratio des éléments de la macle	0,17392

Tableau 3 : Tableau regroupant les caractéristiques du cristal étudié, les conditions d'enregistrement des images utilisées pour la résolution structurale et les résultats de l'affinement.

Au terme de l'affinement nous avons éliminé tous les déplacements atomiques non significatifs, *i.e.* avec une incertitude inférieure à 3σ .

L'affinement structural conduit à un facteur d'accord de 4,09% pour les réflexions principales, 6,58% pour les réflexions satellites d'ordre 1 ; 7,92% pour celles d'ordre 2 ; 9,24% pour l'ordre 3 et 13,25% pour l'ordre 4, donnant un facteur d'accord global de 5,90%. La modulation étant commensurable, nous avons finalisé notre affinement en considérant la section $t=0$ pour laquelle la symétrie de la grande maille ($9a_n, b_n, c_n$) est triclinique avec le groupe d'espace $P2_1$.

Les paramètres atomiques finaux des atomes de tungstène, de phosphore et d'oxygène sont donnés dans le tableau 8 en annexe.

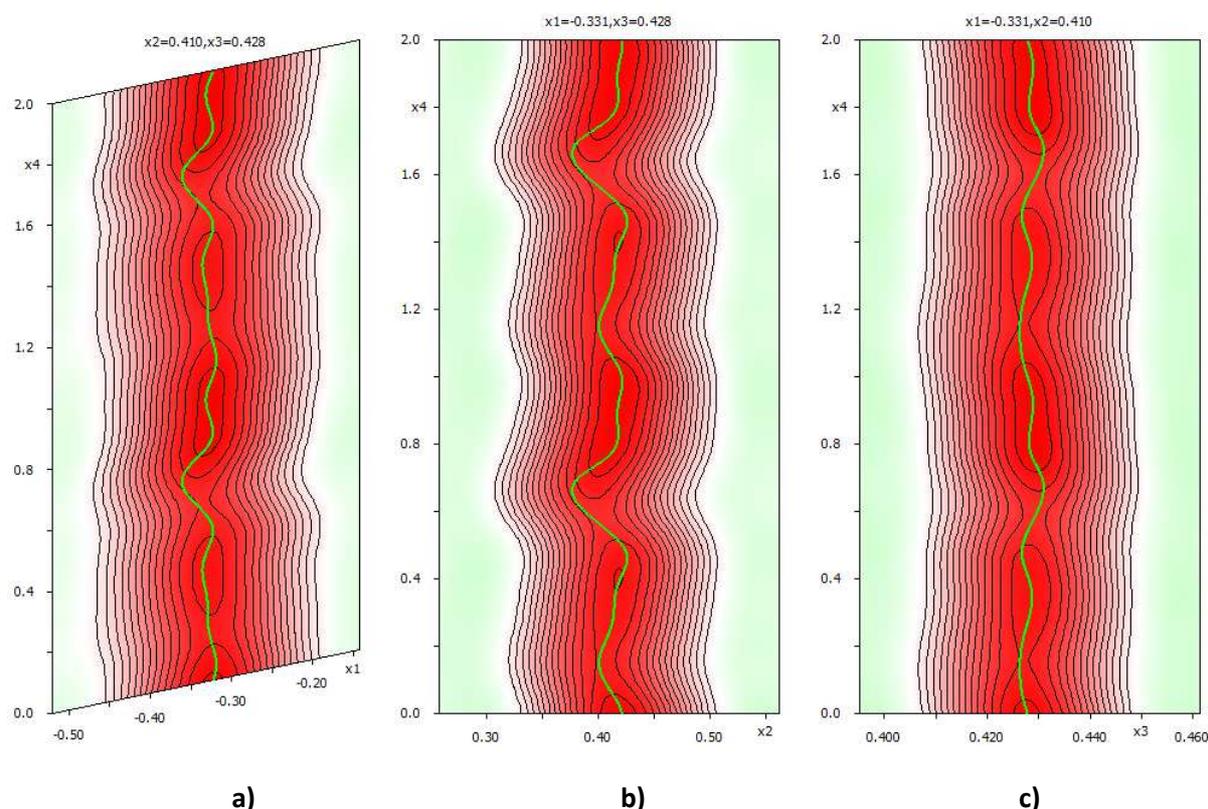


Figure 29 : Carte de Fourier observée calculée autour de la position de l'atome W5 **a)** suivant la coordonnée x_1 **b)** suivant x_2 **c)** suivant x_3 . La modélisation de l'atome est dessinée en vert.

L'affinement structural que nous avons effectué mène à la structure présentée figure 30. Comme pour l'état ② grâce aux courbes de Lissajous, on peut identifier le comportement particulier des atomes de tungstènes dont les déplacements atomiques sont coordonnés selon des directions privilégiées. La vue du ruban (figure 30, à droite) rappelle fortement les déplacements atomiques observés pour le terme $m=10$ par Roussel *et al* [Roussel2000] présentés sur la figure 7 du chapitre III « Etat de l'Art ». Ce premier aperçu de la structure dans l'état ① étant donné, nous allons à présent analyser de façon plus approfondie l'effet de la modulation sur le $m=8$.

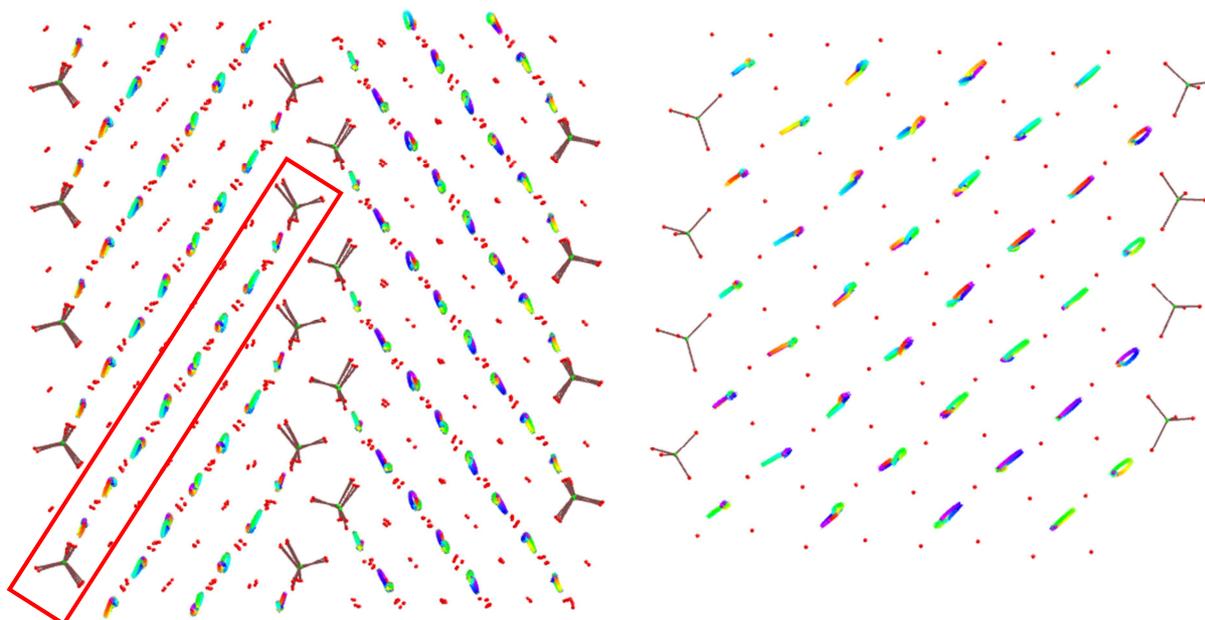


Figure 30 : Structure modulée du $m=8$ à 200K. Les déplacements des atomes W, P, O (respectivement en violet, vert et rouge) ont été multipliés par un facteur 3. Les courbes de Lissajous représentant les déplacements des atomes dans le cristal modulé sont dessinées pour les tungstènes. A gauche, projection selon a , à droite vue à 90° d'un ruban identifié par un cadre rouge sur la projection selon a . Dessins réalisés à l'aide de Molecoolqt [Hübschle2011].

3.2.1. Déformations des octaèdres WO_6 :

Tout comme pour l'état ② du $m=8$, intéressons-nous d'abord aux déformations structurales engendrées par l'installation de la modulation. Nous utiliserons le même protocole que celui utilisé pour l'état ②.

Le plan le plus déformé appartient à l'octaèdre entourant l'atome W8, voir figure 31, et présente une valeur de torsion oscillant autour de la valeur moyenne $8,68^\circ$ avec une amplitude de $0,63^\circ$. La deuxième torsion la plus élevée est associée à l'octaèdre construit autour de W5. Comme on peut le voir sur la figure 31, ces deux octaèdres se situent en bord de couche $(WO_3)_m$. Les autres octaèdres de la chaîne sont, en se basant sur la somme des torsions moyennes des plans « carrés » de chaque polyèdre, deux fois moins déformés que les deux octaèdres précédents. Cependant l'octaèdre associé à W1 présente des torsions particulièrement faibles et est donc très peu déformé. Celui-ci se situe au centre de la chaîne. La figure 31 montre la chaîne étudiée et indique à l'aide d'anneaux roses les octaèdres les moins déformés et d'anneaux verts les octaèdres subissant les plus grosses distorsions, ce qui permet la visualisation de l'emplacement des atomes cités précédemment.

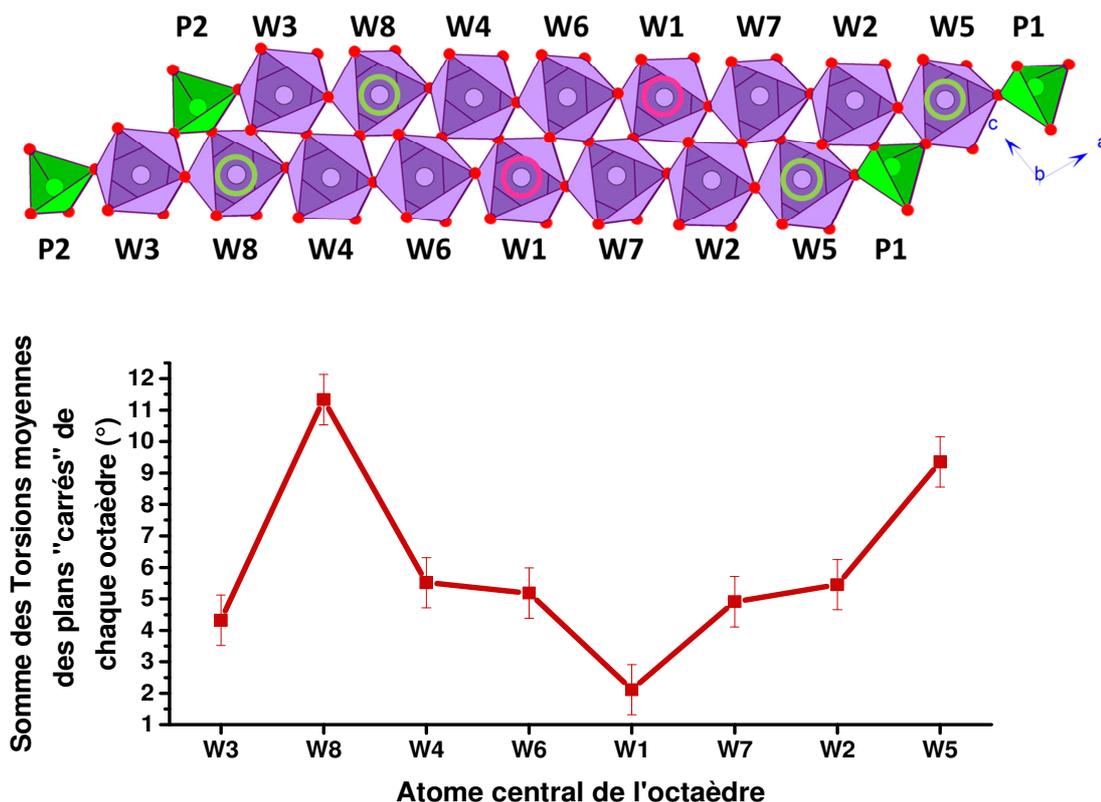


Figure 31 : Représentation de la chaîne d'octaèdres étudiée ainsi que des sommes de torsions moyennes associées à chacun de ces octaèdres. Les atomes centraux des polyèdres les moins déformés sont indiqués par un anneau rose et ceux des plus déformés par un anneau vert.

3.2.2. Déplacements atomiques :

Le tableau 9 en annexe donne les valeurs des distances W-O dans la super-maille (9a, b, c). On peut constater, de la même manière que pour l'état ②, qu'il y a une variation significative de la longueur de ces distances d'une maille à l'autre, jusqu'à 0,414(1)Å pour les distances W2-O15 et W8-O12, ce qui est très important. Pour chaque octaèdre, les six distances W-O sont très étalées, surtout pour l'octaèdre d'atome central W8, ce qui traduit l'importance des déplacements des atomes de tungstène par rapport au centre des octaèdres d'oxygène. Ceci met également en évidence la déformation de l'octaèdre construit autour de W8.

Les déplacements des atomes par rapport à leur position moyenne dans l'état ① peuvent atteindre jusqu'à 0,322(1)Å pour les atomes de tungstène, contre 0,061(1)Å pour les atomes de phosphore et 0,152(1)Å pour les atomes d'oxygène. Comparables à ceux trouvés pour l'état ②, il faut tout de même noter que les déplacements des tungstènes sont tout de même supérieurs de 40%. Par contre les déplacements associés aux P et O sont un peu plus faibles ; on peut s'attendre à des différence entre les état ① et ②.

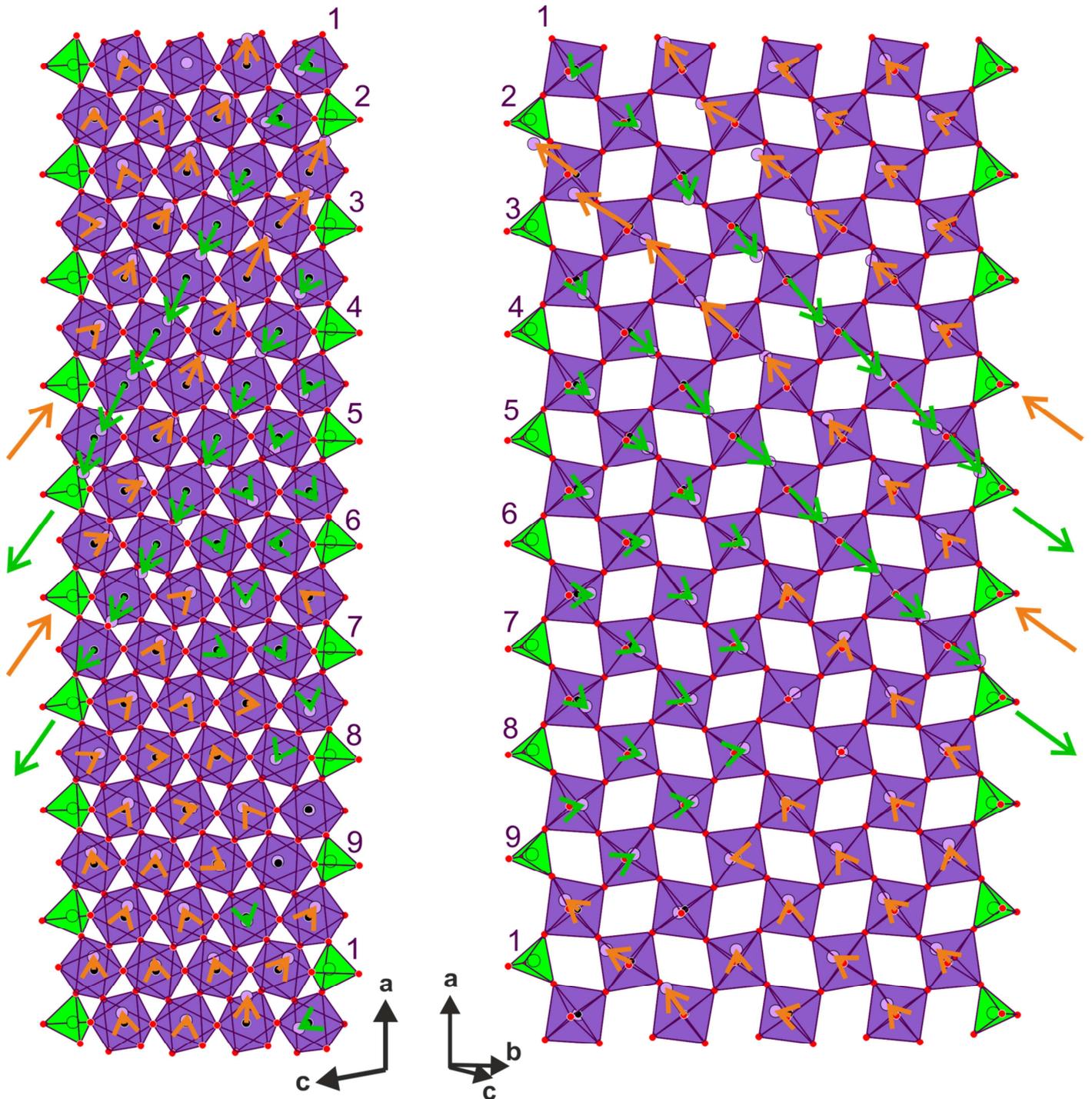


Figure 32 : Représentation des déplacements (multipliés par dix) des atomes de tungstène par rapport à leur position moyenne à l'aide de flèches oranges et vertes. A gauche projection selon b , à droite le ruban de la figure 30. A cause de la période de la modulation selon a la structure est constituée de neuf chaînes indépendantes, numérotées de 1 à 9. Quand ces les chaînes présentent une tendance de déplacements des atomes de tungstène, une flèche verte ou orange est dessinée en fin de chaîne.

Les déplacements des atomes de tungstène sont représentés sur la figure 32, multipliés par 10. Deux vues de la couche de $(WO_3)_m$ vous sont présentées, les mêmes que lors de l'étude de l'état ②. Sur ces figures, on peut distinguer deux zones : pour les chaînes 1, 2, 3 et 9 de la figure 32 on observe des déplacements importants des atomes de tungstène alors que pour les chaînes 4, 5, 6, 7 et 8 (figure 32) ces déplacements sont faibles. Dans la zone où les déplacements sont faibles, on ne peut distinguer de déplacement collectif pour les atomes de tungstène. Dans la région où ces déplacements sont forts, on met en évidence des directions privilégiées repérées sur la figure 32 par des flèches orange et verte en bout de chaîne. Comme dans le cas du $m=10$ ou de l'état ② du $m=8$ on retrouve donc des déplacements collectifs le long des chaînes mais ici cet ordre de type ferro électrique n'est que partiel. Il n'est établi que dans certaines régions du cristal, les zones de forts déplacements pour lesquelles l'ordre type AFE peut être retrouvé. La figure 33 représente deux chaînes adjacentes de cette zone, isolées (chaînes 2 et 3), regardées sous un nouveau point de vue afin d'observer l'empilement des couches suivant **b**. Le comportement de type anti-ferroelectrique précédemment observé y est visible suivant l'axe **b**. Cette nouvelle figure est constituée de deux plans d'octaèdres, un vers l'avant et un vers l'arrière, correspondant chacun à l'empilement à la position d'une des deux chaînes de la figure 32 choisies. En sélectionnant chaque plan séparément on peut voir que les tungstènes des chaînes de chaque strate subissent un déplacement de même orientation. Cette structure présente donc un ordre partiel de type AFE.

3.2.1. Distances W-W :

Comme nous l'avions fait pour l'état ②, analysons maintenant les distances W – W. L'ensemble des distances W-W de la super-maille (**9a, b, c**) a été répertorié tableau 10 en annexe. Ceci permet la détermination de la valeur moyenne des distances W-W de $3,763(1)\text{Å}$, calculée sur la super-maille.

L'évolution de toutes les distances W_i-W_j a été calculée à l'aide de la fonction « graph t » du programme Jana2006 [Petricek2014]. La figure 34 permet de repérer la position des 8 W indépendants dans la couche $(WO_3)_m$. Les graphiques obtenus nous permettent de visualiser les effets de la modulation sur ces distances. Certains de ces graphiques vous sont présentés figures 35 à 37. Tout comme pour l'état ②, la valeur moyenne des distances W-W, calculée sur toute la super-maille, est représentée par un trait vert et la valeur correspondant à une contraction d'1% par rapport à cette valeur moyenne par un trait rouge. La structure de l'état ODC1 est modulée commensurablement, seules certaines sections t ont un sens physique. Ici, les sections correspondant à la structure réelle du matériau, et donc celles que nous étudions, sont les sections $t=n/9$, avec n un entier.

La figure 35 représente toutes les distances dans lesquelles est impliqué l'atome de tungstène W_1 , en position centrale dans la chaîne d'octaèdres. Pour certaines sections, nous pouvons constater que plusieurs distances sont en contraction simultanée, révélant la présence d'amas de tungstène pour plusieurs régions du cristal, correspondant aux sections $t=1/9, 2/9, 5/9$,

6/9 et 7/9. L'amas observé à $t=2/9$ est celui impliquant le plus grand nombre d'atomes de tungstène. Il est formé de l'atome W1 et des deux atomes W6 voisins ainsi que des deux atomes W7.

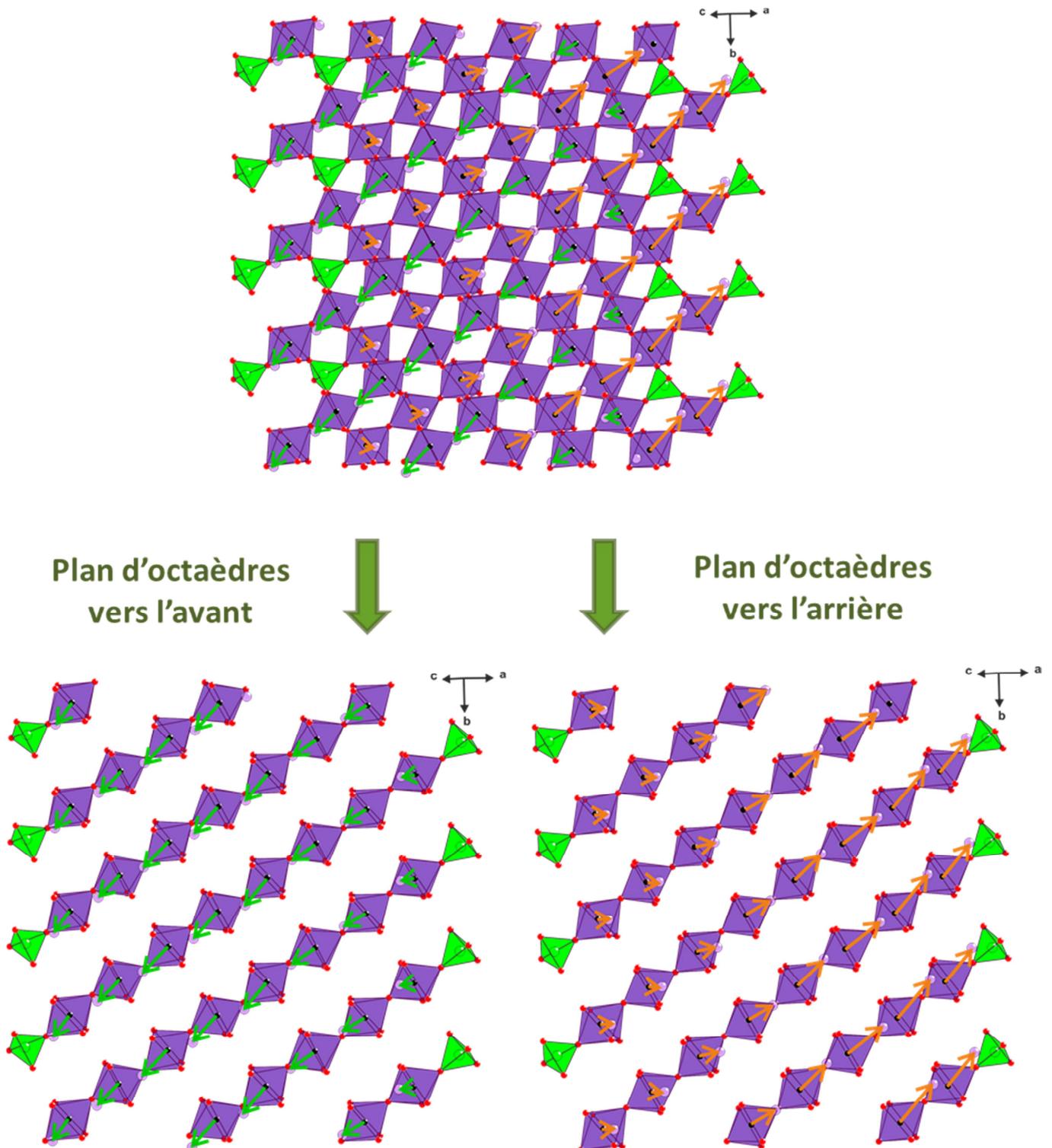


Figure 33 : Représentation des déplacements des atomes de tungstène, multipliés par dix, dans la couche orientée suivant l'axe **b**. Mise en évidence d'un comportement de type AFE entre deux strates successives suivant (**ac**) et d'un comportement de type FE dans une même strate suivant l'axe **b**

Ce regroupement est mis en évidence sur la figure 34 où les distances W_i-W_j inclus dans celui-ci sont représentées par des bâtonnets roses. Cet amas est donc sis au centre de la couche de $(WO_3)_m$. La figure 36 montre les variations des distances $W6-W_j$ en fonction de la valeur de la section t . Sur cette figure nous retrouvons bien une distance $W6-W1 \# t-1,0,0$ raccourcie pour 4 sections, comme visualisé figure 35 pour la distance $W1-W6 \# t1,0,0$. Cependant, un amas constitué autour de l'atome de $W6$ est repéré aux sections $t=2/9$ et $5/9$. Dans ces deux amas sont impliqués les deux atomes $W1$ voisins. Ceci signifie que dans les amas mis en évidence dans la figure 35, il y a également participation du deuxième atome de $W1$. L'atome $W4$, lui aussi, participe à la formation d'un regroupement à $t=5/9$. Et enfin, la figure 37 montre les variations des distances $W2-W_j$ en fonction de la valeur de t . Sur ce dernier graphe nous pouvons voir que l'atome $W2$ peut être impliqué dans l'amas central, à $t=2/9$ et $7/9$, et dans la formation d'un dimère avec l'atome de tungstène terminal de la chaîne d'octaèdre $W5$, à $t=0$ modulo 1 et $t=8/9$. A l'état ①, le $m=8$ admet donc des amas de tungstène au centre de la couche de $(WO_3)_m$ dans certaines régions du cristal et ainsi que des dimères formés au bord de la couche comme cela avait déjà été identifié pour l'état ②.

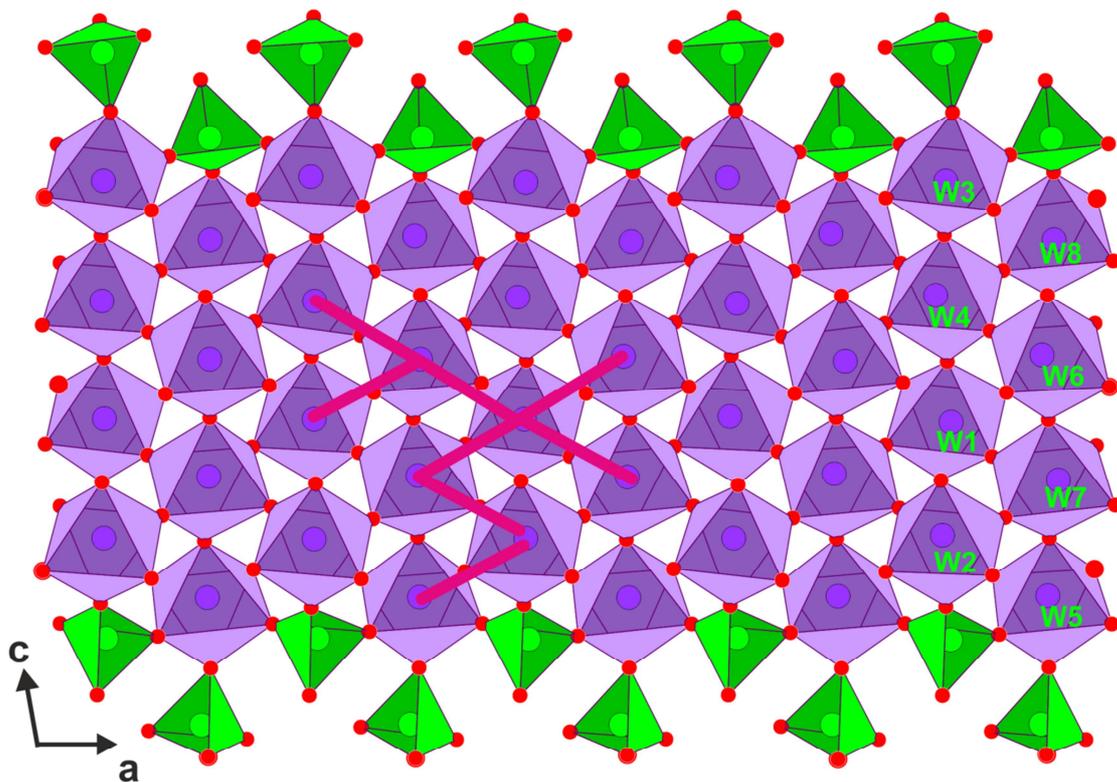


Figure 34 : Représentation de la structure du $m=8$ à l'état ①, vue suivant \mathbf{b} , avec, en rose, la localisation des distances en contraction par rapport à la distance moyenne, détectées à l'aide des graphiques représentés figures 35 à 37. Ces distances courtes, prouvent l'existence d'amas de tungstène au sein du matériau.

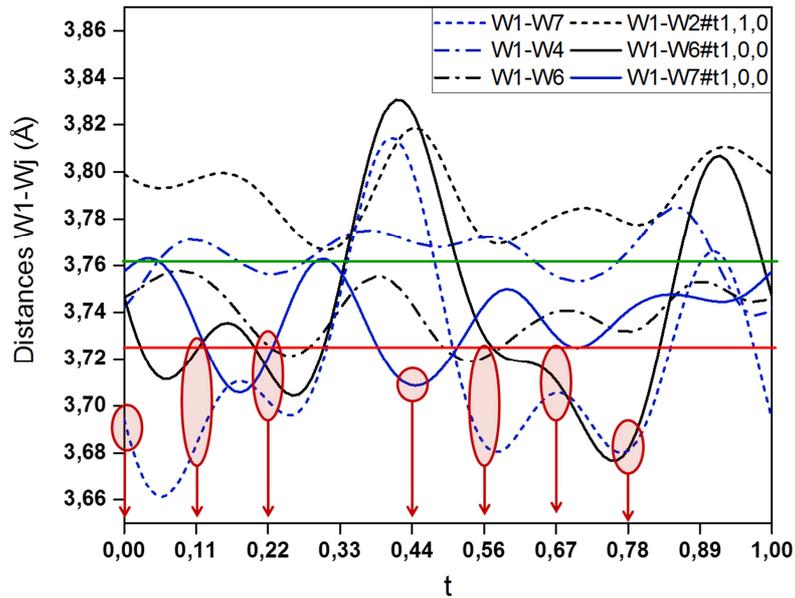


Figure 35 : Evolution des distances $W1-W_j$, en Å, en fonction de t . La valeur moyenne des distances W_i-W_j calculée sur tout le matériau est représentée par un trait vert. La distance correspondant à une contraction de 1% par rapport à la valeur moyenne globale est représentée par un trait rouge. Les cercles rouges montrent les distances dont la contraction est de plus d'1% par rapport à la valeur moyenne pour les sections ayant une signification physique.

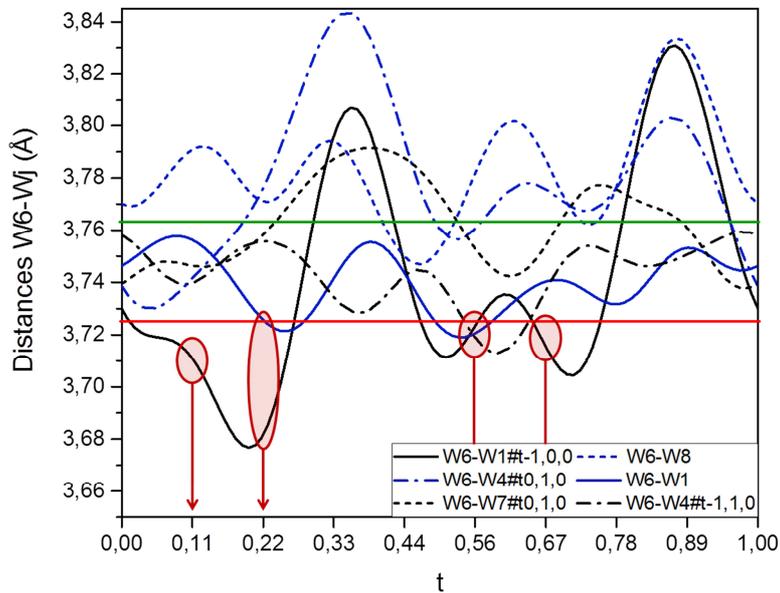


Figure 36 : Evolution des distances $W6-W_j$, en Å, en fonction de t . Même légende que figure 35.

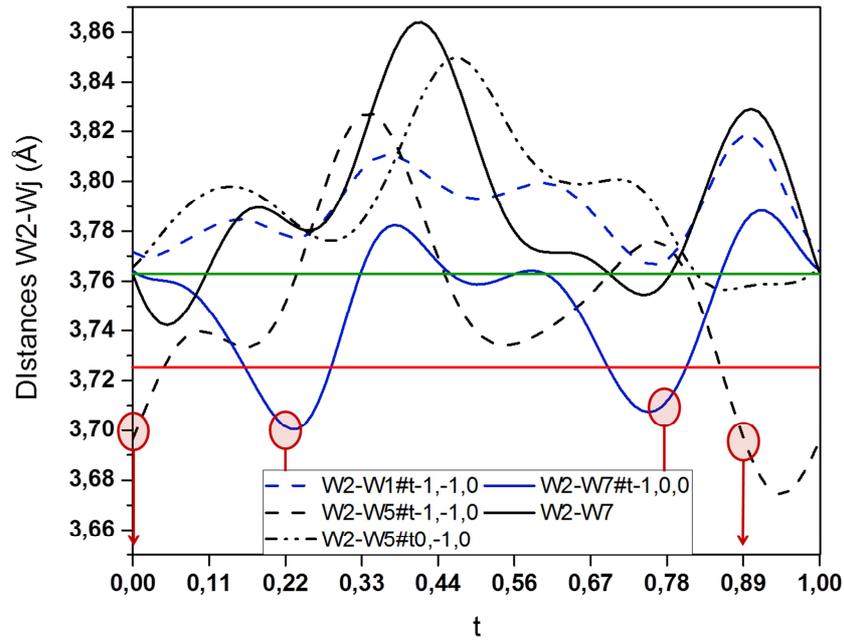


Figure 37 : Evolution des distances W2-Wj, en Å, en fonction de t. Même légende que figure 35.

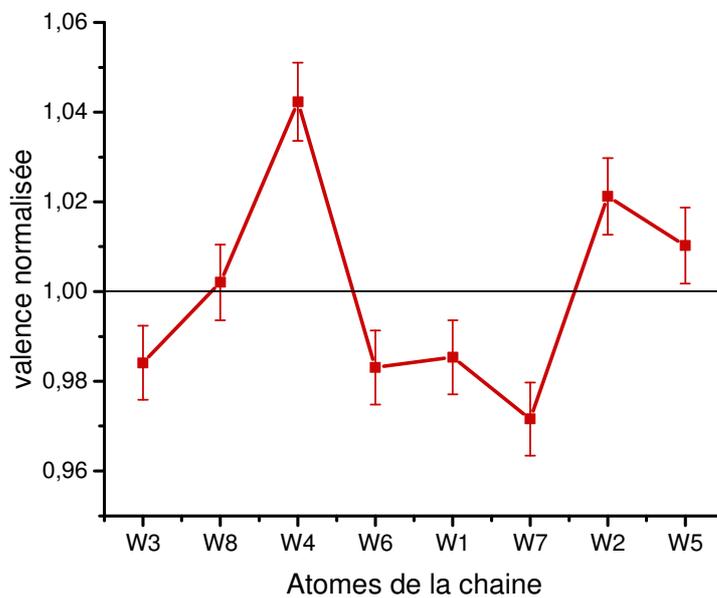


Figure 38 : Représentation de la valence normalisée par rapport à la valence moyenne pour chaque atome de tungstène de la chaîne d'octaèdres décrivant la structure du m=8 à 200K.

Le calcul des valences de chaque atome de tungstène a été réalisé à l'aide du logiciel de résolution structurale, d'affinement et d'analyses Jana2006 [Petricek2014]. La valence normalisée par rapport à la valence moyenne est représentée pour chaque atome sur la figure 38. On peut

constater une valence particulièrement faible pour les atomes W3, W6, W1 et W7. La valeur de la valence de l'atome W4 est, quant à elle, très élevée, ce qui peut être expliqué par le fait que cet atome n'est que très peu impliqué dans la constitution d'amas ou de dimères dans le matériau. On peut alors en déduire que la majorité des amas de tungstène est constituée des atomes W6, W1 et W7. Il y a donc une concentration de charges électriques sur ces trois atomes centraux.

3.2.2. Conclusion :

L'analyse de la structure de l'état ① du $m=8$ à 100K révèle certaines caractéristiques fortes sur la modulation :

- ✓ des déplacements atomiques très importants de l'ordre de 0.322(1)Å, 0.061(1)Å et 0.152(1)Å pour les atomes de tungstène, phosphore et oxygène respectivement.
- ✓ des déplacements collectifs des atomes de tungstène ne générant qu'une mise en ordre partielle ; seules certaines régions du cristal révèlent un ordre de type anti ferro électrique.
- ✓ d'une forte distorsion des octaèdres de WO_6 au bord des couches $(WO_3)_m$.
- ✓ la formation d'amas de W au centre des couches $(WO_3)_m$ dans certaines région du cristal en accord, d'après Lüdecke *et al* [Lüdecke2001], avec l'apparition d'un état onde de densité de charges (ODC)
- ✓ une concentration de charges électriques sur les atomes de tungstène centraux

3.3. $P_4W_{16}O_{56}$: Le $m=8$ dans tous ses états !

Les caractérisations en thermo diffraction des RX du terme $m=8$ des MPTBp ont conduit à l'identification de 3 transitions vers 3 états, nommés ①, ② et ③, présentant des modulations structurales. Pour ces trois transitions nous avons mis en évidence des hystérèses révélant leur caractère « 1^{er} ordre ». Les réflexions satellites associées à l'apparition des états modulés sont relativement intenses en comparaison à ce qui était observé pour les bas termes dans leurs états ODC. Si la modulation affectant l'état ① est incommensurable, les états ② et ③ sont commensurables. Les trois états présentent donc des vecteurs de modulation différents. Les transitions successives, contrairement à ce qui avait été observé pour les termes $m=4$ et $m=6$, ne se déroulent pas dans un processus additif : à chaque nouvel état est associé un vecteur de modulation différent ; le tableau 4 présente pour le $m=6$ et pour le $m=8$ les 3 états avec leurs vecteurs de modulation.

Nous avons réalisé les déterminations structurales des états ① et ② du $m=8$. Pour ces deux états nous avons mis en évidence de forts déplacements atomiques pour les atomes de tungstènes. De ce fait, le caractère commensurable des modulations et l'intensité des réflexions satellites sont

accord avec l'existence d'un fort couplage électrons – phonons. Des déplacements collectifs d'atomes de tungstène sont identifiés pour les deux états ; ils conduisent pour l'état ② à un ordre complexe de type AFE et pour l'état ① à un ordre AFE partiel ; ce type d'ordre AFE avait déjà été observé pour le terme $m=10$ à température ambiante [Roussel2000a]. L'analyse des distances $W - W$ pour chacun des deux états du $m=8$ révèle l'existence d'amas de tungstène au centre des couches $(WO_3)_m$; ces amas déjà identifiés par Lüdecke *et al* dans le terme $m=4$ [Lüdecke2001] sont associés à la formation d'une onde de densité de charges.

Les états ① et ② seraient donc caractérisés par la coexistence d'une mise en ordre, plus ou bien établie, de type AFE et d'une ODC. Les états ① (ODC1 + AFE1) et ② (ODC2 + AFE2) seraient alors en compétition.

m=6			m=8		
① →	② →	③	④ →	① →	②
$q_1=0,385a^*$	$q_1=0,385a^*$	$q_1=0,385a^*$	$q_i=0,446 a^*$	$q_{11}=4/9a^*-4/9c^*$	$q_{21}=1/2a^*-1/2c^*$
	$q_2=0,310a^*+0,295b^*$	$q_2=0,310a^*+0,295b^*$			$q_{22}=1/6a^*-1/6c^*$
		$q_3=0,29a^*+0,11b^*$			

Tableau 4 : Comparaison entre les différents états modulés rencontrés pour les $m=6$ et $m=8$.

4. Propriétés physiques du $P_4W_{16}O_{56}$:

Puisque nous avons mis en évidence les états ④, ① et ② pour le terme $m=8$ en diffraction des rayons X, nous pouvons maintenant tenter de les observer par des mesures de résistivité.

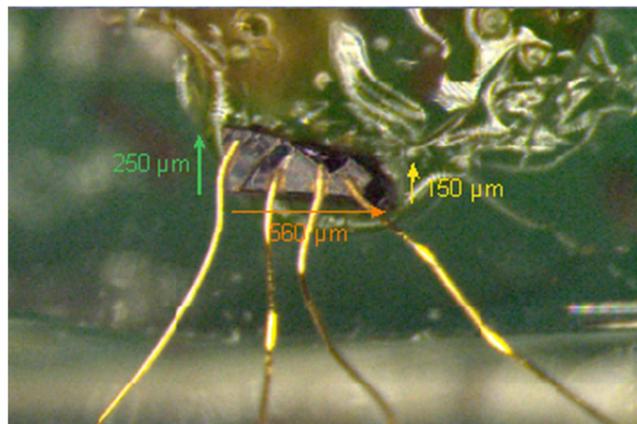


Figure 39: Photographie du cristal de $P_4W_{16}O_{56}$ de bonne qualité contacté en utilisant des fils d'or de 25 microns de diamètre et de la laque d'argent époxy 6838 Dupont.

Pour cela il est nécessaire d'appliquer 4 contacts à la surface d'un cristal de $m=8$. C'est au cours de cette étape que j'ai rencontré une grande difficulté : les cristaux de $m=8$ de bonne qualité ont une taille qui les rend terriblement difficile à manipuler, avec une longueur inférieure à 600 micromètres. J'ai tout de même réussi à apposer 4 fils d'or de 25 microns de diamètre sur un cristal de $P_4W_{16}O_{56}$ à l'aide de laque d'argent époxy 6838 Dupont, voir figure 39.

Une mesure de résistivité a alors pu être effectuée sur un PPMS Quantum Design, refroidi à l'hélium liquide, qui permet d'atteindre une température de 1,8K.

4.1. Mesures de résistivité sur des cristaux de « belle qualité » cristalline.

Le comportement résistif du terme $m=8$, dans le plan (**ab**), de 2K à 300K vous est présenté figure 40. Les courbes noire et rouge représentent l'évolution de la résistivité du terme $m=8$ de bonne qualité en fonction de la température lorsqu'on refroidit et chauffe le système, respectivement. Tout d'abord, il faut noter que l'ordre de grandeur de la résistivité mesurée à 300K est de 10 mOhm.cm, ce qui est la valeur limite entre métaux et semi-conducteurs [Kittel2007]. On peut alors qualifier ce matériau de mauvais métal. La valeur de la résistivité mesurée par Dumas et al. à 300K sur un cristal de moins bonne qualité, où n'apparaissait aucune réflexion satellite en température, est d'environ 0.7 mOhm.cm, soit plus faible d'un ordre de grandeur que notre mesure [Dumas2000]. La qualité de notre cristal étant meilleure, une valeur inférieure de la résistivité à celle mesurée par Dumas et al. était attendue. Cependant, entre 300K et environ 250K, on ne retrouve pas le comportement métallique observé chez les termes $m=4$ et $m=6$. La légère augmentation de résistivité observée en baissant la température est due à un régime de localisation au sein de ce mauvais métal sur cette gamme de température. Cette localisation électronique pourrait alors expliquer la différence de résistivité observée avec celle mesurée par Dumas et al. [Dumas2000].

Cette particularité est suivie de deux anomalies de résistivité très abruptes. Ici on ne retrouve pas l'allure d'une transition de type Peierls classique, qui est pourtant retrouvée pour les termes $m=4$ et $m=6$. Un retour à l'état métallique est observé après la deuxième anomalie. La brusque augmentation de la résistivité observée à la première transition est expliquée par l'ouverture de gap à la surface de Fermi subie par le matériau à la transition qui amène à une chute de la concentration des porteurs de charge. En comparant les courbes rouge et noire, il saute aux yeux que ce composé présente deux transitions chacune accompagnée d'une hystérèse, néanmoins celle associée à la deuxième transition est bien plus étendue en température que l'hystérèse de la première transition.

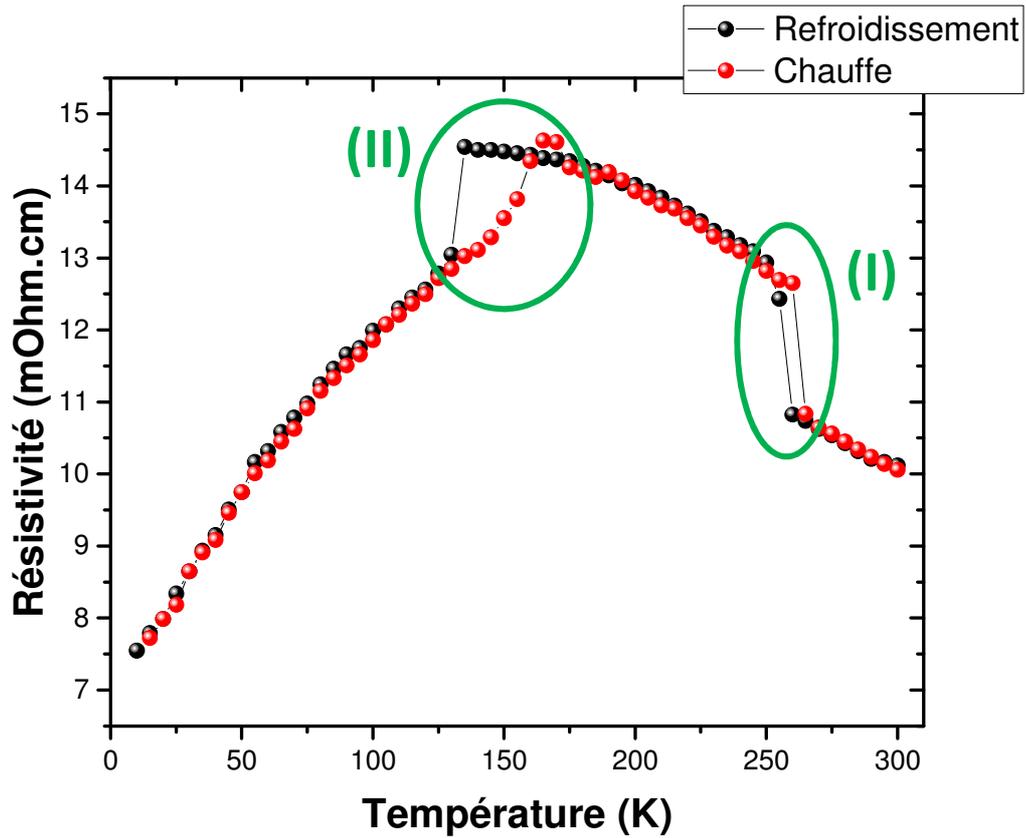


Figure 40 : Représentation de la réponse résistive du terme $m=8$ en fonction de la température, avec injection d'un courant de 5mA en AC. Les mesures obtenues en refroidissant le système sont en noir et celles obtenues en chauffant le cristal en rouge.

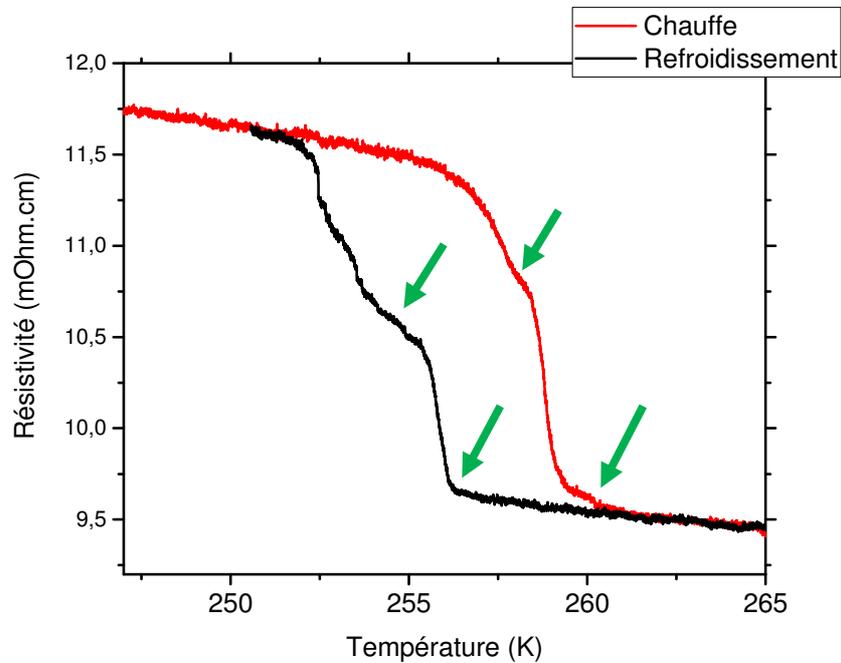


Figure 41 : Détail de la figure 40 (noté I) révélant l'existence deux transitions très proche en température. Les flèches visualisent les débuts de transition.

Une étude plus fine de la première transition est présentée figure 41. Ces mesures ont été réalisées avec injection d'un courant de 5mA en AC et une vitesse de chauffe et de refroidissement de 0,1K/min, assez lente afin que l'échantillon ait le temps de se thermaliser. Ceci nous permet d'observer les transitions à leur température réelle, c'est à dire sans effet d'inertie du système. Une première transition est observée à environ 256K lorsque le cristal est refroidi, correspondant à la première marche visible sur la figure 41. Cette transition semble correspondre à l'état intermédiaire (état ②) observé entre 257,5K et 247,5K lors du suivi DRX en température que nous avons effectué précédemment. Il faut noter qu'il existe un décalage entre les températures de transition définies par DRX et en mesures physiques. Celui-ci provient du fait qu'il existe certainement une différence entre la température du jet d'azote et la température exacte du cristal lors des mesures de DRX directement liée à l'espace entre le cryostream et l'échantillon. L'état intermédiaire ne subsiste que pendant quelques degrés avant l'apparition de l'état ①, transition correspondant à la deuxième marche observée sur la figure 41 à environ 254K. Lorsque le système est chauffé, nous pouvons nous apercevoir que ces deux transitions sont accompagnées d'une hystérèse thermique d'environ 3K. Ce qui est en accord avec la température de transition déterminée en diffraction des rayons X.

La troisième anomalie résistive correspondant au passage du cristal à l'état ② est représentée figure 42. Lors du refroidissement, la transition est très abrupte et s'effectue à environ 135K. Lorsque l'on réchauffe le cristal, la transition est assez molle et elle s'accompagne de l'apparition d'une bosse en résistivité entre 160 et 175K. On constate donc que cette transition est caractérisée par une forte hystérèse thermique d'environ 50K très asymétrique. Classiquement, une hystérèse associée à une transition du premier ordre est symétrique, ce qui est, par exemple, le cas des transitions successives du 1T-TaS₂ [Sipos2008]. Ces caractéristiques (transition large dans la montée en température et forte hystérèse asymétrique) nous conduisent à poser l'hypothèse que le passage de l'état ② à l'état ① se fait par formation de petits domaines qui croissent petit à petit jusqu'à rentrer en contact. Ce processus mènerait à un chemin de percolation (voir figure 43) qui provoquerait alors un changement de résistivité brutal suivi d'une relaxation [Efros1976] expliquant la présence de la bosse en résistivité. Cette hypothèse visant à expliquer l'importante hystérèse observée pour la troisième transition, dont la largeur ne peut pas être justifiée seulement par une transition du premier ordre, pourrait être liée à des propriétés de ferro-élasticité. L'existence d'un couplage ferro-élastique pourrait alors expliquer la coexistence de domaines transitant chacun à leur tour de l'état ② vers l'état ① sur la plage de température correspondant à la largeur de l'hystérèse. Cette ferro-élasticité pourrait également être responsable des distorsions structurales menant à l'apparition d'une macule lorsque le cristal est refroidi. Cette ferro-élasticité pourrait provenir du fait que le système, lorsque la valeur de m tend vers l'infini, tend vers WO₃, qui est un isolant ferro-élastique [Salje1999,Kehl1952]. On aurait alors ici un système original puisqu'il s'agirait d'un oxyde ferro-élastique métallique.

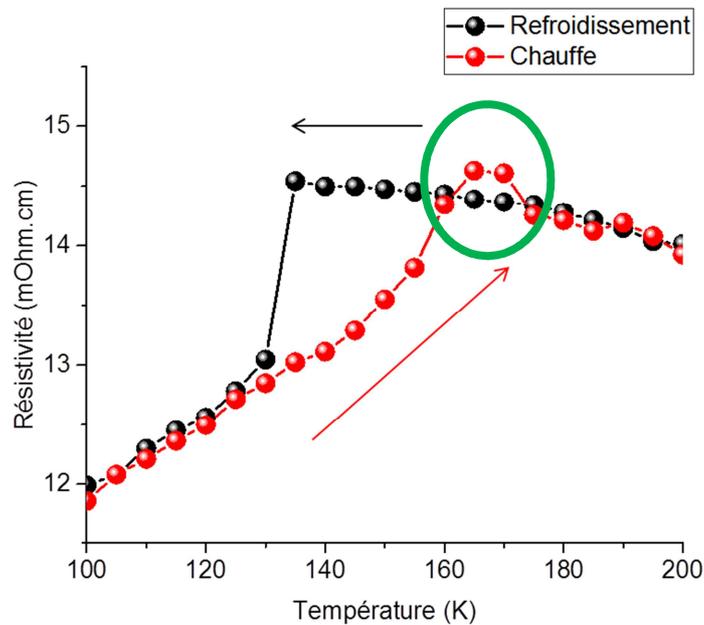


Figure 42 : Observation de la deuxième transition notée II sur la figure 40. L'ellipse verte permet visualiser la bosse en résistivité identifiée à la montée en température.

Nous venons donc de retrouver les trois transitions hystérétiques précédemment mises en évidence par DRX.

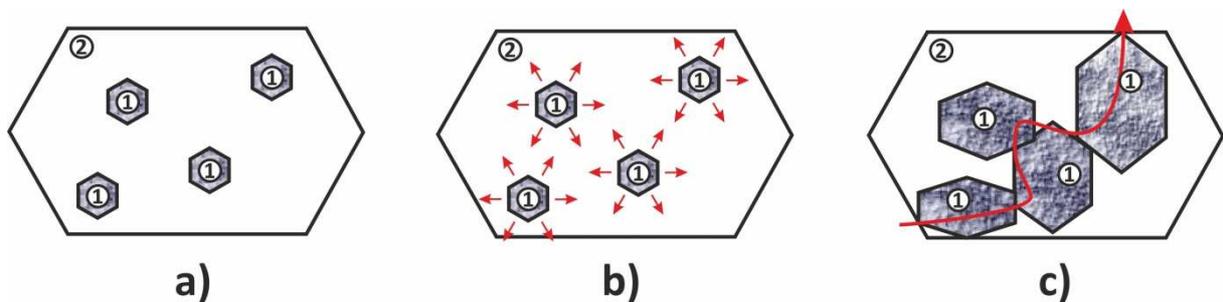


Figure 43 : Schéma proposant une illustration des mécanismes de transition entre l'état ② et l'état ① pour la transition présentée sur la figure 42.

L'allure générale de la courbe de résistivité du $m=8$ (figure 40) ressemble à celle obtenue pour le terme $m=7$ de cette famille, qui présente également une hystérèse thermique [Rötger1994]. Ce comportement résistif rappelle également celui du bronze métallique quasi-bidimensionnel η - Mo_4O_{11} , présentant lui aussi des instabilités ODC [Guyot1983]. La courbe de résistivité de ce bronze, composé de tétraèdres de MoO_4 et d'octaèdres de MoO_6 et dont la structure cristalline est similaire à celle du MPTBp $m=6$ [Guyot1983], présente également une sorte de plateau sous la température de première transition suivi d'un retour à un état métallique à la deuxième transition (voir figure 44). Aucune explication à ce comportement n'a pour le moment été reportée pour ce composé.

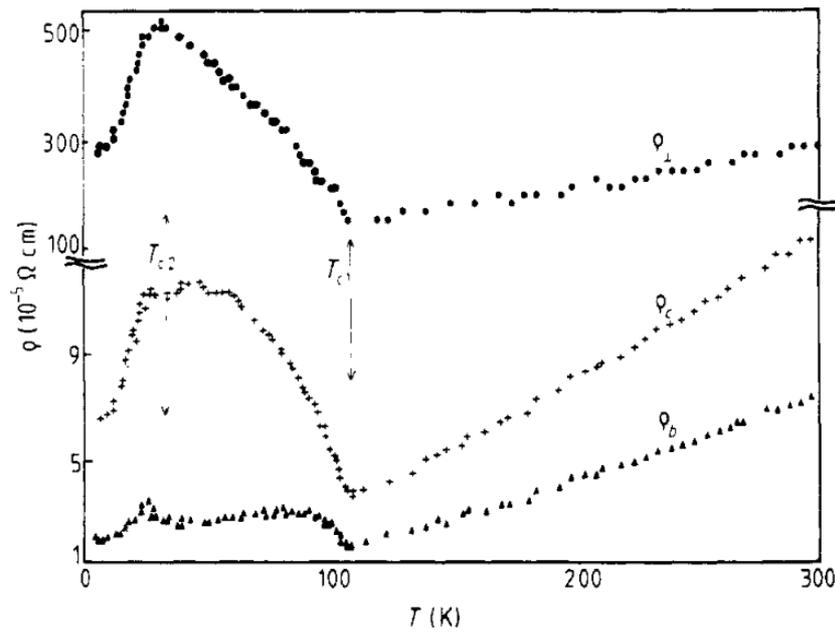


Figure 44 : Résistivité électrique du η - Mo_4O_{11} en fonction de la température pour les 3 orientations cristallographiques **b**, **c** et **a** au plan de la plaquette (**bc**) [Guyot1983].

La ressemblance est encore plus frappante avec le composé $Er_5Ir_4Si_{10}$, dont le comportement résistif en température est présenté figure 45 [Galli2000]. Ce matériau, dont la structure est très différente de celles des bronzes (figure 46), montre un comportement résistif presque identique à celui du $m=8$. Deux transitions abruptes lors de la descente en température sont observées, entre lesquelles il existe un plateau. La première transition du matériau, à environ 155K, serait alors une transition métal/isolant, donnant naissance au plateau observé. Celle-ci est associée à l'apparition de réflexions satellites indexées par les vecteurs $\mathbf{q}_1 = (0, 0, 1/4-\delta)$, $\mathbf{q}_2 = (0, 0, 1/4+\delta)$ et $\mathbf{q}_3 = (0, 0, 1/2)$, avec $\delta=0,023(5)$. Notons qu'aucune hystérèse n'a été reportée par les auteurs pour cette transition. La deuxième transition, à environ 55K, est, elle, associée à un phénomène de lock-in ; la valeur de δ caractérisant les vecteurs d'onde de l'ODC incommensurable s'annule en dessous de 55K, permettant l'apparition d'une ODC commensurable de vecteur de modulation $\mathbf{q} = (0, 0, 1/4)$ [Galli2002]. A basse température le système est alors caractérisé par deux ODC commensurables de vecteurs d'onde \mathbf{q} et \mathbf{q}_3 . Cette deuxième transition détruit alors le nesting parfait, précédemment établie par la première transition, permettant au matériau de retrouver un comportement métallique. A cette transition est également associée un élargissement des réflexions satellites, indiquant la formation de domaines en dessous de 55K [Galli2002]. Cette transition est aussi caractérisée par une large hystérèse thermique d'environ 80K prouvant son caractère du premier ordre. Lors de la remontée en température, le passage de l'état ② à l'état ① se fait continument de façon similaire à ce qui est observé pour le $m=8$ (figure 42) et est également accompagné d'une bosse en résistivité. La susceptibilité magnétique du $Er_5Ir_4Si_{10}$ a également été étudiée et montre un pic à 2,8K, prouvant l'établissement d'un ordre antiferromagnétique en dessous de cette température. Finalement, des mesures de chaleur spécifique ont permis à Galli *et al* de constater un

large changement d'entropie à la première transition, suggérant un matériau de couplage électron-phonon fort.

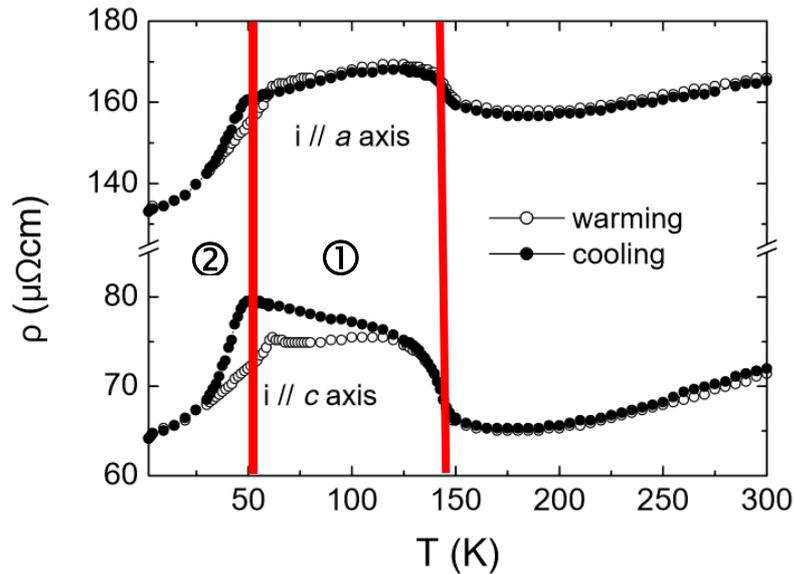


Figure 45 : Dépendance en température de la résistivité du $Er_5Ir_4Si_{10}$, avec injection de courant suivant différents axes cristallographiques, de 1,8K à 300K [Galli2000]. Les lignes rouges permettent de visualiser les deux transitions vers les états ① et ②.

La forte similarité existant entre les courbes de résistivité doit alors provenir d'une caractéristique commune. Or les caractères communs entre les composés $Er_5Ir_4Si_1$ et du $m=8$ sont difficilement identifiables : structure cristalline complètement différente (voir figures 1 et 46), absence de propriétés magnétiques chez le $m=8$, le $m=8$ passe de l'état ① commensurable à l'état ② commensurable alors que dans $Er_5Ir_4Si_1$ on a une transition ODC incommensurable- avec ancrage ODC commensurable.

Le seul point commun entre ces deux matériaux serait la présence d'un fort couplage électron-phonon. L'hypothèse, émise pour le $m=8$, de transition avec formation et croissance de domaines peut être appliquée à pour le $Er_5Ir_4Si_1$ pour expliquer l'allure de la courbe présentée sur la figure 45.

Enfin, une dernière observation a pu être faite sur les propriétés physiques de ce terme des MPTBp. Après avoir subi plus d'une cinquantaine de cycles thermiques, le matériau présente un comportement résistif différent de celui qui vient de vous être présenté (voir figure 47). Ce nouveau comportement semble se rapprocher de celui des bas termes de la famille des MPTBp, avec un comportement métallique à haute température et l'apparition d'anomalies résistives à la transition suivi d'un retour à l'état métallique. Cette signature avait été associée, pour les termes $m=4$ et $m=6$, aux transitions vers des états ODC ; toutefois la résistivité est ici encore d'un ordre de grandeur plus élevée que pour les bas termes. Notons également que les transitions avant et après cyclage thermique s'effectuent toujours aux mêmes températures. Cette nouvelle observation pourrait

mener à penser qu'il existe une certaine fatigabilité pour ce matériau. Rappelons que lors de l'étude structurale, nous avons mis en évidence pour chacun des états ① et ② la coexistence d'un ordre ODC et d'un ordre type AFE. Nous pourrions associer cette notion de fatigue à une dégradation de l'état type AFE. Cette fatigue révélerait alors la nature ODC jusqu'alors dissimulée par le fort caractère AFE.

Signalons que ce comportement disparaît lors de l'injection d'un courant de 100mA ; le cristal rebascule dans son état initial.

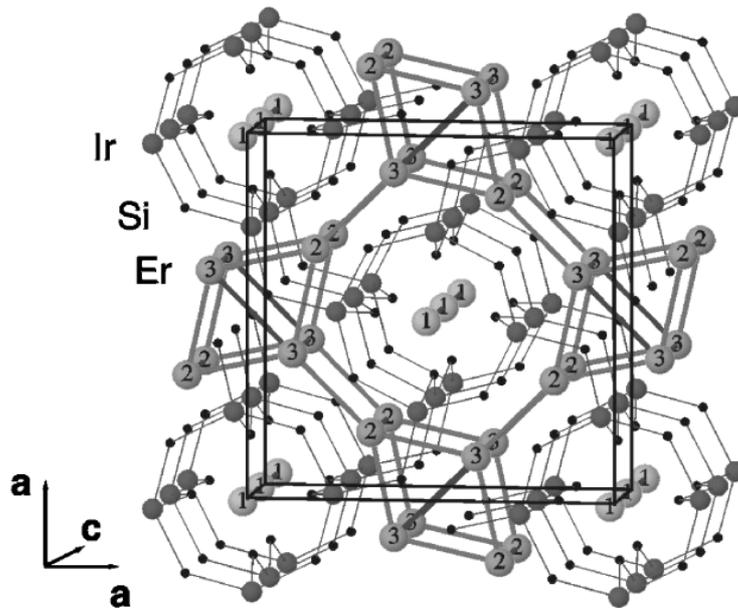


Figure 46 : Structure du $Er_5Ir_4Si_{10}$, cristallisant dans le groupe d'espace $P4/mbm$ [Galli2000].

L'existence de ces deux comportements résistifs pour le $m=8$ est d'autant plus intéressante qu'elle a sa contrepartie dans un autre matériau très semblable, le η - Mo_4O_{11} . Nous avons vu précédemment que l'allure de la réponse résistive du cristal de $m=8$ (figure 40) est comparable à celle du η - Mo_4O_{11} (figure 44). D'autres mesures de résistivité en température ont été effectuées sur le η - Mo_4O_{11} par Ohara *et al*, voir figure 48 [Ohara1991] dont l'allure n'est pas sans rappeler le comportement après les cycles thermiques du $m=8$ (figure 47). Signalons qu'Ohara *et al* le mettent en évidence l'influence des défauts cristallins sur les propriétés électroniques du bronze quasi-2D η - Mo_4O_{11} .

Cette comparaison entre le $m=8$ et η - Mo_4O_{11} est certes très intéressante mais il ne faut pas oublier que les deux mesures de résistivité que nous vous avons présentées dans le cas de η - Mo_4O_{11} ont été faites sur deux cristaux différents alors que pour le $m=8$ les deux comportements résistifs ont été observés sur le même échantillon. Il est donc possible qu'une différence de qualité cristalline entre ces deux échantillons de η - Mo_4O_{11} soit responsable des comportements résistifs différents observés. Mais dans le cas du $m=8$, ce sont les mesures par elle-même qui doivent induire ce changement de comportement et de qualité cristalline, phénomène pouvant être lié à l'existence d'un couplage ferro-élastique discuté plus haut.

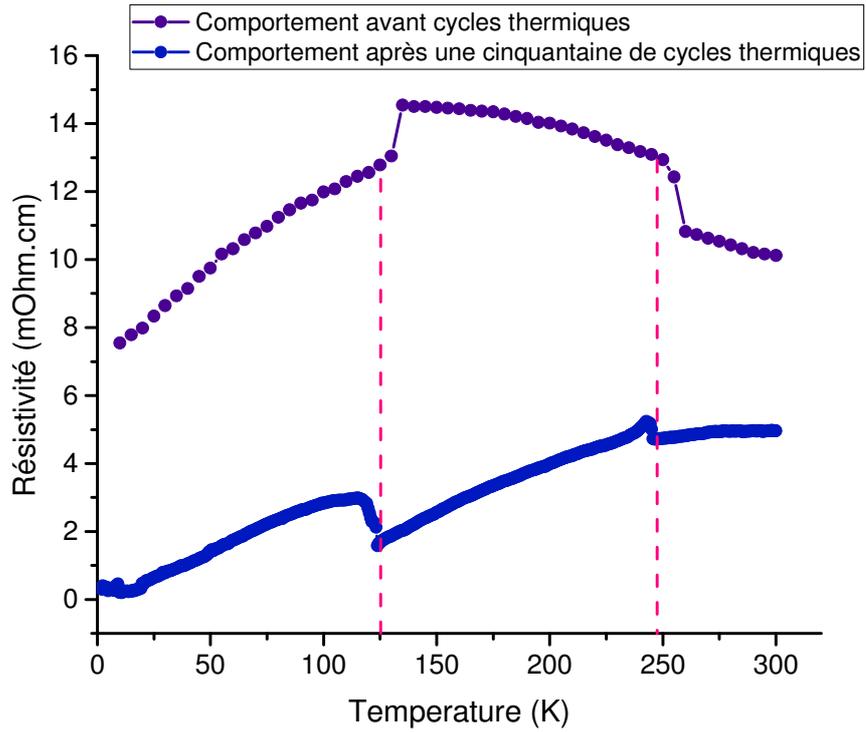


Figure 47 : Changement de comportement résistif du cristal de $m=8$ après une cinquantaine de cycles thermiques.

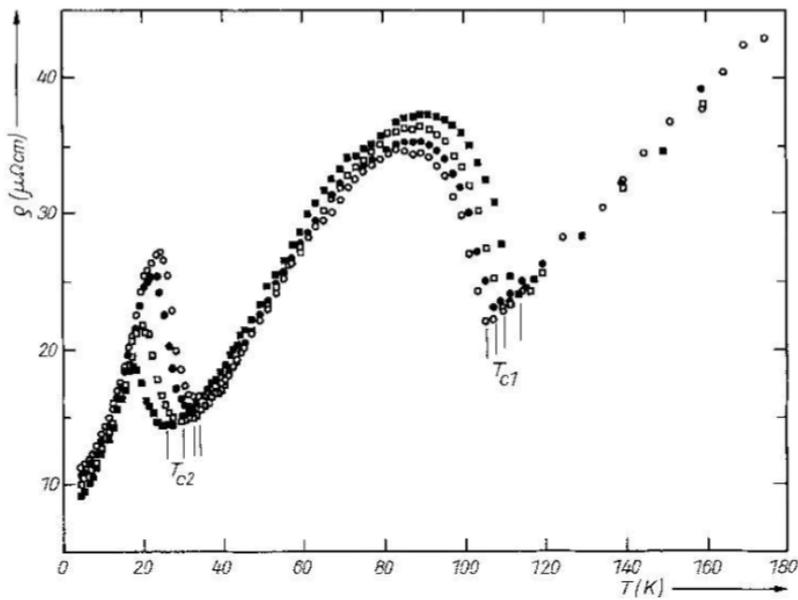


Figure 48 : Dépendance thermique de la résistivité de $\eta\text{-Mo}_4\text{O}_{11}$ à différentes pressions. Les mesures à pression ambiante sont marquées par des cercles vides, les cercles pleins correspondent à 0.4GPa, les carrés vides à 0.8GPa et les carrés pleins à 1.2GPa. [Ohara1991]

4.2. Mesures de résistivité sur des cristaux de « moins bonne qualité cristalline » :

Nous venons d'étudier le comportement résistif d'un cristal de $m=8$ de bonne qualité cristalline, présentant des réflexions satellites à 220K lors de nos mesures DRX de prospection. Cependant, d'autres cristaux de $m=8$, de moins bonne qualité cristalline, ne présentant pas de réflexions satellites à cette température ont été également obtenus lors des synthèses. C'est sur ces derniers cristaux que nous allons maintenant nous attarder. Notre intérêt est d'essayer de comprendre l'influence de la qualité sur les mesures et de mieux appréhender nos résultats dans le contexte des précédentes mesures où aucune transition n'était visible (figure 2).

Tout d'abord, nous devons noter les différences visuelles existantes entre les cristaux dont est issu le $m=8$ modulé étudié précédemment et les cristaux non modulés auxquels nous allons nous intéresser dans cette partie. Les cristaux du lot du $m=8$ modulé sont, à la lumière du microscope, violet foncé tirant sur le bleu lorsqu'on regarde le plan (a, b) et rose sur la tranche, c'est-à-dire suivant c. Ceux-ci sont de très petites dimensions, c'est-à-dire de dimension maximale inférieure à 600 μm . Les cristaux non modulés sont, quant à eux, bleu nuit que l'on regarde le plan (a, b) ou la tranche. Ces derniers peuvent atteindre des dimensions importantes, jusqu'à 2 mm de longueur. Il existe donc des différences macroscopiques notables entre ces deux types de cristaux. Nous vous proposons maintenant d'étudier les propriétés électroniques de ces derniers.

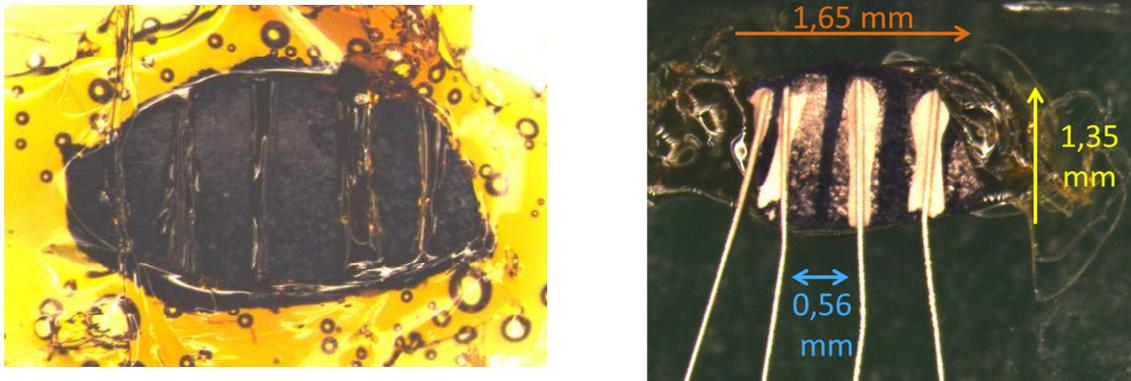


Figure 49 : Images d'un cristal de $m=8$ sans réflexion satellite à 220K après application d'un masque au vernis « General Electric » et après dépôt de platine et pose de 4 contacts.

Notons également que dans un même lot d'échantillons issus d'une même synthèse tous les cristaux ne sont pas de la même qualité. Une phase de tri par DRX est nécessaire à la sélection de cristaux ne présentant pas de réflexions de Bragg diffuses. Parmi les cristaux alors sélectionnés, les plus grands ont été contactés et des mesures de résistivité ont alors été effectuées. La figure 49 présente une photo du masque créé sur un des cristaux à l'aide de vernis « General Electric ». On peut remarquer que 6 plots de platine ont été déposés alors que nous en avons besoin que de quatre pour apposer les contacts nécessaires à la mesure de résistivité. Ces cristaux sont en fait très fragiles,

avec une épaisseur fine d'environ 30 micromètres, le dépôt de 6 plots de platine prévient alors de l'éventualité où le cristal se casserait durant les différentes étapes de préparation afin qu'il nous reste au moins 4 plots à la fin de toutes les manipulations. Sur la deuxième image, on peut voir qu'effectivement il manque une petite partie du cristal, qui s'est brisée avant l'étape d'application des contacts.

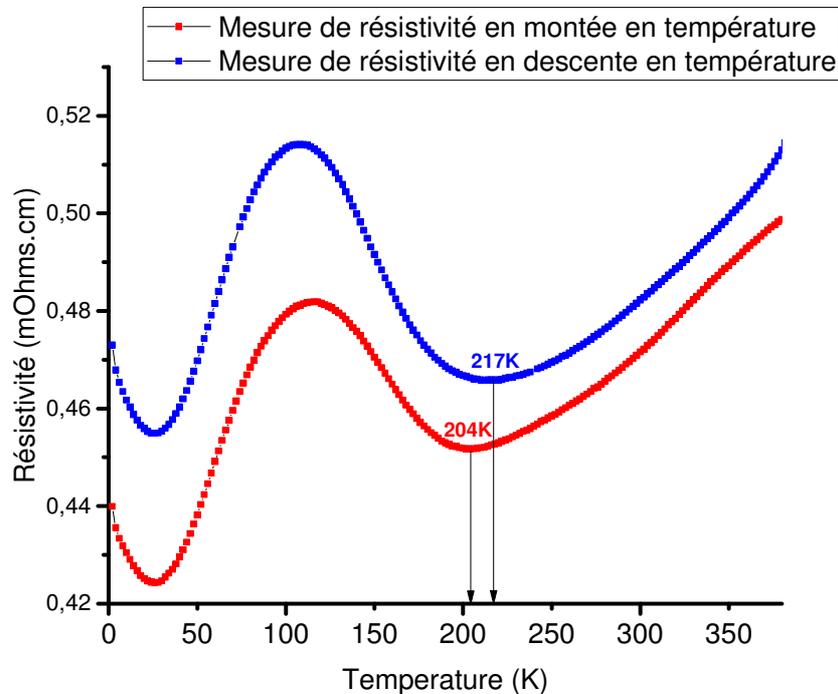


Figure 50 : Mesures de résistivité effectuées sur le premier cristal de $m=8$ non modulé à 220K.

Un cristal de $m=8$ non modulés à 220K, issu d'une autre synthèse, a été mesuré de la même façon que le $m=8$ de bonne qualité. Les courbes de résistivité obtenues vous sont présentées figure 50. Les courbes bleue et rouge ont été acquises respectivement lors de la descente et de la montée en température. La translation observée entre ces deux courbes en résistivité est due au fait que ces deux mesures n'ont pas été faites à la suite l'une de l'autre, cependant elles ont été faite le même jour, dans les mêmes conditions, sur le même PPMS, elles sont donc tout à fait comparables. La valeur de la résistivité est d'environ 0,48 mOhm.cm à 300K, ce qui est deux ordres de grandeur plus faible que celle du cristal de $m=8$ modulé mais du même ordre de grandeur que la résistivité $m=4$ et $m=6$ qui présentent des états ODC. Une anomalie résistive est également observée à 217K en descente en température, avec un petit décalage de 13K par rapport à la montée en température où elle est observée à 204K. Cette anomalie ressemble fortement à une transition de type Peierls classique, comme observée pour les termes $m=4$ et $m=6$. Des mesures de diffraction des rayons X ont donc été effectuées en température sur un morceau de ce premier cristal. Une portion des plans $(h0l)^*$ et $(hk0)^*$ a été reconstruite pour les collectes faites à 300K, 150K, 100K et 80K, température la plus basse accessible au laboratoire. Les images obtenues vous sont présentées figure 51. Sur les

plans $(h0\ell)^*$ de la diffusion diffuse apparaît entre 300K et 150K et se renforce lorsque le cristal est refroidi à 80K. Sur les plans $(hk0)^*$ nous pouvons observer de la diffusion diffuse suivant $\mathbf{a}^*-\mathbf{b}^*$, qui s'intensifie lorsque la température est abaissée et se condense en de larges pics en approximativement $\mathbf{q}\approx 1/2\mathbf{a}^*$. Ces observations nous permettent donc de conclure que l'anomalie résistive mesurée pourrait être liée à une mise en ordre au sein du cristal. Notons d'une part que le phénomène de diffraction est ici très faible tout comme il l'était dans le cas des termes $m=4$ et $m=6$; ces satellites ténués pourraient être la signature d'un faible couplage électrons - phonons. D'autre part, signalons que le vecteur de modulation et la température de transition n'a plus rien à voir avec les vecteurs observés dans les états ①, ② ou ③.

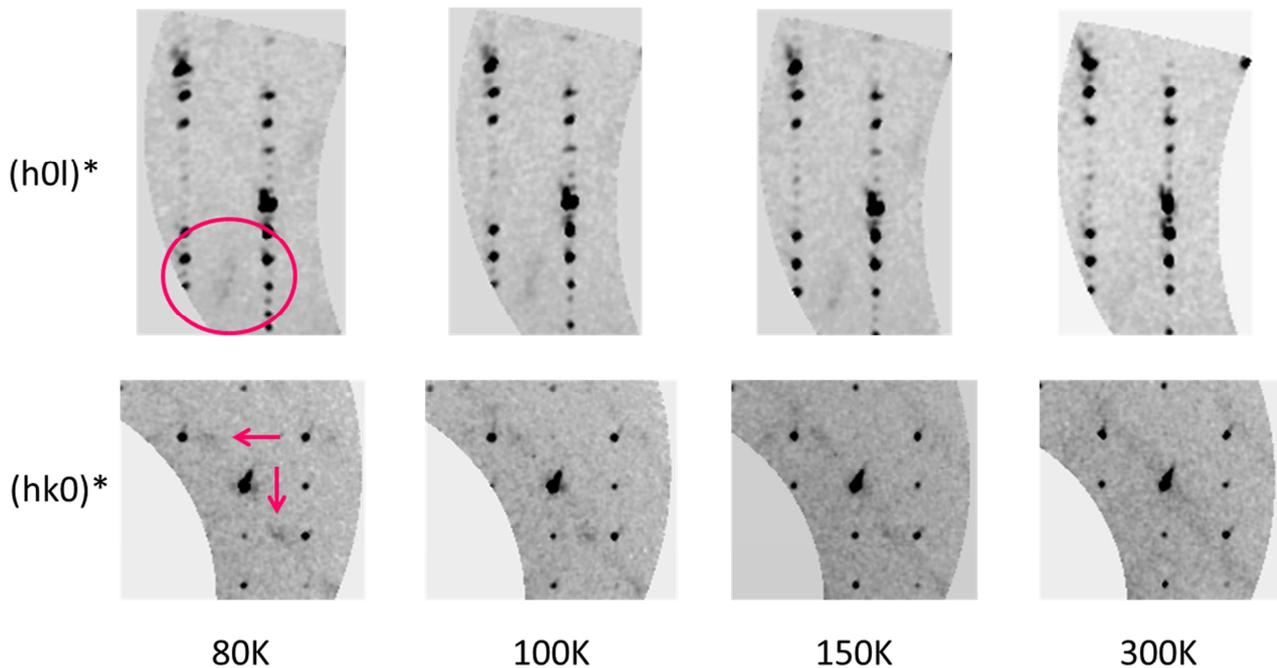


Figure 51 : Suivi d'une portion des plans $(h0\ell)^*$ et $(hk0)^*$ en température du premier cristal.

Dans le chapitre I « Théorie sur la formation d'ondes de densité de charges » nous avons vu que la température de transition et le vecteur de modulation sont directement liés au couplage électrons – phonons. L'observation, dans le cas présent, d'un changement de couplage est donc en parfait accord avec la modification de température de transition et de vecteur d'onde. Maintenant l'interprétation de cette mesure de résistivité doit être faite en tenant compte des précédentes observations. Ainsi d'après les mesures reportées figure 47, nous avons mis en évidence un effet de fatigue pour le matériau et émis une hypothèse quant à la détérioration du caractère AFE des états ① et ②. Dans le cas de la figure 50, nous pourrions imaginer que la quantité de défauts dans le cristal est suffisante pour entraîner la détérioration totale de l'ordre AFE ; seule l'ODC subsisterait.

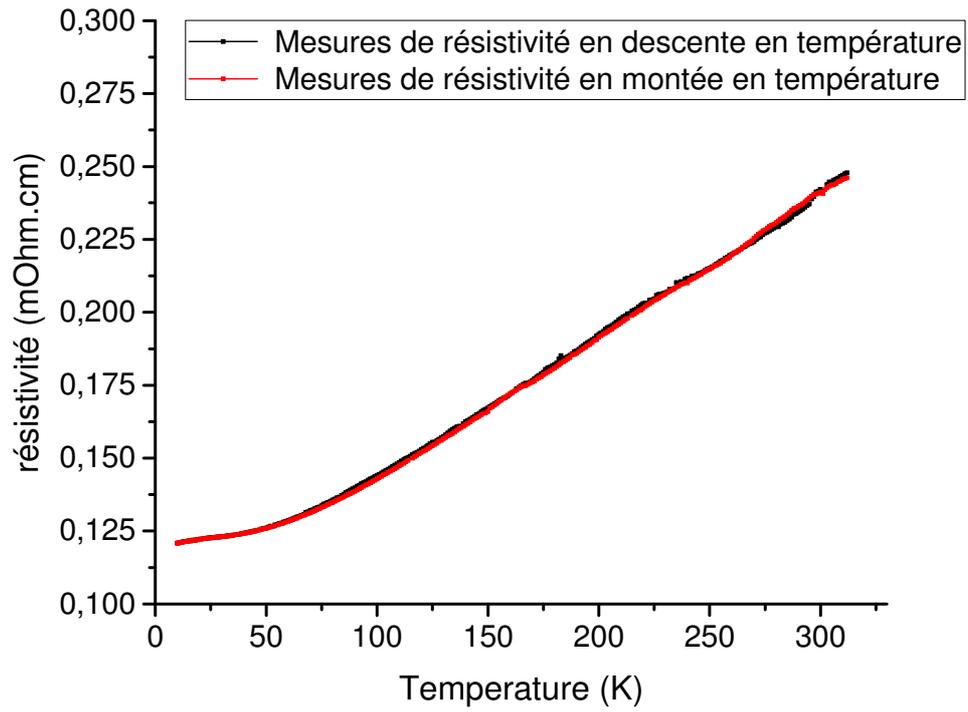


Figure 52 : Mesures de résistivité effectuées sur le deuxième cristal de $m=8$ non modulé à 220K.

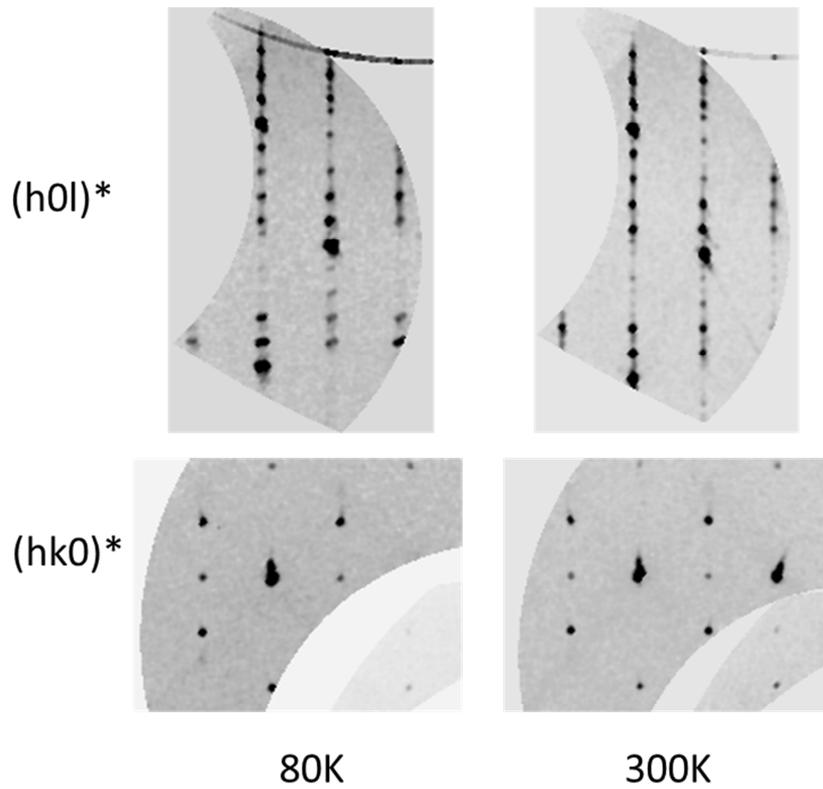


Figure 53 : Suivi d'une portion des plans $(h0\ell)^*$ et $(hk0)^*$ en température du deuxième cristal.

Des mesures de transport effectuées sur un deuxième cristal non modulé à 220K, issu du même bain que le précédent, sont présentées figure 52. La valeur de la résistivité est de 0,24 mOhm.cm à 300K, ce qui est deux fois moins élevé que la résistivité du premier cristal mesuré (figure 50), laissant penser que ce deuxième cristal présente moins de fautes que le premier. Cependant, ce cristal montre un comportement métallique sans transition résistive en température, comportement complètement différent de celui observé pour l'autre cristal issu de la même synthèse. Des mesures de DRX en température ont également été effectuées pour ce deuxième cristal ; les portions des plans $(h0\ell)^*$ et $(hk0)^*$ reconstruites vous sont présentées figure 53. Aucune diffusion diffuse n'est observée quel que soit la température du cristal, ce qui signifie qu'il n'existe aucune indication de mise en ordre pour ce deuxième cristal à basse température. On peut supposer que dans cet échantillon la quantité de défauts est telle que l'on détruit à la fois l'AFE et l'ODC.

Ces dernières mesures permettent de démontrer l'importance de la qualité cristalline et du rôle des défauts sur les propriétés électroniques dans cette famille de matériaux et l'on rejoindrait dans cette conclusion l'analyse de Ohara *et al* sur η - Mo_4O_{11} [Ohara1991].

4.3. Mesures de Magnéto-Résistance sur des cristaux de « belle qualité » cristalline :

Des mesures de résistivité sous champ magnétique ont également été réalisées à l'aide d'un PPMS Quantum Design 14 Teslas. La figure 54 expose les mesures de résistivité en fonction de la température sous champ magnétique de 14 Teslas, appliqué perpendiculairement au plan **(ab)**, (courbe rouge) et sans champ (courbe noire). On peut alors observer une forte magnéto-résistance en dessous de la deuxième température de transition avec, à basse température, une augmentation d'environ 31% de la résistivité sous 14T à 3K (voir figure 55). Cette étude n'est pas sans rappeler les résultats obtenus pour le terme $m=6$ (voir figure 9, chapitre III « Etat de l'art ») ; l'ordre de grandeur de la magnéto-résistance est tout à fait comparable. Cette élévation de la magnéto-résistance est liée à un phénomène de reconstruction de la surface de Fermi. Sur l'ensemble des transitions, la structure électronique du matériau est modifiée. Ce fait est à considérer comme la première preuve indirecte de la mise en place d'une onde de densité de charges dans le MPTBp $m=8$. Cette forte magnéto-résistance serait à corréler à l'existence de petites poches d'électrons et de trous, de grande mobilité, restées à la Surface de Fermi après l'ouverture de gap suivant une transition ODC.

En dessous de 70K, pour des valeurs de champ magnétique faibles, $B \leq 5$ Teslas, la magnéto-résistance varie en B^2 (voir figure 56). Ce comportement est prédit par le modèle des électrons libres [Pippard1989] ; où

$$MR = \frac{\rho(B) - \rho(B = 0)}{\rho(B = 0)} = \mu^2 B_z^2$$

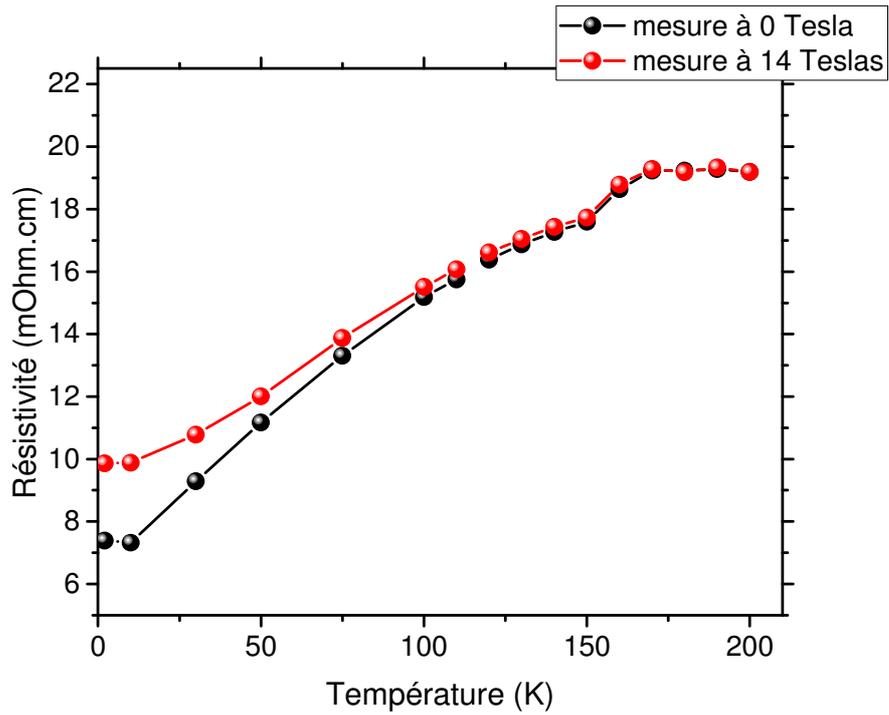


Figure 54 : Résistivité du m=8 en fonction de la température sous champ magnétique nul et sous 14T. Une magnéto-résistance importante est observée.

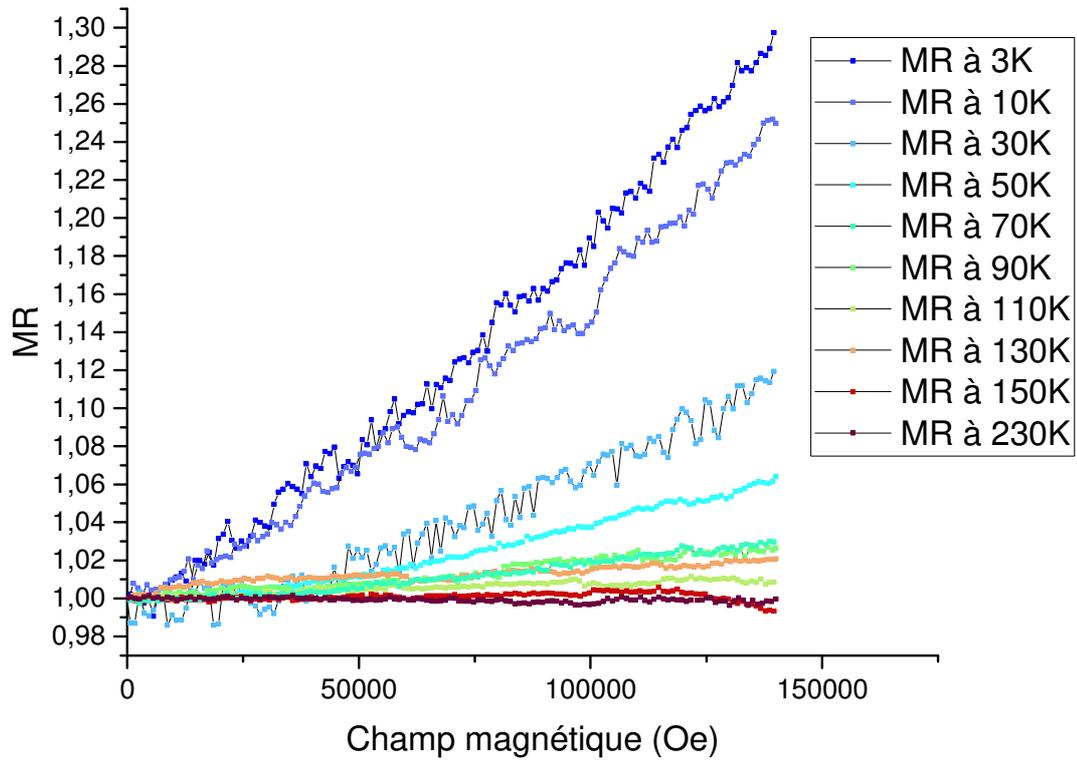


Figure 55 : Mesure de la magnéto-résistance (MR) du monocristal de m=8 de bonne qualité à différentes températures. On observe une augmentation de la résistivité aux températures inférieures à 130K, c'est-à-dire en dessous de la température de la deuxième transition du cristal, qui se renforce aux plus basses températures.

Aux champs magnétiques supérieurs à 5 Teslas, la magnéto-résistance varie linéairement avec la valeur de B et aucune saturation n'est observée jusqu'à 14 Teslas. Cette linéarité reste un phénomène qui n'est pas encore pleinement expliqué. Elle a été reportée pour des matériaux métalliques, semi-métalliques, semi-conducteurs et isolants topologiques. Les mécanismes à l'origine de cette particularité, qui est apparemment insensible aux différences considérables fournies par la large gamme de matériaux ayant été étudiés, restent inconnus [Kisslinger2017]. Des modèles tentent d'expliquer cette magnéto-résistance linéaire comme un phénomène quantique touchant le plus bas niveau de Landau [Abrikosov1969] ou par une compensation des charges à la surface de Fermi d'un métal, c'est-à-dire présentant une même concentration d'électrons et de trous, comme mentionné par Schlenker et al. dans le cas des bronzes de tungstène [Schlenker1996].

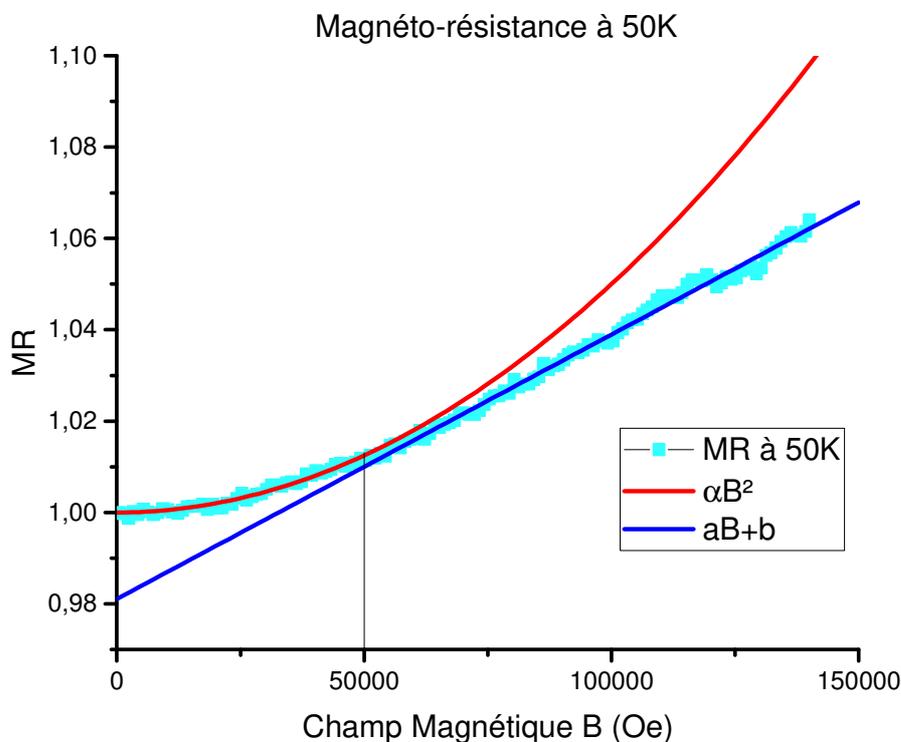


Figure 56 : Représentation de la Magnéto-résistance du composé m=8 à 50K. Deux régimes sont observés, séparés par un champ magnétique critique, ici égal à 5 Teslas. Le régime « bas champ » est caractérisé par une dépendance en B^2 de la magnéto-résistance du matériau (courbe rouge). Le régime « haut champ » est lui associé à une dépendance en B de la magnéto-résistance (droite bleue).

La figure 57 présente la réponse résistive du cristal de m=8 de bonne qualité à 2K en fonction de l'orientation du champ magnétique appliqué, de 14 Teslas, par rapport à la surface du cristal, c'est-à-dire par rapport à l'orientation du champ électrique appliqué. $\theta=0^\circ$ correspond alors à un champ dirigé suivant l'axe c du cristal, c'est-à-dire perpendiculaire à la surface du cristal. La résistance du cristal en fonction de l'angle θ présente une valeur minimale pour $\theta=90^\circ$ et 270° : c'est pour ces deux angles que la valeur de la fréquence cyclotron ω_c , caractérisant la précession des

électrons autour du champ magnétique appliqué, est maximale. La valeur maximale de la magnéto-résistance est atteinte pour $\theta=0^\circ$ et 180° . Celle-ci peut alors être modélisée par la fonction $R=R_0 \cdot \cos\theta$. Ce comportement est caractéristique des matériaux bidimensionnels. Cela peut être expliqué par le fait que les électrons de conduction sont principalement localisés au sein des couches bidimensionnelles d'octaèdres WO_6 . Cette analyse est en accord avec les études structurales des états ① et ② qui révèlent la formation d'amas de tungstène ainsi qu'une concentration des charges électriques au centre des couches $(WO_3)_m$. Ce même comportement a été observé pour le terme $m=10$ (MPTBh $K_xP_4W_{20}O_{68}$) par K. Kolincio en dessous de 160K [Kolincio2013]. Cette loi en $\cos\theta$ est en accord avec l'existence de poches de surface de Fermi quasi-cylindriques d'axes perpendiculaires au plan **(ab)** [Roussel1997 ; Rötger1994]. Le composé $P_4W_{16}O_{56}$ présente donc une forte magnéto-résistance métallique et fortement anisotrope, en dessous de la deuxième température de transition.

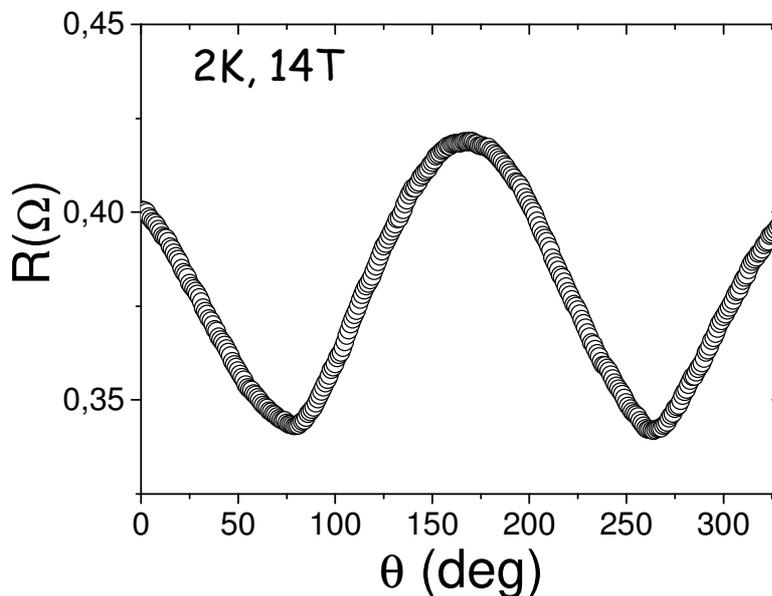


Figure 57 : Evolution de la valeur de la résistance en fonction de l'orientation du champ magnétique par rapport au cristal, avec θ l'angle entre le champ magnétique appliqué et l'axe c du cristal.

4.4. Conclusion sur l'étude des propriétés physiques :

Les propriétés électroniques du terme $m=8$ des MPTBp sont très dépendantes de la qualité cristalline des échantillons considérés.

Pour les cristaux de belle qualité cristalline, le $m=8$ est un mauvais métal présentant, en résistivité, 3 transitions abruptes, avec des hystérèses marquées soulignant le caractère « 1^{er} ordre » de ces transitions ; les 3 états ③, ① et ②, associés aux 3 transitions sont en accord avec les études structurales. Ces observations sont en désaccord avec une description de la transition ODC de Peierls en couplage faible. Contrairement au cas des termes $m=4$ et $m=6$, le système serait dans un régime

de couplage électrons-phonons fort. Signalons que des caractéristiques de fatigue sont observées ; elles conduisent à une signature beaucoup plus proche de celle des bas termes. Cette fatigue est attribuée à une dégradation de l'ordre type AFE mis en évidence lors des études structurales. Finalement, l'étude de la résistance sous champ conduit à une magnéto-résistance du même ordre de grandeur que celle des termes $m=4$ et $m=6$; elle est liée à un processus de reconstruction de la surface de Fermi dû à une modification de la structure électronique du matériau. C'est une preuve indirecte de la présence d'états ODC.

Pour certains cristaux de moins bonne qualité, on retrouve une signature résistive semblable à celle des bas termes considérée comme une preuve d'un état purement ODC. Des mesures en diffraction des rayons X complémentaires semblent indiquer que le système est dans un régime de couplage électrons – phonons faible.

Les sauts de résistivité observés et la présence d'hystérèses suggère que les transitions pour le cristal $m=8$ de bonne qualité sont toutes du premier ordre, ce qui ne coïncide pas avec la description de la transition de Peierls en couplage faible [McMillan1975]. Le système serait alors dans un régime de couplage électrons-phonons fort, ce qui explique pourquoi nous ne retrouvons pas pour ce terme un comportement de transition de Peierls classique, prédit par une théorie en régime de couplage faible.

La description d'ondes de densité de charges dans un régime de couplage électron-phonon fort peut alors être faite à l'aide du modèle de McMillan. En couplage fort, la longueur de cohérence de l'ODC est relativement courte, ce qui conduit à l'observation d'un amollissement dans le spectre des phonons touchant une large gamme de vecteurs d'onde au lieu d'une anomalie de Kohn fine à un vecteur unique [McMillan1977]. Pour un couplage électron-phonon modérément fort, un mode phonon mou apparaît menant à une instabilité du réseau. Il a été montré par Varma *et al* que l'instabilité présentée par les systèmes d'électrons et phonons couplés, appelée instabilité de Migdal, pouvait mener à l'apparition d'une ODC via l'annulation de l'énergie d'un mode phonon mou à la transition [Varma1983].

Dans le cas d'un couplage électron-phonon plus fort, la formation d'une ODC peut résulter d'une transition de type ordre-désordre, comme proposé par Aubry *et al* [Aubry1993]. Dans ce modèle, l'état fondamental du matériau est constitué de paires de polarons (électrons dont la masse est fortement renormalisée par les phonons couplés à ceux-ci) : c'est le modèle du bipolaron. Au-dessus de la transition, il existe une déformation du réseau à courte portée qui va s'étendre à l'ensemble du matériau à la transition. L'ODC naît alors d'une transition de type ordre-désordre. Une dernière théorie a été proposée par Gor'kov afin d'expliquer la formation d'ODC en couplage fort en étudiant l'interaction des électrons de conduction avec un ion [Gor'kov2012]. Ce couplage fort rapproche les électrons et les ions du système (effet polaronique) induisant un potentiel anharmonique à double puits affectant le déplacement de l'ion autour de sa position d'équilibre dans le cristal. Le système peut alors être décrit par le modèle de spins d'Ising. En refroidissant le système, une mise en ordre locale des déplacements des ions apparaît. A plus basse température, ces déplacements s'ordonnent entre eux jusqu'à atteindre un ordre généralisé sur tout le matériau à la

température de transition. L'ODC provient alors d'une transition de type ordre-désordre [Leroux2006].

Dans ces deux derniers modèles, l'énergie du mode phonon mou associé à la transition ne s'annule pas, contrairement aux cas en couplage faible, décrit par le modèle de Peierls-Fröhlich, et en couplage modérément fort, décrit par Varma *et al.* Le suivi du spectre des phonons en température peut alors nous apporter des informations concernant la nature de la transition ODC et la force du couplage électron-phonon de notre matériau. Pour cela, des mesures de diffusion inélastique des rayons X ont été effectuées et vous seront présentées dans la fin de ce chapitre.

5. Mesures de diffusion inélastique :

Nous venons de vous présenter une étude structurale du $m=8$ en température qui nous a donné des informations concernant le comportement statique de ce matériau. Intéressons-nous maintenant à son comportement dynamique. Pour cela, des mesures de diffusion inélastique des rayons X ont été faites à l'ESRF sur la ligne de lumière ID28 en collaboration avec Alexei Bosak et Arianna Minelli. Le traitement des données obtenues a été fait principalement par Arianna Minelli, doctorante à l'ESRF.

5.1. Théorie et littérature

Une transition de Peierls, dans un système 1D, est conventionnellement décrite comme provenant de la divergence de la susceptibilité électronique si des zones de la surface de Fermi peuvent s'emboîter à un vecteur $\mathbf{q}=2\mathbf{k}_F$. Le spectre de dispersion des phonons présente alors une fine anomalie, très prononcée, pour ce vecteur \mathbf{q} : c'est l'anomalie de Kohn (figure 58) [Monceau2015]. Lorsque le système, initialement à haute température, est refroidi, le mode phonon associé à la transition ODC subit un amollissement au vecteur \mathbf{q} (courbe en bleu clair). Cet amollissement s'accroît ensuite jusqu'à la température de transition. A cette température, l'énergie du phonon s'annule et celui-ci devient alors une distorsion statique provoquant l'apparition d'une nouvelle périodicité (courbe verte).

Expérimentalement, ce phénomène a été observé par Renker *et al* pour le matériau 1D $K_2Pt(CN)_4Br_{0,3} \cdot 3H_2O$ par des expériences de diffusion inélastique des neutrons [Renker1973]. La figure 59 montre le spectre phonon (branche longitudinale acoustique) obtenu à température ambiante, soit au-dessus de la température de transition $T_c = 189K$. Une anomalie de Kohn y est clairement visible au vecteur $\mathbf{q}=(0,59 \pm 0,02)\mathbf{q}_{max}$ soit $\mathbf{q}=0,3c^*$ [Carneiro1976].

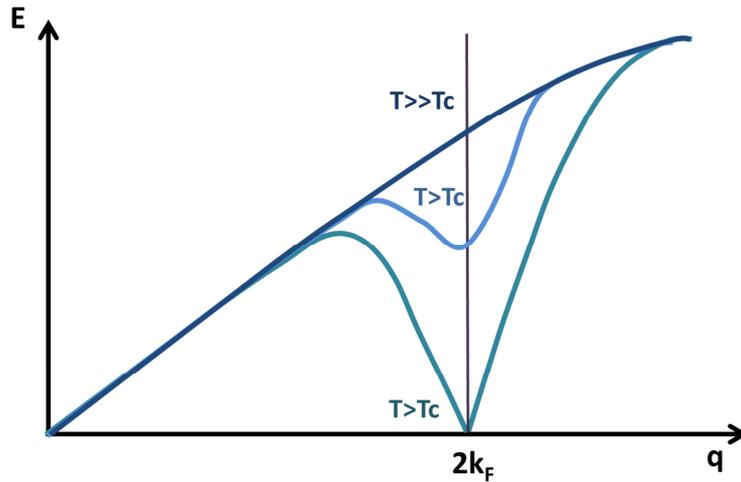


Figure 58 : Spectre de dispersion des phonons attendu à la température de transition pour une ODC classique 1D.

Une anomalie de Kohn a également été observée par Pouget et al. pour le $K_{0,3}MoO_3$, dont la température de transition est de 183K, par diffusion inélastique des neutrons [Pouget1991]. La figure 60 montre le spectre de dispersion de différentes branches de phonon acquis à 230K. L'anomalie de Kohn y est pointée par une flèche.

Cependant, cette description est seulement valide dans le cas d'un couplage électron-phonon faible. Plusieurs exemples expérimentaux montrent que lorsque le couplage électron-phonon d'un système est fort alors la théorie standard ne peut plus être appliquée pour expliquer les phénomènes observés.

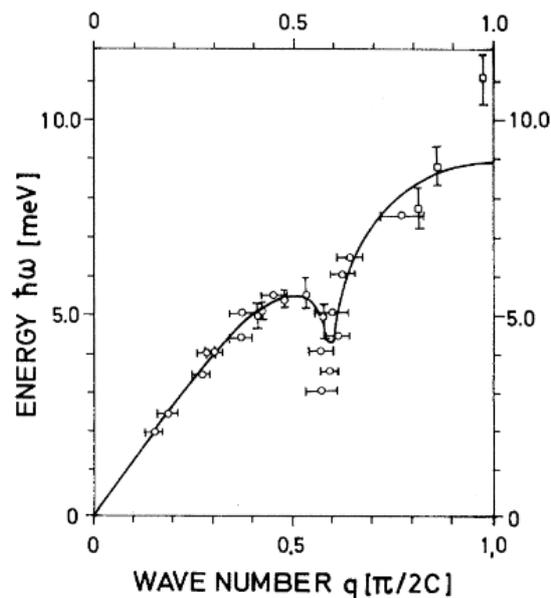


Figure 59 : Spectre de dispersion d'un phonon acoustique longitudinal du $K_2Pt(CN)_4Br_{0,33}H_2O$ mesuré dans la direction [100] à température ambiante [Renker1973]. Une anomalie de Kohn y est clairement observée.

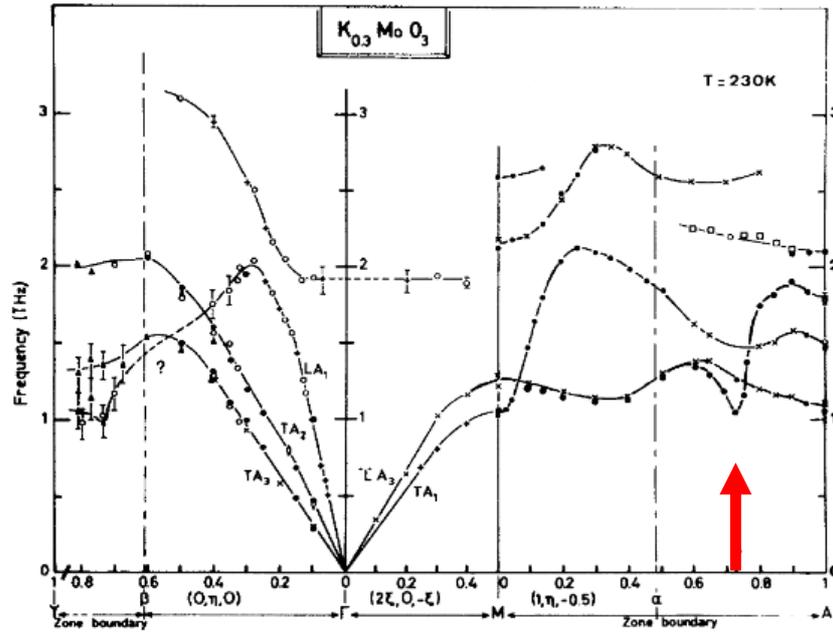


Figure 60 : Spectre de dispersion de phonons de basse énergie mesuré pour le $K_{0,3}MoO_3$ à 230K. La position de l'anomalie de Kohn est montrée par une flèche [Pouget1991].

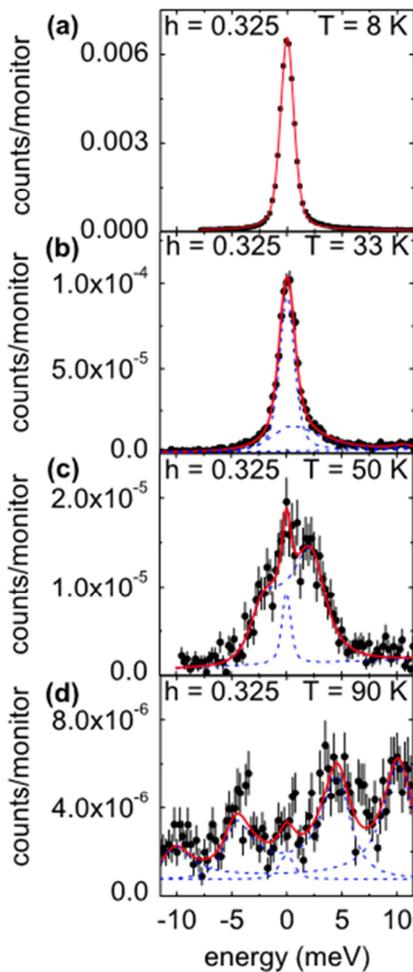


Figure 61 : Amollissement du mode phonon de $2H-NbSe_2$, à 4,5meV à 90K, observé en diffusion inélastique des rayons X. [Weber2011]

On peut citer l'exemple du $2H-NbSe_2$ qui présente une transition ODC à 33K et dont l'étude en diffusion inélastique des rayons X a été effectuée par Weber *et al* à pression ambiante et Leroux sous basses pressions [Weber2011 ; Leroux2006].

L'amollissement du phonon acoustique associé à cette transition vous est présenté figure 61. Aux températures supérieures à la température de transition sont visibles un pic élastique centré à énergie nulle ainsi que deux pics inélastiques l'encadrant, correspondant au mode phonon. Lorsque la température est abaissée, l'énergie des deux pics inélastiques diminue jusqu'à s'annuler à la température de transition. En dessous de cette dernière température il ne reste plus, sur le spectre, que le pic élastique correspondant à la réflexion satellite formée, et donc à la déformation statique périodique engendrée par l'ODC. Ce phénomène d'amollissement total du mode phonon est bien ce qui est attendu dans le cadre de la théorie classique.

La figure 62 représente la dispersion théorique du mode phonon à différentes températures dans le cas du $2H-NbSe_2$ calculée par Weber *et al* [Weber2011]. Sur cette figure, la courbe rouge représente la dispersion à haute température, bien au-dessus de la température de transition, ne présentant pas d'amollissement. La courbe noire représente alors la dispersion à basse température, c'est-à-dire en dessous de la température de transition vers l'état ODC, présentant un amollissement pour une vaste gamme de vecteur \mathbf{q} . La figure 62 (b) représente la contribution du couplage électron-phonon à la largeur à mi-hauteur du pic inélastique du mode phonon en fonction de \mathbf{q} et de la température. On y retrouve un élargissement du pic du mode phonon à la transition. Figure 63 sont représentés la courbe de dispersion du mode phonon (a) et l'amortissement Γ (b) obtenus expérimentalement. Tout d'abord, il peut être remarqué que l'amollissement observé précédemment s'étend sur une vaste gamme de vecteurs d'onde \mathbf{q} , contrairement à ce qui est attendu théoriquement dans le cas d'une anomalie de Kohn due à un emboîtement de la surface de Fermi. Puis, les calculs basés sur la théorie DFPT montrent que les valeurs de \mathbf{q} pour lesquelles il existe un amollissement correspondent aux valeurs pour lesquelles la contribution du couplage électron-phonon est la plus importante. L'encart de la figure 63 (b) montre une comparaison entre calculs et expérience, il semblerait que l'expérience soit bien en accord avec cette dernière conclusion. Dans le cas du $2H-NbSe_2$ ce n'est donc pas l'emboîtement de la surface de Fermi qui régit la transition mais la force du couplage électron-phonon.

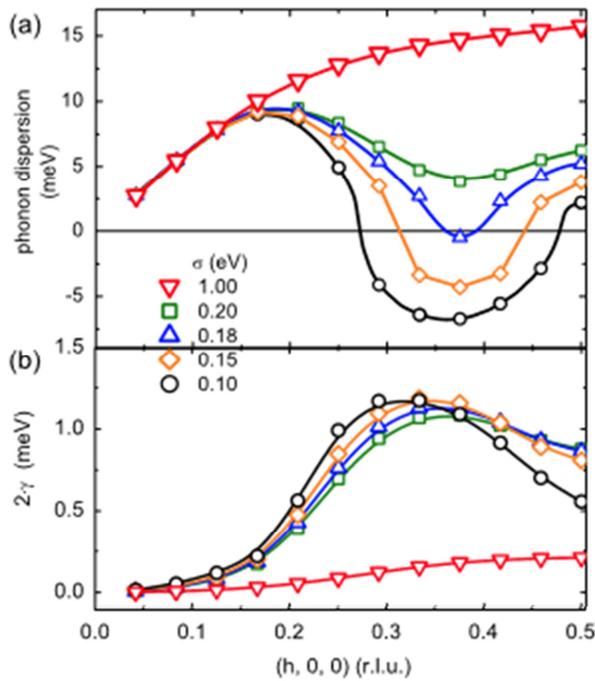


Figure 62 : Calculs ab-initio pour le mode phonon amolli pour le $2H-NbSe_2$. En (a) la dispersion calculée et en (b) contribution du couplage électron-phonon à la largeur à mi-hauteur du mode phonon [Weber2011] $\sigma=1,00$ eV est équivalent à la température la plus élevée

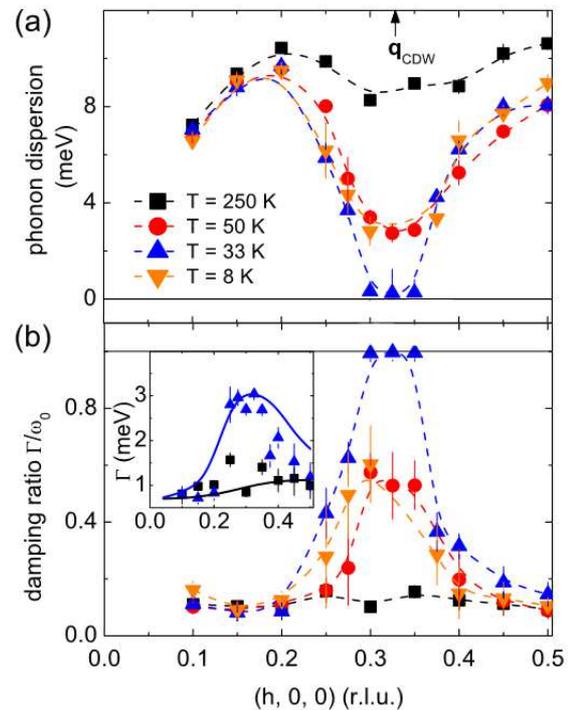


Figure 63 : Spectre de dispersion (a) et taux d'amortissement (b) obtenus expérimentalement. L'insert en (b) montre l'amortissement expérimental Γ (symboles) et les calculs DFPT de 2γ (lignes) pour deux valeurs d'étalements des bandes électroniques $\sigma = 0,1$ eV (noir) et $\sigma = 1$ eV (bleu) [Weber2011].

Nous venons de voir que la transition ODC du $2H-NbSe_2$ due au couplage électron-phonon fort du matériau est accompagnée d'un amollissement d'un mode phonon. Cependant, il existe des composés pour lesquels aucun n'amollissement n'est observé lors de la transition. C'est le cas du $NbSe_3$ présentant deux transitions ODC à 145K et 59K. La figure 64 montre deux spectres de diffusion inélastique des rayons X en énergie acquis à la position d'une réflexion satellite associée à la première transition. Le premier spectre a été mesuré à température ambiante et le deuxième à une température proche de la température de transition. Nous pouvons y voir la croissance d'une composante élastique correspondant aux fluctuations engendrées par l'installation de l'ODC au sein du matériau. Cependant, les modes phonons observés à 295K demeurent à la même position en énergie : aucun amollissement n'est observé. Le système ne présente donc aucune anomalie de Kohn.

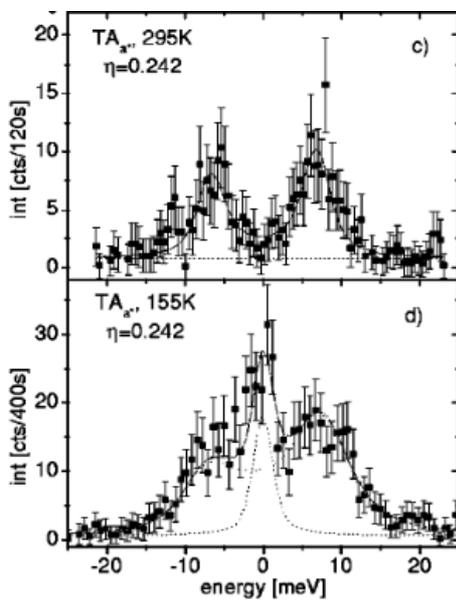


Figure 64 : Scans en énergie de de la diffusion inélastique des rayons X acquis à différentes températures, à la position d'une réflexion satellite associée à la première ODC du $NbSe_3$ [Requardt2002].

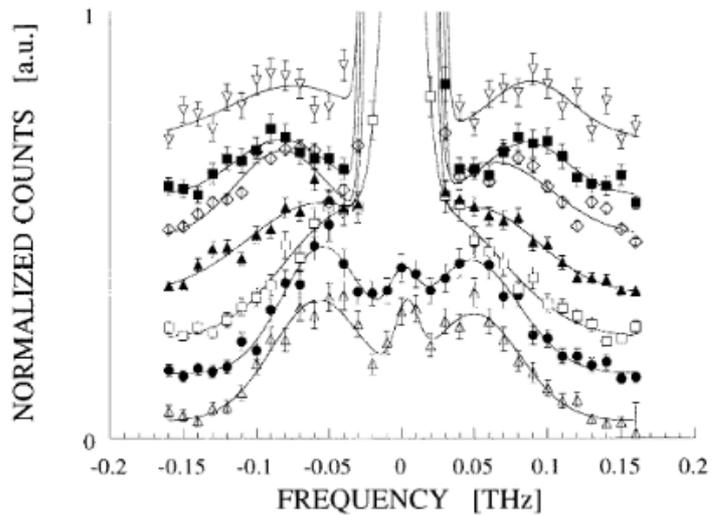


Figure 65 : Scans à différentes température acquis à la position d'une réflexion satellite associée à la transition ODC du $(TaSe_4)_2I$ apparaissant à 253K. Les spectres correspondent, de bas en haut, à une température de 300K, 285K, 270K, 230K, 180K, 100K et 50K [Lorenzo1998].

Enfin, le $(TaSe_4)_2I$, présentant une transition ODC à 253K, a fait l'objet d'une étude complète par Lorenzo *et al* [Lorenzo1998]. Les résultats principaux des expériences de diffusion inélastique des neutrons sont présentés figure 65. Sur cette figure sont retrouvés les spectres acquis à la position d'une réflexion satellite à des températures allant de 300K (triangles vides pointant vers le haut) jusqu'à 50K (triangles vides pointant vers le bas). La température de transition est située entre le spectre constitué de carrés vides (270K) et celui caractérisé par les triangles pleins (230K). On peut alors constater qu'il n'y a pas d'annulation de l'énergie du mode phonon à la transition et qu'un pic élastique est observé bien au-dessus de la température de transition. Ceci peut-être expliqué par une transition de type ordre-désordre prédite par les théories en couplage électron-phonon fort. Le

modèle d'Aubry *et al* permet alors d'expliquer le comportement de ce type de matériaux pour lesquels le couplage électron-phonon est particulièrement fort [Aubry1992]. Pour ces composés, l'état fondamental du système ne peut alors pas être calculé de manière perturbative en partant d'un état métallique imperturbé. Ce régime « non-analytique » ou transition par brisure d'analyticité est caractérisé par l'existence d'états électroniques localisés (bipolarons) fortement accrochés au réseau. Ces polarons forment un ensemble dense donnant naissance à une onde ordonnant les liaisons. L'échelle d'énergie correspondant au gap de Peierls 2Δ est alors l'énergie de formation du bipolaron. La transition de Peierls correspond alors à la température à laquelle le fluide bipolaronique s'ordonne [Monceau2015].

5.2. Résultats expérimentaux

Nous cherchons ici à obtenir un diagramme de dispersion des phonons impliqués dans les transitions observées par diffraction des rayons X et par l'étude des propriétés physiques. Nous souhaitons ainsi mettre en évidence un amollissement du mode phonon correspondant aux transitions du MPTBp $m=8$ afin de déterminer la nature de ces transitions.

Tout d'abord, afin de préparer l'expérience de diffusion inélastique des RX, une analyse de diffraction des RX en fonction de la température été réalisée sur la ligne de lumière ID23 de l'ESRF par A. Minelli et A. Bosak. Les images obtenues, présentées en figure 66. En parallèle, nous avons de notre côté nos propres mesures de diffraction présentées dans la figure 4 de ce chapitre, par exemple. Sur le plan $(h0\ell)^*$ à 300K, plusieurs trainées de diffusion diffuse sont observées en $n/6 \mathbf{a}^*$ (avec $n=1, 2, 3, 4, 5$). L'intensité de la diffusion est bien plus élevée pour la ligne diffuse localisée en $3/6\mathbf{a}^*$. Entre 300K et 240K apparaissent les réflexions satellites associées à l'état ①, comme attendu puisque la température de transition vers cet état est d'environ 260K avec une hystérèse d'environ 5K. Les réflexions satellites des deux individus de la macle sont ici clairement distinguables. Notons qu'à 240K il y a toujours persistance de la diffusion diffuse en $n/6\mathbf{a}^*$.

Sur le plan $(h0\ell)^*$ à 100K, on s'attend à observer les seules réflexions satellites associées à l'état ②. Or, sur la figure 66, ce n'est pas le cas : on observe toujours les réflexions en $4/9 \mathbf{a}^*$ qui sont caractéristiques de l'état ① en plus des réflexions de l'état ②. Cette observation lorsque nous étions sur la ligne de lumière nous a longtemps perturbés et nous avons mis du temps à comprendre ce qui ce passait et pourquoi il y avait une telle disparité avec nos propres observations. En fait, cet étrange plan de diffraction résulte de la combinaison de différents effets :

- ✓ tout d'abord les mesures de la figure 66 ont été faites en chauffant ; la mesure à 100K est la première mesure.
- ✓ sur la ligne ID23, ligne dédiée à l'étude des protéines, le flux de photons est très important
- ✓ nos échantillons sont très absorbants à l'énergie utilisée pour la mesure

- ✓ notre matériau présente une large hystérèse pour la transition état ② - état ① (figure 42)

Le résultat de ces différents points est que l'on a un échauffement du cristal, qui se trouve alors en pleine hystérèse et qui commence à transiter dans un état intermédiaire où des domaines état ① coexistent avec de l'état ②, ce qui explique la diffraction à 100K (pas vraiment à 100K !) présentée sur la figure 66.

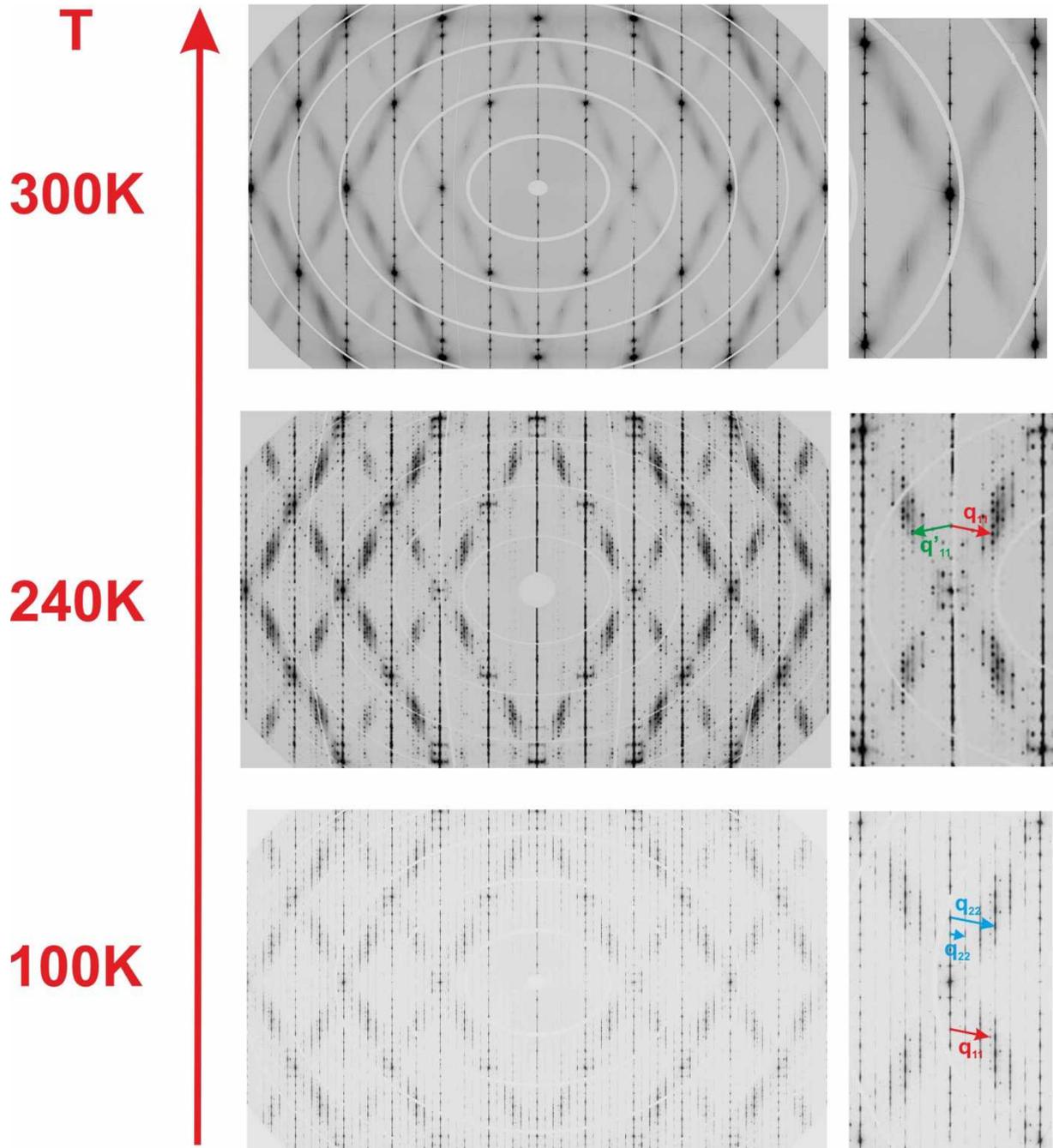


Figure 66 : Reconstitutions du plan $(h0l)^*$ à l'aide des images de diffusion diffuse thermique obtenues sur la ligne de lumière ID23 de l'ESRF.

La localisation de la diffusion diffuse nous permet alors d'établir une stratégie de collecte, c'est-à-dire de choisir quelles zones de l'espace réciproque nous allons balayer à l'aide des 9 détecteurs de la ligne ID28. Nous avons choisi de travailler sur la zone comprise entre les réflexions principales de coordonnées $(3, 0, -10)$ et $(4, 0, 0)$, la diffusion diffuse y est intense et cette zone est facilement accessible pour les détecteurs (voir figure 67).

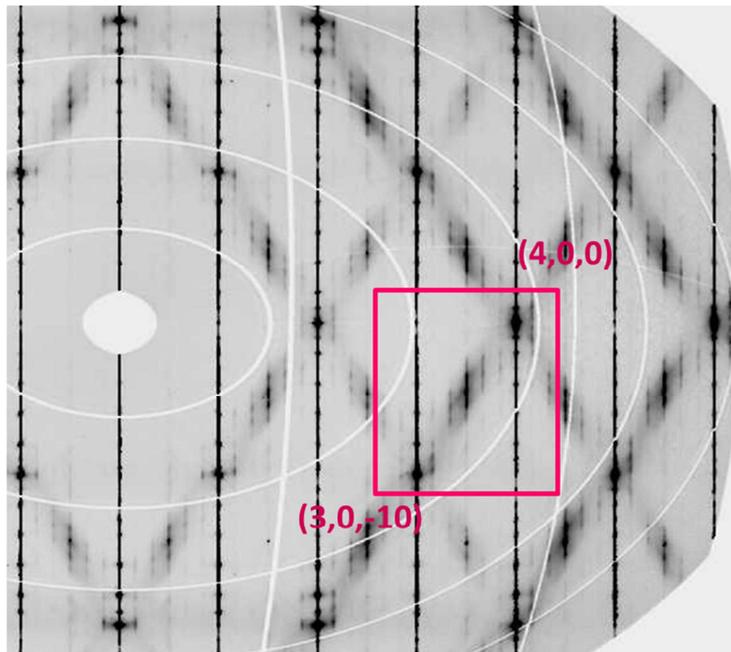


Figure 67 : Mise en évidence de la zone de l'espace réciproque balayée lors des mesures de diffusion inélastique des rayons X sur la ligne de lumière ID28 de l'ESRF.

Evolution de l'intensité du pic élastique mesuré à la position $(3,53; 0; 3,46)$ en fonction de la température

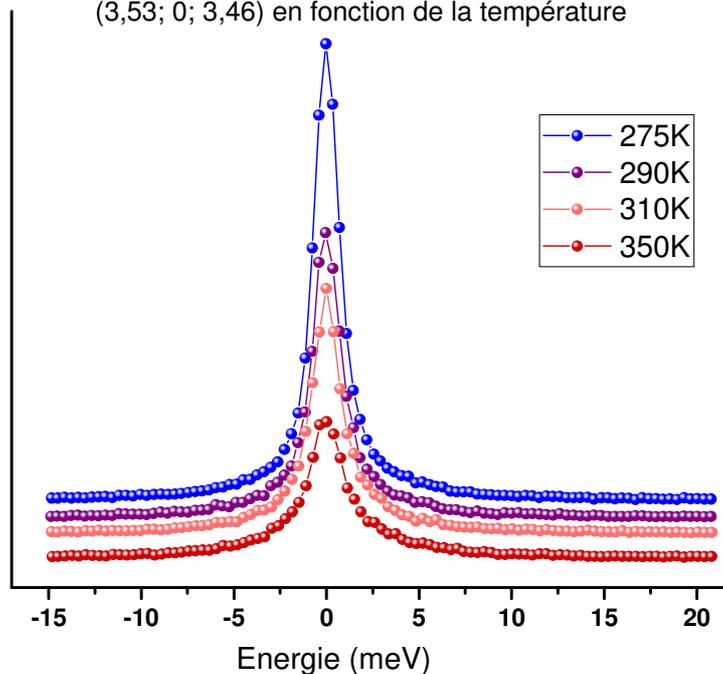


Figure 68 : Suivi de l'intensité de la diffusion élastique au point $(3,53; 0; -3,46)$ de l'espace réciproque.

Par cette expérience de diffusion inélastique des rayons X, nous espérons déterminer l'origine de la diffusion diffuse et ainsi avoir une idée de la nature du couplage électron-phonon. Dans les spectres obtenus, la présence d'un pic élastique centré à 0 meV reflètera l'origine statique de la diffusion diffuse. La présence de pics inélastiques, c'est à dire d'énergie non nulle, reflètera alors une origine dynamique de la diffusion diffuse, elle serait alors engendrée par une excitation phononique. Les spectres que nous vous présentons dans cette partie ont nécessité l'utilisation du monochromateur Si(9 9 9) avec des photons d'énergie 17,794 keV, pour une étude préliminaire, et, ensuite, du monochromateur Si(12 12 12) avec des photons d'énergie 23,725 keV. Les résolutions correspondantes en énergie sont alors respectivement de 3,0 meV et 1,3 meV FWHM. La taille du faisceau de rayons X utilisé est de $50 \times 60 \mu\text{m}^2$. Les spectres présentés ont principalement été mesurés avec le détecteur 2 (voir figure 72).

Nous avons d'abord cherché à déterminer les températures de transition à partir des données acquises sur ce dispositif expérimental. Il est possible qu'il existe un décalage entre la température lue et la température réelle. La comparaison des températures de transition observées sur ID28 avec celles mesurées en résistivité nous donnera une estimation de ce décalage thermique. Pour cela, nous avons placé le détecteur 2 de manière à enregistrer l'intensité élastique diffusée par la zone de l'espace réciproque de coordonnées (3,53 ; 0 ; -3,46), c'est-à-dire proche de la réflexion satellite de coordonnées (3,555 ; 0 ; -3,444) caractéristique de l'état ①.

Le suivi en température, effectué avec le monochromateur Si (12 12 12), est représenté figure 8. On y retrouve bien trois transitions : la première caractérisée par une première hausse de l'intensité de la diffusion élastique mesurée due à l'apparition de la réflexion satellite associée à l'état intermédiaire à proximité de la position d'acquisition choisie ; la deuxième caractérisée par une deuxième hausse de l'intensité mesurée due à l'apparition de la réflexion satellite à la position d'acquisition et la troisième transition associée à la disparition de celle-ci. Sur ce dispositif la première transition est observée à environ 250K, soit 10K en dessous de la valeur réelle, c'est-à-dire la valeur mesurée en résistivité avec un temps de thermalisation long. La deuxième transition est observée à environ 230K, soit 26K en dessous de la valeur mesurée en résistivité. Puis, la chute de l'intensité du signal élastique a lieu à environ 135K, c'est-à-dire à la température déterminée par les mesures de résistivité. Il existe donc un décalage thermique entre température lue et température réelle mais celui-ci n'est pas constant en température ce qui le rend difficile à estimer pour chaque spectre que nous allons acquérir. Ce suivi a été effectué jusqu'à 350K. La figure 68 représente l'évolution de l'intensité du pic élastique entre 275K à 350K. On peut remarquer qu'environ 100K au-dessus de la température de transition le pic élastique est toujours observé alors qu'aucune réflexion ne se trouve à proximité de la zone de l'espace réciproque sondée.

Un suivi en température a également été effectué à la position (3,67 ; 0 ; -3,33), position où apparaît un satellite du premier ordre à 260K. Les spectres obtenus sont présentés figure 69. De ces spectres sont extraits le pic élastique (en vert) correspondant à la diffusion d'origine statique et les pics inélastiques (en bleu) d'origine dynamique. Dans le cas d'une transition ODC classique nous nous attendons à observer un mode phonon dont l'énergie diminue lorsque la température est abaissée

et qui s'annule à la température de transition. Ce phénomène est accompagné d'une croissance du pic élastique à énergie nulle, reflétant l'ordre statique s'installant lors de la transition.

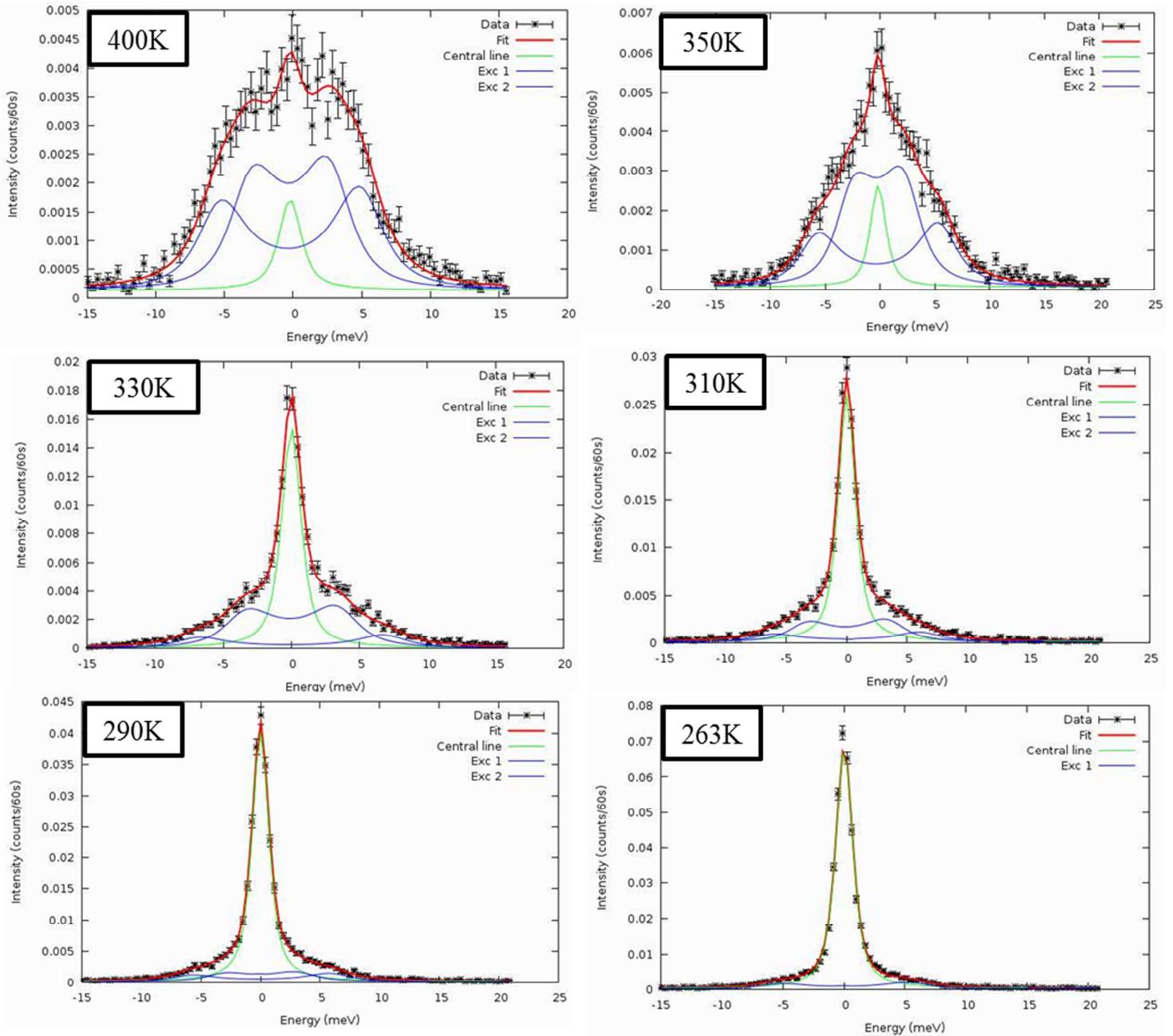


Figure 69 : Spectres obtenus à la position (3,67 ; 0 ; -3,33) pour des températures allant de 400K à 263K. Pour chaque spectre, les points noirs correspondent aux mesures de diffusion inélastique des rayons X, la ligne verte correspond à la régression par une lorentzienne pour le pic élastique, les lignes bleues correspondent aux modes phonon et la ligne rouge à la somme de ces régressions.

L'augmentation de l'intensité du pic élastique lorsque la température diminue est clairement mise en évidence figure 70, où est représentée l'évolution en température de cette intensité. On retrouve un comportement similaire à l'intensité élastique enregistrée en température en $(3,53 ; 0 ; -3,46)$, avec persistance de la composante élastique à 400K.

Regardons maintenant l'évolution des modes de phonon, en bleu sur les spectres de la figure 69. A 400K, deux modes de phonon peuvent être extraits des spectres enregistrés. Lorsque la température est abaissée, leur intensité diminue drastiquement jusqu'à la température de transition. L'observation de leur localisation en énergie en fonction de la température, représentée figure 71, montre que les deux modes deviennent mous entre 330K et 263K. Cependant, avec la précision de la mesure, aucune annulation de leur énergie n'est observée, contrairement à ce qui est attendu dans le cas d'une transition ODC classique en couplage électrons – phonons faible.

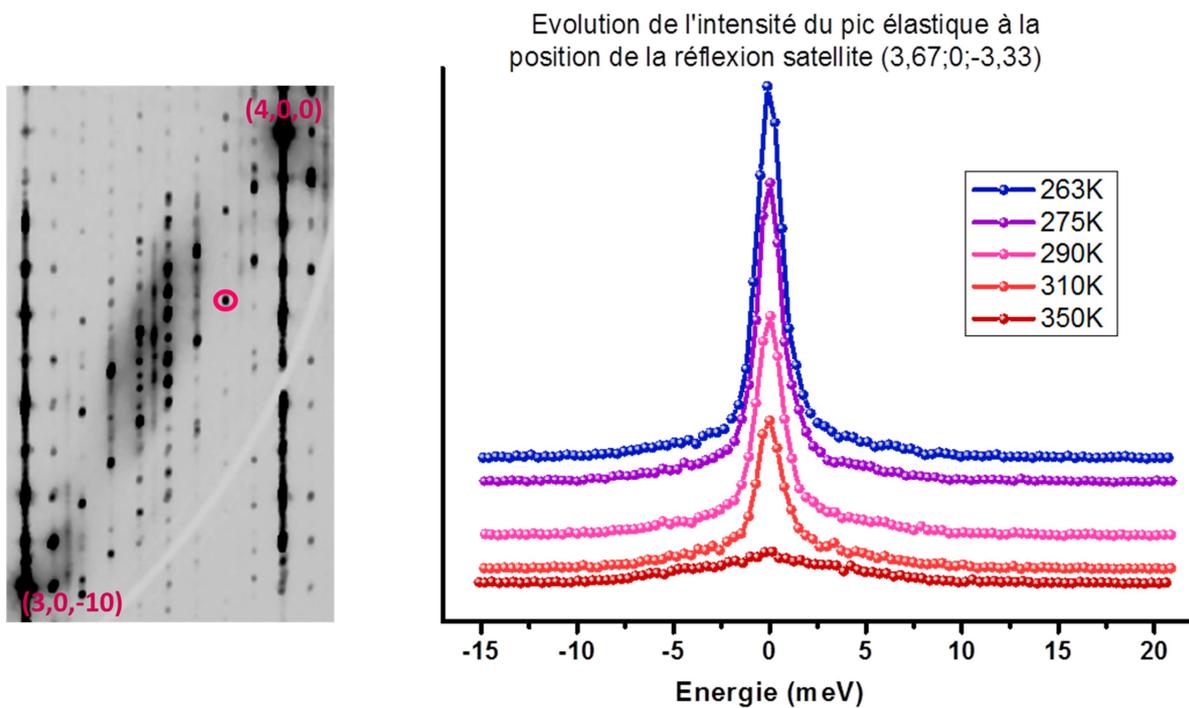


Figure 70 : Intensité de la diffusion élastique à la position $(3,67 ; 0 ; -3,33)$ en fonction de la température.

Afin d'obtenir le spectre de dispersion du mode phonon associé à la première transition du MPTBp $m=8$, plusieurs spectres ont été acquis entre les réflexions $(3, 0, -10)$ et $(4, 0, 0)$, c'est-à-dire sur l'axe de la diffusion diffuse intense. La figure 72 représente la position de la zone de l'espace réciproque sondée par les neuf détecteurs de la ligne ID28. Les spectres dont nous nous sommes servis par la suite proviennent du détecteur 2, parfaitement dans l'axe entre les deux réflexions principales intenses. Cette série de collectes a été faite à température ambiante, à 330K, 350K et à 400K. De ces spectres ont été extraits l'énergie et la largeur à mi-hauteur des pics inélastiques enregistrés.

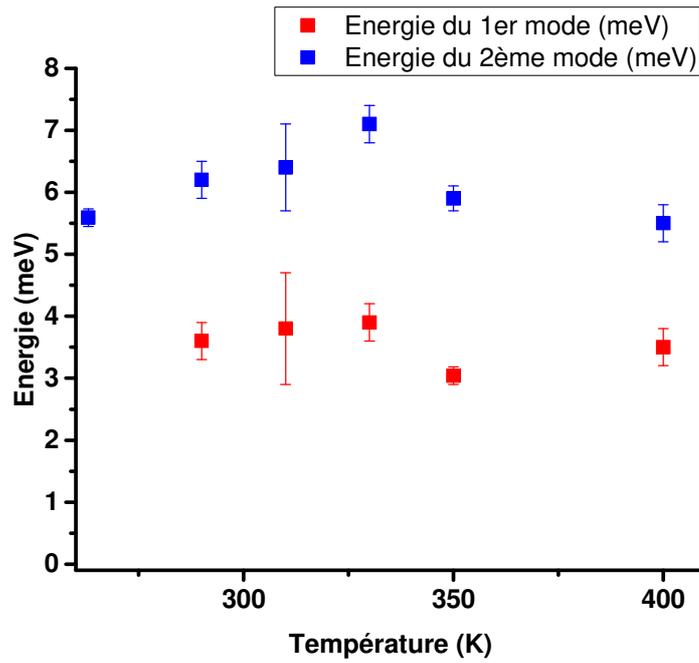


Figure 71 : Evolution de l'énergie des deux modes phonon observés pour la première transition du MPTBp $m=8$, en $(3,67 ; 0 ; -3,33)$.

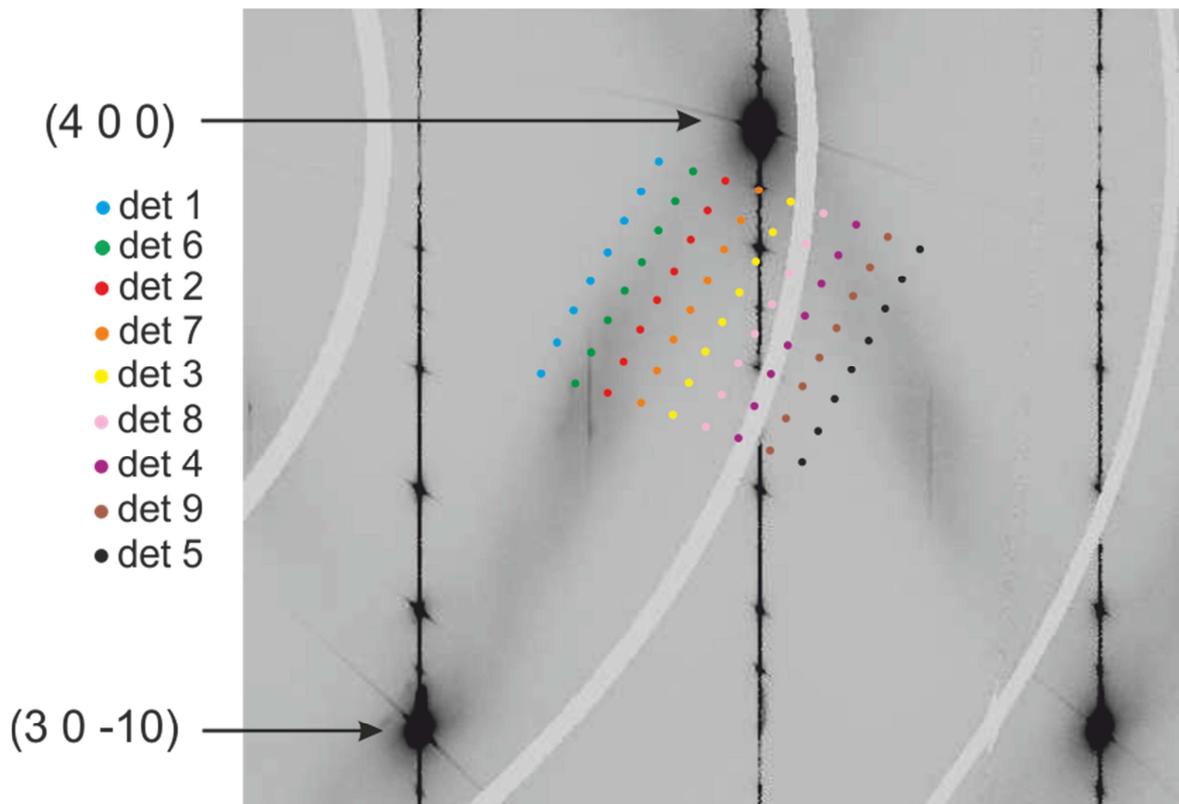


Figure 72 : Positions des zones de l'espace réciproque sondées par les neuf détecteurs pour les mesures de diffusion inélastique des rayons X dans la diffusion diffuse à température ambiante.

Le spectre de dispersion ainsi obtenu est présenté figure 73. L'axe des abscisses représente la valeur du paramètre ξ , définissant les coordonnées du point de l'espace réciproque où la mesure a été prise. Un mode mou, dont le minimum est situé en $\xi = 0,45$, est effectivement mis en évidence, ce qui correspond à la position d'une réflexion satellite du premier ordre de vecteur de modulation $\mathbf{q} = -4/9\mathbf{a}^* - 4/9\mathbf{c}^*$. Cependant, il semble que, quelle que soit la température, la valeur de l'énergie minimale correspondant à ce mode mou reste constante (en prenant en compte les incertitudes de mesure) et non nulle.

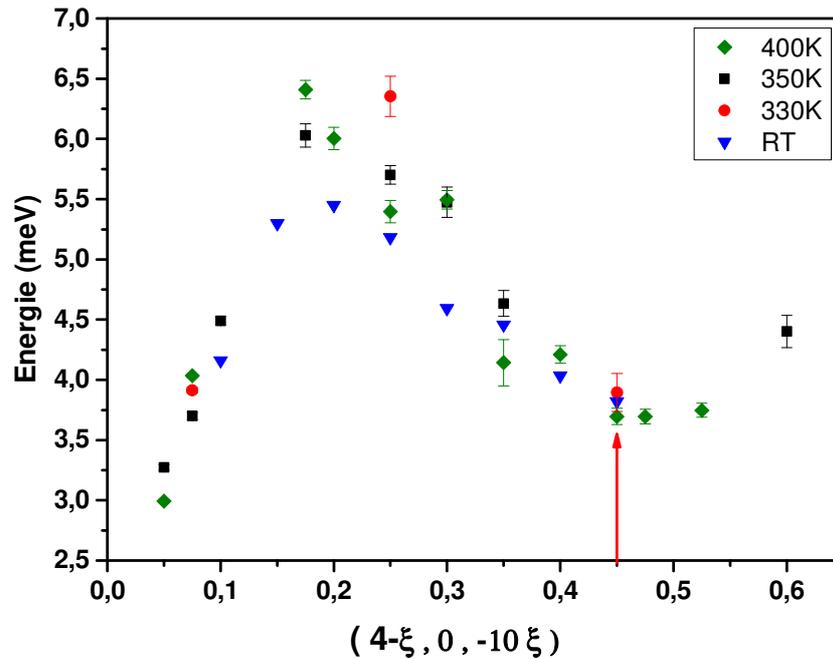


Figure 73 : Spectre de dispersion du mode acoustique transverse mesuré dans la ligne de diffusion diffuse entre les réflexions $(4, 0, 0)$ et $(3, 0, -10)$. La flèche met en évidence la présence d'un mode mou pour $\xi=0,45$.

L'allure générale du spectre de dispersion du mode mou associé à la première transition du $m=8$ semble identique à celle de la figure 62 (a) représentant la dispersion du mode phonon théorique à différentes températures dans le cas du $2H-NbSe_2$ calculée par Weber *et al* [Weber2011].

L'évolution de la largeur à mi-hauteur du mode phonon en fonction de ξ , représentée figure 74, montre qu'à partir de la valeur de ξ où l'énergie du mode commence à être abaissée, c'est-à-dire à partir de $\xi=0,2$, il y a également un élargissement du mode phonon. Ceci est en accord avec le comportement calculé pour le $2H-NbSe_2$ présenté figure 62 (b).

Ces expériences de diffusion inélastique des rayons X nous ont permis de mettre en évidence la présence d'un mode phonon mou impliqué dans la première transition ODC du $m=8$. Néanmoins, le suivi en température de l'énergie de ce mode, à une position proche d'une réflexion satellite, ainsi que la détermination du spectre dispersif du mode transversal acoustique montrent qu'il n'y a pas d'annulation de l'énergie du phonon à la température de transition, contrairement à ce qui est attendu dans une transition ODC displacive classique. Ceci indique que notre matériau possède un

couplage électron-phonon fort. Les spectres de dispersions mesurés sont comparables à ceux calculés par Weber *et al* pour le composé quasi-2D 2H-NbSe₂ [Weber2011]. Puisque nos études structurales des états ① et ② ainsi que les mesures de magnéto-résistance mettent en évidence des signatures en accord avec des ODC, il semblerait que le cristal de m=8 étudié présente une transition ODC qui n'est pas régie par l'emboîtement de la surface de Fermi classique de type Peierls en régime couplage électrons – phonons faible mais par le couplage électron-phonon du système, comme le 2H-NbSe₂.

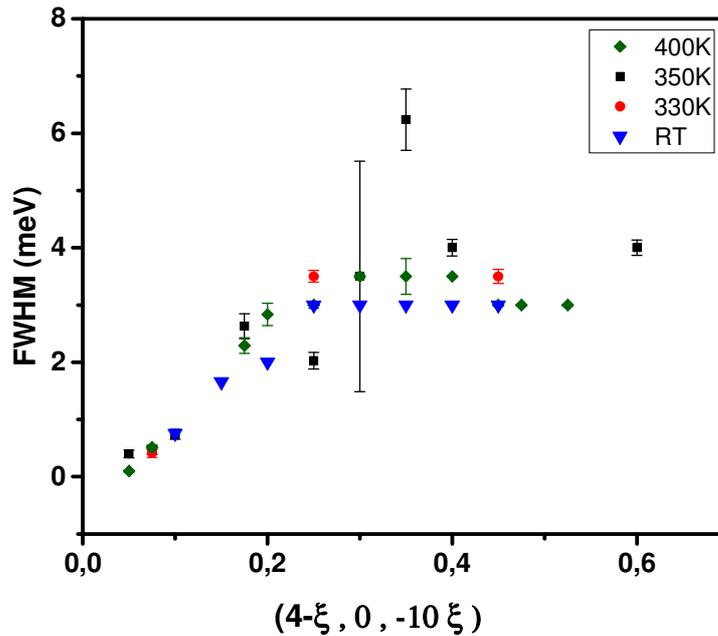


Figure 74 : Evolution de la largeur à mi-hauteur du mode acoustique dans la diffusion diffuse en fonction de q et de la température

La survie du pic élastique au-dessus de la température de transition pourrait être la signature d'une transition ordre/désordre dans un matériau à couplage électron-phonon fort comme reporté dans le cas du $(TaSe_4)_2I$ [Lorenzo1998]. Cette transition peut alors être expliquée par le modèle du bipolaron, proposé par Aubry *et al* en 1992 [Aubry1992 ; Aubry1993]. Dans le cas de ce régime ordre/désordre en couplage électron-phonon fort, il est attendu que la contribution élastique persiste au-dessus de la température de transition, ce qui est bien le cas ici. Il est également attendu que les déplacements ioniques associés à la transition soient de large amplitude, ce qui a été démontré pour le m=8 précédemment dans ce chapitre, avec des déplacements allant jusqu'à 0,322(1)Å pour les atomes de tungstène dans l'état ① et 0,229(1)Å à l'état ②. De plus, les mesures physiques que nous avons effectuées ont permis de mettre en évidence un comportement résistif métallique localisé au-dessus pour l'état normal du $P_4W_{16}O_{56}$ ce qui est en cohérence avec le modèle en couplage fort du bipolaron d'Aubry *et al*. Il semblerait donc que la transition vers l'état ① étudiée en diffraction inélastique des rayons X soit une transition de type ordre/désordre pouvant être expliquée par le modèle du bipolaron.

6. Conclusion:

Le terme $m=8$ $P_4W_{16}O_{56}$ avait fait l'objet de différentes études tant du point de vue de la diffraction des RX en température que des propriétés de transport [Ottolenghi1996 ; Dumas2000]. Les conclusions trouvées dans la littérature (pas de mise en évidence de réflexions satellites à basse température et absence d'anomalie résistive) n'en faisaient pas le plus captivant des membres de la famille des MPTBp. Tout au plus soulignaient-elles une position particulière entre bas et hauts termes. C'est d'ailleurs ce qui a justifié notre intérêt pour ce composé.

Les différentes études que nous avons menées au cours de ce chapitre ont révélé une richesse telle que nous aurions pu restreindre le sujet de cette thèse à ce seul terme.

Avec des réponses différentes tant du point de vue des propriétés électroniques que structurales en fonction de la qualité cristalline de l'échantillon considérée, le $m=8$ semble réellement tenir une place particulière dans la famille des bronzes monophosphate de tungstène à tunnels pentagonaux à la frontière entre les hauts et les bas termes.

A / Les études menées sur des cristaux de qualité cristalline optimale ont révélé l'existence de transitions à $T_{C0}=256K$, $T_{C1}=254K$ et $T_{C2}=135K$ (en refroidissant l'échantillon) vers les états ①, ② et ③ respectivement. Ces trois transitions de premier ordre présentent des comportements hystérétiques marqués (l'hystérèse pour la transition ① → ② est d'environ 50K). Que cela soit en diffraction des rayons X, où les intensités des réflexions satellites sont d'un ordre de grandeur plus intense que dans le cas des bas termes, ou en résistivité, on ne retrouve pas la signature attendue pour une transition onde de densité de charges de type Peierls en régime couplage électrons – phonons faible : on a pour le $m=8$ un couplage électrons – phonons forts. Les 3 états observés au-dessous de T_{C0} présentent des modulations structurales ; incommensurables pour l'état ①, commensurable pour les états ② et ③. Les analyses structurales de chacun des états ① et ② ont permis d'identifier :

- ✓ Un abaissement de la symétrie lors des transitions
- ✓ de forts déplacements atomiques pour l'ensemble des atomes
- ✓ la formation d'amas d'atomes de tungstène localisés au centre des couches $(PO_2)_2(WO_3)_m$ attendu pour des états à onde de densité de charges (ODC) et déjà observés pour les bas termes $m=4$ [Lüdecke2001] et $m=6$ (ce manuscrit)
- ✓ l'existence de déplacements collectifs d'atomes de tungstène dans la direction des chaînes $[WO_3]_m$ menant à un ordre de type anti ferro électrique (AFE) complexe pour l'état ② et AFE partiel pour l'état ①. Ce type de mise en ordre avait déjà été observé pour le haut terme $m=10$ [Roussel2000a].

Notons également que ces analyses nous révèlent un processus de compétition entre les différents états lors des transitions : l'état ② remplace l'état ① qui s'était substitué à l'état ①. C'est une différence majeure avec ce qui était observé pour les bas termes où à chaque transition une nouvelle ODC venait s'ajouter.

Comme dit précédemment, la transition ① \leftrightarrow ② présente une forte hystérèse et si la réponse en résistivité de ① \rightarrow ② est très abrupte, la réponse pour ② \rightarrow ① est très large et doit être interprétée via l'apparition et la croissance de domaines état ① au sein d'une matrice état ②. Cette interprétation est en accord avec l'observation structurale d'ordres type AFE complexe – AFE partiel dans les états ② et ① respectivement. L'étude en diffusion inélastique des rayons X, qui souligne le caractère ordre – désordre des transitions, vient soutenir cette interprétation de transition par croissance de domaines.

L'étude du transport sous champ montre une magnéto résistance du même ordre que celle observée pour les bas termes. Elle résulte d'une modification de la structure électronique et de la reconstruction de la surface de Fermi ; c'est une preuve indirecte de l'installation d'une ODC.

Enfin un phénomène de fatigue, attribué à une dégradation de l'ordre type AFE identifié dans les études structurales, conduit à un état « fatigué » ayant une signature en résistivité beaucoup plus proche de la réponse ODC des bas termes. Cet état « fatigué » peut être guéri par injection d'un courant.

B / Les études menées sur des cristaux de qualité cristalline moindre conduisent à une signature en résistivité semblable à celle des termes $m=4$ et $m=6$ avec une température de transition $T_c=217K$ et l'absence d'hystérèse. Les premières observations de ces cristaux en diffraction X révèlent l'apparition à la transition de réflexions satellites de très faible intensité, là encore comparable à celle des bas termes ; qui plus est, leur position est différente de celle des satellites observées pour les cristaux de qualité optimale. L'ensemble de ces faits est en faveur d'un couplage électrons – phonon faible et d'une transition ODC de type Peierls classique. Outre l'influence des défauts, ces constatations montrent qu'il suffit de peu de chose pour que le terme $m=8$ bascule du comportement haut terme au comportement bas terme.

Si ce chapitre nous a révélé de nombreux phénomènes, notre étude du terme $m=8$ n'est pas exhaustive. Quelques points demeurent en suspens et feront l'objet de futures analyses. Je pense tout particulièrement à la détermination structurale de l'état ② ou bien celle de l'état « fatigué ». De même la signature structurale du cristal dit « de moins bonne qualité cristalline » à la transition type ODC classique est du plus grand intérêt si l'on souhaite comprendre cette position « frontière » du $m=8$. Sur ce même cristal, il serait intéressant de chercher via des mesures inélastiques des RX un amollissement de phonon. Enfin du point de vue des propriétés, le comportement du $m=8$ en transport à très basse température doit être envisagé au regard de l'état supraconducteur été observé pour le terme $m=7$ à 300mK [Hess1997d].

Chapitre VI : $P_4W_{20}O_{68}$: un haut terme des MPTBp qui n'a pas encore révélé tous ses secrets.

$P_4W_{20}O_{68}$, le terme $m=10$ des MPTBp est le seul haut terme à avoir bénéficié d'une étude structurale dans un état modulé. Cette étude réalisée par Roussel *et al* [Roussel2000a] a révélé des caractéristiques fortes intéressantes sur les hauts termes et l'idée sous-jacente à ce chapitre n'était en aucun cas de remettre en question ou même de confirmer ce précédent travail. Nous souhaitons simplement combler les vides existant dans la connaissance de ce terme. Après un très bref état de l'art, nous nous proposons donc de poursuivre la caractérisation du terme $m=10$ tant du point de vue des propriétés que de la structure.

I. Etat de l'art

1. Détermination des températures de transition :

Un suivi DRX en température est reporté par Ottolenghi *et al* [Ottolenghi1996], tout comme pour le $m=8$ précédemment présenté. Cette étude a été effectuée pour une température allant de 15K à 650K. A 650K, seules les réflexions principales sont observées sur les diagrammes de DRX. En dessous de 450K, température de transition T_{C1} estimée par les auteurs, des réflexions satellites larges en position commensurable apparaissent. Celles-ci peuvent être indexées à l'aide du vecteur d'onde $\mathbf{q}=3/7 \mathbf{a}^*$. Une forte diffusion diffuse est également présente sur les images DRX suivant \mathbf{c}^* , en position $\frac{1}{2} \mathbf{a}^*$. Enfin, il est notifié qu'aucune autre transition de phase n'est observée à plus basse température.

2. Mesures physiques

Très peu de mesures de propriétés physiques ont été répertoriées dans la littérature pour le composé $m=10$ des MPTBp. La seule mesure de résistivité en fonction de la température faite sur ce terme a été reportée dans la thèse de K. Kolincio en 2013 [Kolincio2013]. La courbe obtenue, entre 2K et 380K, vous est présentée figure 1. Le comportement de mauvais métal du matériau y est mis en évidence avec une valeur de résistivité de l'ordre de $9 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$, valeur du même ordre de grandeur que pour le $m=8$ précédemment étudié et un ordre de grandeur plus élevée que celle du $m=4$ et $m=6$ à 300K. Le suivi DRX de ce terme effectué par Ottolenghi *et al* a permis de détecter une température de transition d'environ $T_{C1}=450\text{K}$; K. Kolincio n'avait pu atteindre cette température. Néanmoins, une anomalie, consistant en un changement de régime à 180K, avait été tout de même détectée. En effet, de 400K à 180K la valeur de la résistivité augmente lorsque le système est refroidi ce qui peut être expliqué par un régime dans lequel le libre parcours moyen des électrons est court, inférieur à la distance inter-atomique, menant à un mouvement des électrons localisé (critère de Mott-Ioffe-Regel) [Gurvitch1981]. Ce régime disparaîtrait en dessous de 180K, où une décroissance de la résistivité est observée. A basse température, une dépendance en T^2 est mise en évidence. Cette caractéristique peut être interprétée comme l'entrée du système dans un régime de liquide de Fermi, où les fortes corrélations électroniques conduisent à une renormalisation de la masse des électrons menant à une forte contribution résistive en T^2 . Ce régime est directement suivi d'une croissance de la résistivité à plus basse température, attribuée à un effet de localisation faible, retrouvée dans la littérature pour chaque haut terme [Kolincio2013 ; Dumas2000].

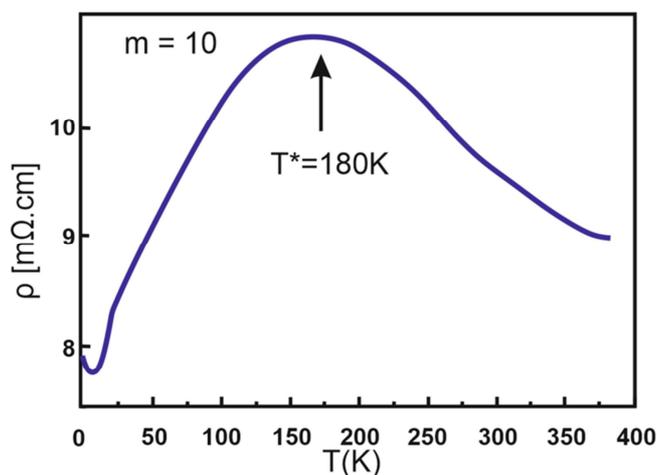


Figure 1: Mesure de la résistivité du MPTBp $m = 10$, $P_4W_{20}O_{68}$, en fonction de la température [Kolincio2013]

3. Etudes structurales

Le suivi DRX en température effectué par Ottolenghi *et al* a permis de mettre en évidence un état modulé apparaissant en dessous d'environ $T_{C1}=450K$ [Ottolenghi1996]. L'étude structurale menée par Roussel *et al* [Roussel2000a] à température ambiante, *i.e.* en dessous de T_{C1} , a conduit aux résultats présentés dans le chapitre « Etat de l'art sur les Bronzes MonoPhosphate de Tungstène ».

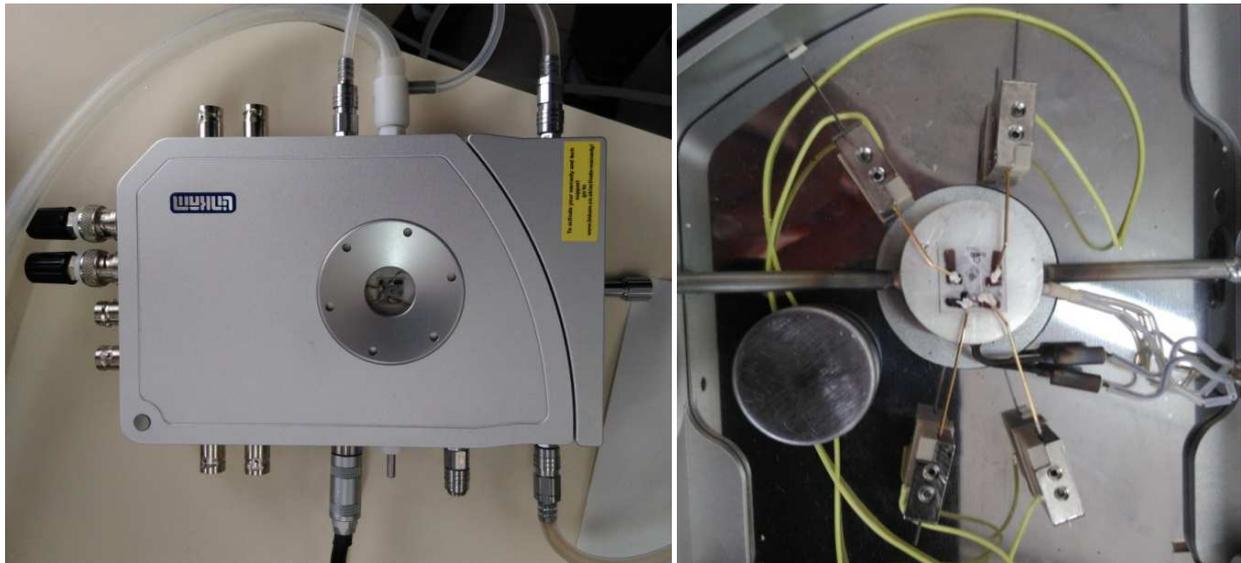
II. Résultats expérimentaux

De nouvelles synthèses de $P_4W_{20}O_{68}$, réalisées au laboratoire, ont permis l'obtention de cristaux de $m=10$ de bonne qualité cristalline et de taille suffisamment grande pour pouvoir faire des mesures de transport au-delà de $T_{C1}=450K$, ce qui n'avait pu être réalisé jusqu'à présent.

Du point de vue structural, nous avons deux objectifs. Le premier était de déterminer la structure du $m=10$ dans l'état normal ; le principal intérêt de cette étude était de pouvoir statuer sur l'existence ou non d'un abaissement de symétrie entre l'état normal et l'état au-dessous de T_{C1} . Le second objectif était de réaliser un suivi en température de l'intensité des réflexions satellites apparaissant au-dessous de T_{C1} .

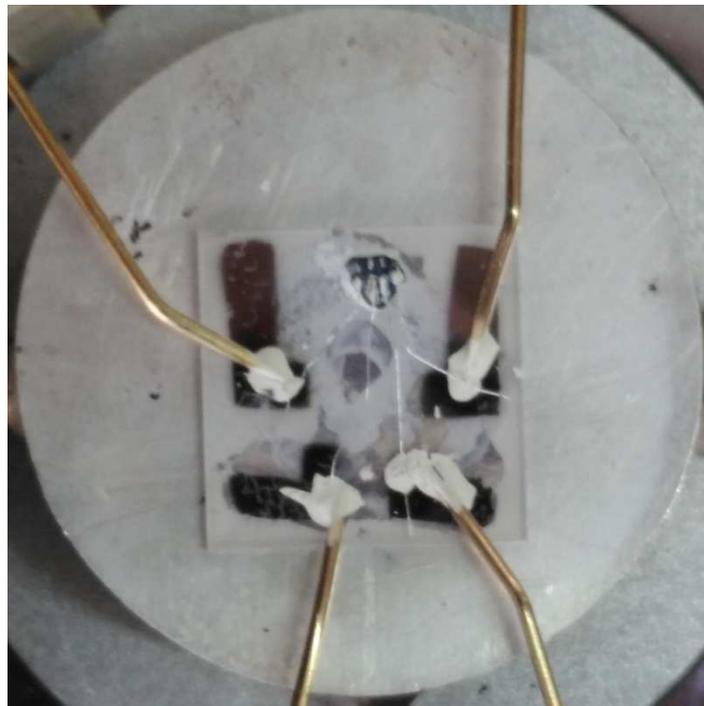
1. Mesures de la résistivité du $P_4W_{20}O_{68}$:

L'étude de la résistivité du $m=10$ nécessite de réaliser des mesures au-dessus de $T_{c1}=450K$ mais également en-dessous de $180K$ si l'on se reporte aux travaux de Kolincio et al. [Kolincio2013]. Un montage expérimental a alors été mis en place au laboratoire afin de pouvoir avoir accès à une plage de températures plus étendue que celle présentée par les PPMS classiquement utilisés au laboratoire ($2K-400K$). Ce montage est constitué d'une platine Linkam© comportant une plaque chauffante pouvant atteindre $873K$, un système de refroidissement alimenté par un vase dewar d'azote liquide permettant de descendre à $100K$, d'un générateur de courant Adret A103 et d'un nanovoltmètre Keithley K2182. Dans la platine sont intégrées quatre pointes en or permettant d'injecter le courant dans le cristal et de mesurer sa réponse résistive. Une photo de la platine chauffante vous est présentée figure 2. Pour que le transfert de chaleur entre la platine et le cristal soit le moins mauvais possible, nous avons travaillé sur une lame de saphir de $1x1cm^2$ et d'épaisseur $1mm$ sur laquelle ont préalablement été déposés quatre plots de platine pouvant servir à faire des contacts déportés. Le cristal, sur lequel quatre contacts de résistance inférieure à $30\ Ohms$ ont été déposés, est fixé sur la lame à l'aide d'une goutte de ciment. Les fils d'argent, fixés au cristal, sont alors reliés aux tiges d'or sur chacun des plots de platine à l'aide de laque d'argent pour que le contact soit le meilleur possible. Une fois la laque et le ciment sec, les résistances de contact sont vérifiées et les mesures peuvent être effectuées. Une correction de l'effet thermoélectrique engendré par la différence de température entre l'échantillon et le point de mesure de la tension a systématiquement été faite. Plusieurs difficultés se sont alors présentées. Tout d'abord, les transitions étant potentiellement hystérétiques, il est nécessaire de systématiquement remonter au-dessus $500K$ ou de descendre en dessous de l'anomalie basse température ($180K$) avant toute mesure pour être certain que la transition du cristal soit complète. Le passage entre températures chaudes et froides par injection d'azote peut être brutal, le contrôle de la température est alors délicat. Ensuite, à haute température, le bruit engendré par les contacts est amplifié et parasite la mesure. Le dernier point auquel nous avons dû faire attention est la valeur du courant injecté dans le cristal, plus le courant est haut, plus les contacts et l'échantillon sont échauffés ce qui a été observé par des tests de linéarité de la valeur de la tension aux bornes du cristal en fonction de la valeur de courant injecté. Un courant d'injection de $1\ mA$ a alors été choisi. Les mesures de résistivité obtenues en refroidissant le cristal sont présentées figure 3.



a)

b)



c)

Figure 2 : Photographies du montage expérimental, en a) est représentée la platine chauffante/refroidissante Linkam© utilisée lors des mesures de résistivité pour le terme $m=10$. L'intérieur de la platine est montré en b). Quatre pointes en or permettent d'injecter le courant dans le cristal par les plots latéraux déposés sur le cristal et de mesurer la tension au niveau des deux plots centraux du cristal. Un agrandissement de la lame de saphir sur laquelle est fixé le cristal vous est présenté en c). Nous pouvons y voir les quatre plots déposés sur la lame en vue de faire des contacts déportés. Les fils d'argent contactés sur le cristal sont alors fixés sur chaque plot à l'aide de laque d'argent époxy et les pointes d'or ont alors été plongées dans la goutte de laque avant de subir un recuit.

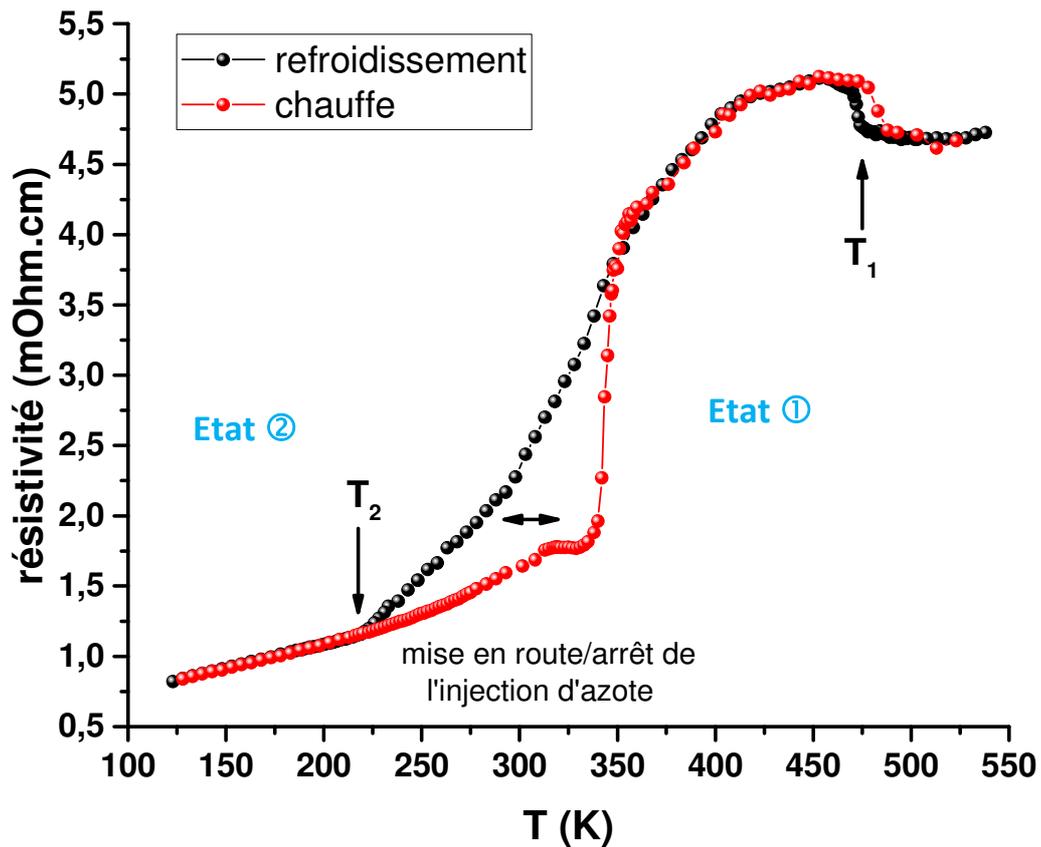


Figure 3 : Courbe de résistivité obtenue pour le terme $m=10$ des MPTBp. Deux transitions sont observées à $T_{c1} \approx 450K$ et $T_{c2} \approx 220K$. Une anomalie vers $300K$ en descente et un palier vers $310K$ en montée sont également visibles. Ces derniers sont possiblement dus à l'injection d'azote dans le système pour pouvoir atteindre des températures basses et à son arrêt lors de la chauffe, respectivement.

A haute température le système a une valeur de résistivité d'environ $4,7 \text{ mOhm.cm}$, caractéristique d'un mauvais métal, soit deux fois plus faible que celle du $m=8$ à $300K$. Une première transition, semblant être du premier ordre, est observée à $475K$ lors du refroidissement du matériau ; cette mesure est en relativement bon accord avec la valeur de T_{c1} reportée par Ottolenghi *et al* [Ottolenghi1996]. Cette transition mène à un état ① de plus haute résistivité, qui diminue progressivement avec la température. Une anomalie, relativement « molle », est également repérée aux alentours de $300K$, visible au cours du refroidissement du cristal. Il est possible qu'elle soit purement artificielle, due à l'injection d'azote nous permettant d'effectuer des mesures à plus basse température. A $220K$, une autre anomalie, caractérisée par un net changement de pente, est associée à une deuxième transition du terme $m=10$. Cette transition est tout à fait inattendue pour le $m=10$ où seule T_{c1} était reportée. En dessous de cette température, la résistivité chute en dessous de 1 mOhm.cm et continue de diminuer à plus basse température, le système devient alors purement métallique. La mesure prise en chauffant le cristal montre une transition abrupte à environ $340K$, dévoilant une large hystérèse, d'environ $140K$, associée à la deuxième transition du $m=10$. Un palier est également observé entre $310K$ et $330K$, dont origine n'est pas évidente : est-elle

intrinsèque au cristal ou est-elle liée à un artéfact de mesure dû à la transition « mode de refroidissement à l'azote » - « mode chauffe » du système par la platine ? Enfin, la première transition apparaît à 488K, dévoilant l'hystérèse d'environ 13K qui lui est associée.

Notre étude de la résistivité du $m=10$ révèle donc l'existence de deux transitions à $T_{C1}=475K$ et $T_{C2}=220K$ (au refroidissement) avec des hystérèses de 13K et 140K respectivement. Ces transitions conduisent le $m=10$ de l'état fondamental à état ①, en-dessous de T_{C1} , puis à l'état ② en-dessous de T_{C2} .

Notons que comportement résistif que nous observons ici pour le $m=10$ n'est pas du tout semblable à celui observé par Kolincio et al. [Kolincio2013]. Le cristal que nous avons mesuré présente une valeur de résistivité deux fois moins élevée, ce qui pourrait dénoter une meilleure qualité cristalline de notre cristal par rapport à celui étudié par Kolincio et al. et expliquer pourquoi les auteurs n'ont pas observé la deuxième transition en résistivité. Cependant, il est important de noter que le cristal utilisé par Kolincio et al. n'a jamais été cyclé à plus de 450K, le cristal n'a jamais donc pu atteindre son état normal. Mais la transition état ① → état ② que nous observons sur nos mesures reste très éloignée du comportement résistif reporté par Kolincio et al.

Comme pour le $m=8$, notre mesure révèle deux transitions hystérétiques dont une hystérèse très large associée à la deuxième transition. La première transition marquée par une hystérèse quasi-symétrique et une largeur de quelques degrés peut être assignée à une transition de premier ordre. Mais l'hystérèse associée à la deuxième transition est très large et très asymétrique, ce qui ne peut pas s'expliquer par une simple transition du premier ordre ; un second paramètre d'ordre « caché » doit exister. Ce même phénomène avait été observé pour le $m=8$. Toutefois dans le $m=10$ ce mécanisme a lieu au refroidissement et pas à la chauffe, c'est-à-dire au passage de l'état ① à l'état ②. A ce stade l'origine de ce phénomène reste encore mystérieuse.

2. Suivi DRX en température :

L'observation d'un état résistif ② en-dessous de l'état ① dont la structure avait été déterminée par Roussel *et al* [Roussel2000a], motive d'autant plus le suivi en température par diffraction des rayons X du terme $m=10$.

A cette fin, plusieurs synthèses ont été effectuées afin d'obtenir des cristaux de $m=10$ de belle qualité cristalline. Ceux-ci ont d'abord été triés par DRX afin de vérifier leur qualité. Durant ce processus, une portion du plan $(h0\ell)^*$ est systématiquement reconstruite afin de vérifier la ponctualité des réflexions satellites attendues aux positions définies par $\mathbf{q}_1=3/7\mathbf{a}^*$, positions observées par Roussel *et al* (voir figure 4(a)). C'est ainsi que nous nous sommes rendu compte que dans certaines synthèses un autre schéma de réflexion était observé. Ce nouvel état est caractérisé par des réflexions satellites indexées par $\mathbf{q}_{21}=1/2 \mathbf{a}^*$ et $\mathbf{q}_{22}=2/5\mathbf{a}^*$ (voir figure 4(b)). La coexistence de deux phases modulées différentes à température ambiante peut paraître surprenante. Toutefois, les

études de résistivité ont révélé l'existence d'une transition vers un état ② jusqu'alors inconnue ; qui plus est ces mêmes études via la mise en évidence d'une forte hystérèse nous apportent un élément de réponse à notre problème. Les conditions particulières de synthèse (cycle thermique, pression dans le tube scellé) pourraient permettre de stabiliser l'état ② à température ambiante.

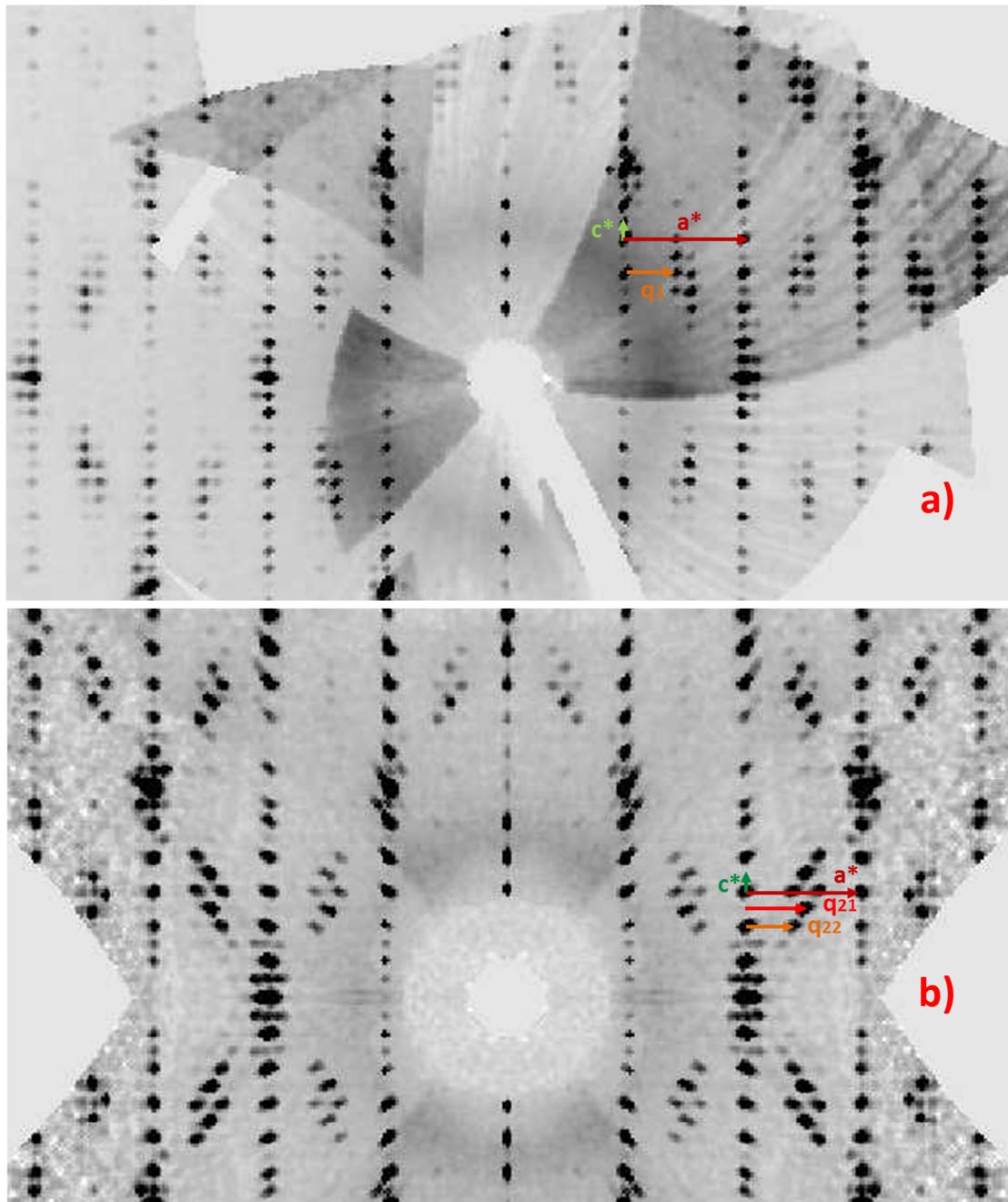


Figure 4 : Reconstruction du plan $(h0l)^*$ pour le $m=10$ à température ambiante. a) état ① présentant le vecteur de modulation $q_1=3/7a^*$ observé par Roussel *et al.* b) état ② présentant deux vecteurs de modulation: $q_{21}=1/2a^*$ et $q_{22}=2/5a^*$.

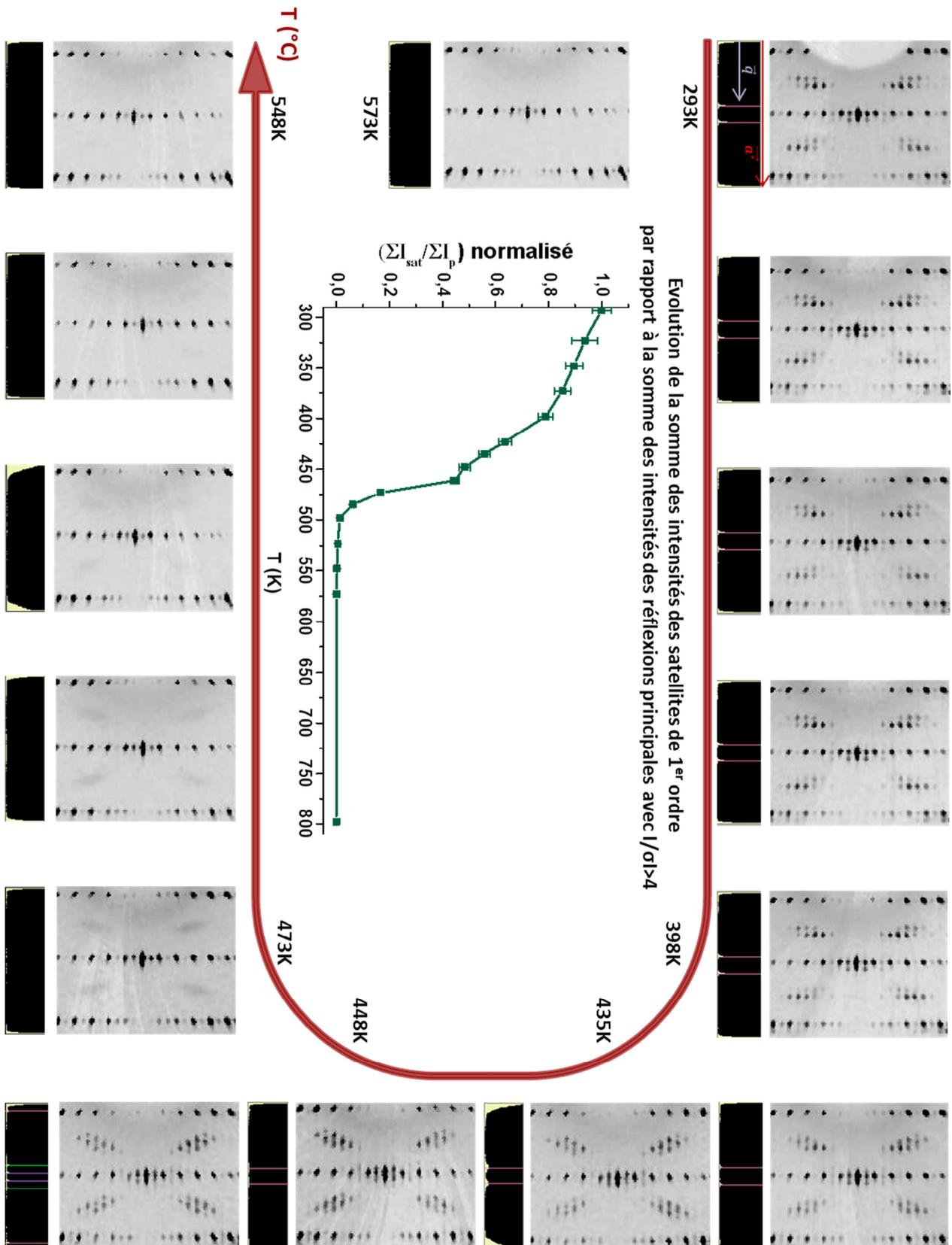


Figure 5 : Suivi en température de la transition de l'état fondamental vers l'état $\textcircled{1}$, de vecteur de modulation $q_1=3/7a^*$. Pour chaque température, une portion du plan $(h0\ell)^*$ est présentée, ainsi qu'une projection des réflexions suivant a^* . Le paramètre c^* est selon l'axe vertical. Le suivi de l'intensité totale des réflexions satellites du 1^{er} ordre par rapport à celle des réflexions principales est présenté au centre de la figure.

Le suivi de la première transition caractérisée par l'apparition des réflexions satellites en $3/7a^*$, fait de température ambiante à 670K, est représenté figure 5. A température ambiante, les réflexions satellites observées sont bien à la position déterminée par Roussel *et al* De 293K à 398K, les satellites restent clairement visibles à $3/7a^*$. Au-dessus de 398K, les satellites s'élargissent et leur intensité diminue jusqu'à leur disparition totale, entre 460K et 473K. En accord avec nos mesures de résistivité mais également avec les observations de l'équipe de Pouget [Ottolenghi1996], nous pouvons alors en conclure que la température de transition entre l'état normal et l'état ① est comprise dans l'intervalle 460-473K. Nous nous devons de noter également la présence de diffusion diffuse pré-transitionnelle au-dessus de 473K dont l'intensité s'atténue lorsque la température augmente mais restant encore perceptible à 548K.

Des mesures à basse température à partir de cette phase ont également été faites. En refroidissant le système, aucun changement n'est détecté sur les plans $(h0\ell)^*$ et $(h1\ell)^*$ jusqu'à 210K. En dessous de 210K, les réflexions satellites indexées par $q_1=3/7a^*$ s'élargissent et disparaissent et de nouveaux satellites apparaissent simultanément, comme montré figure 5 sur le plan $(h1\ell)^*$ pour plus de clarté. Tout comme pour l'état ② du $m=8$, certaines de ces nouvelles réflexions satellites peuvent être indexées par le vecteur de modulation $q_{21}=1/2a^*$, les autres positionnées autour des réflexions principales ainsi qu'autour des réflexions doublant le paramètre de maille selon a s'indexent à l'aide du vecteur d'onde $q_{22}=2/5a^*$. La deuxième phase modulée observée à température ambiante semblerait donc être une phase basse température de l'état étudié par Roussel *et al*.

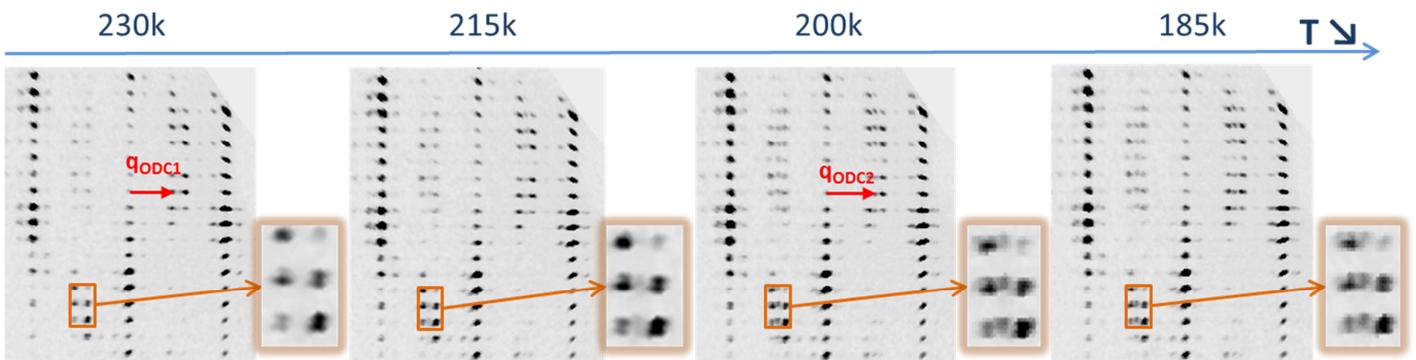


Figure 5 : Suivi DRX du plan $(h1\ell)^*$ en fonction de la température. L'apparition de nouvelles réflexions en $1/2a^*$ est visible entre 215K et 200K.

Après remontée du système à température ambiante, une autre mesure DRX a été effectuée. Les réflexions satellites caractéristiques du deuxième état modulé γ sont retrouvées, le système est donc toujours dans l'état basse température. Ceci prouve donc l'existence d'une large hystérèse thermique pour cette transition. La chauffe du cristal mène alors à un élargissement conséquent des réflexions satellites suivi d'une condensation de réflexions satellites en $q_1=3/7a^*$, le premier état est alors retrouvé aux alentours de 360K. L'hystérèse serait alors de 145K, ce qui est une valeur très conséquente et en accord avec les mesures de résistivité.

Le $P_4W_{20}O_{68}$ présente donc deux transitions vers les états ① et ② caractérisés par des vecteurs de modulation commensurables par rapport au réseau avec apparition d'un doublement de maille durant la deuxième transition. Ce comportement rappelle fortement celui du terme $m=8$. La présence d'une large hystérèse pour la deuxième transition est à rapprocher de celle présentée par la deuxième transition du $m=8$, qui est également assez large. Néanmoins, il faut noter que, pour le $m=10$, cette transition, observée en DRX, n'est pas aussi brutale que pour le $m=8$.

Nous avons donc montré que l'état ② du $m=10$ révélé par nos mesures de transport est associé à une modulation commensurable.

3. Résolutions structurales :

Le suivi DRX en température souligne, pour le $m=10$, l'existence de 3 états : l'état fondamental, de structure classique, et deux états présentant des modulations structurales commensurables. A ce jour, seule la structure de l'état modulé noté ① a été résolue [Roussel2000a].

3.1. Etat normal :

Roussel *et al*, lors de l'étude de l'état ① du $m=10$, ont mis en évidence une distorsion monoclinique ; il identifie les paramètres de maille suivant :

$$a = 5,305(2)\text{Å} \quad b = 6,551(2)\text{Å} \quad c = 35,823(8)\text{Å} \quad \alpha=90^\circ \quad \beta=90^\circ \quad \gamma=90,62(3)^\circ \quad \text{et } \mathbf{q}_1 = 3/7 \mathbf{a}^*$$

Ne serait-ce que pour mettre en évidence un potentiel abaissement de symétrie lors du passage de l'état fondamental à l'état ①, la détermination précise de la structure du $m=10$ dans son état fondamental est indispensable.

Afin de déterminer cette structure nous devons réaliser une mesure de diffraction au-dessus de $T_{c1}=475\text{K}$. Une collecte de données a donc été effectuée au laboratoire à 673K , température à laquelle plus aucune diffusion pré-transitionnelle n'est visible. A cette fin nous avons utilisé une soufflette Ciberstar permettant de réaliser des mesures au-delà de 1200K . L'encombrement dû à la tête de cette instrument limite les mouvements permis pour le goniomètre ; la position du détecteur en 2θ est également limitée mais par le trajet du souffle d'air chaud. Ces limitations restreignent le domaine angulaire mesuré. Notons que le conditionnement du cristal est aussi problématique ; aucune glue ne résiste à haute température et les ciments génèrent des signaux de diffraction. Nos cristaux sont donc positionnés sur une fine paille de quartz ($\varnothing \leq 80\mu\text{m}$) puis la paille est insérée dans un capillaire de Lindemann fermé à son extrémité ; ce conditionnement compromet la prise de l'orientation du cristal.

Une collecte a alors été réalisée avec la meilleure complétude et la meilleure redondance possible sur un cristal de belle qualité cristalline. Une maille de métrique orthorhombique peut être déterminée avec les paramètres suivants : $a=5,3096(8)\text{\AA}$, $b=6,5603(9)\text{\AA}$ et $c=35,898(5)\text{\AA}$. Une reconstruction du plan $(h0\ell)^*$ est proposée sur la figure 7 ; on peut noter l'absence de toute réflexion satellite ou diffusion diffuse prouvant bien que l'on est dans l'état fondamental. La maille choisie permet l'indexation de toutes les réflexions enregistrées et a donc été utilisée pour l'étape d'intégration des données. Cette intégration a été effectuée à l'aide du programme SAINT [Bruker2013]. Après correction de l'absorption, un R_{int} de 3,55% est obtenu.

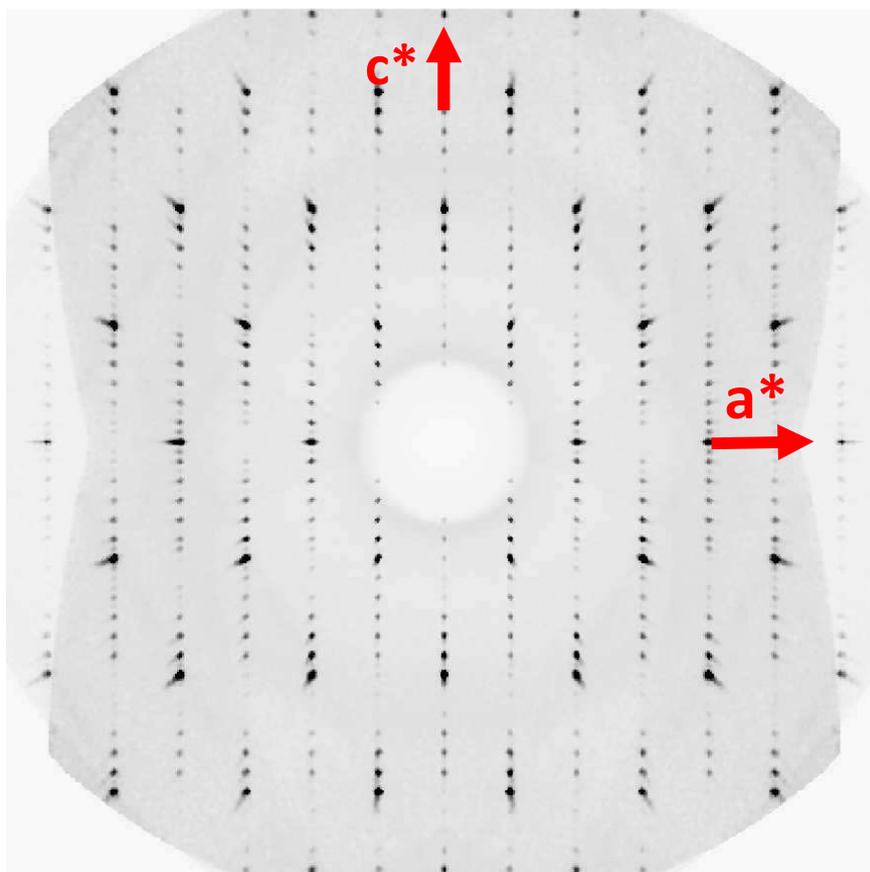


Figure 7 : Plan de diffraction $(h0\ell)^*$ reconstruit à partir d'images expérimentales collectées au laboratoire CRISMAT sur un diffractomètre équipé d'un détecteur APEXII à 673K.

La résolution structurale a été tout d'abord conduite en utilisant le modèle (3+1)D de Pérez *et al* [Perez2013] prédisant la structure des MPTBp dans l'état fondamental. Dans cette description, les données sont ré-indexées dans la maille $a=5,3096(8)\text{\AA}$, $b=6,5603(9)\text{\AA}$ et $c=2,9915(5)\text{\AA}$ et un vecteur de modulation $\mathbf{q}=1/(m+2)\mathbf{c}^*=0,08333\mathbf{c}^*$. On utilise le groupe de super espace $Pnm(00\sigma_3)0s0$ et la structure est alors totalement décrite à partir d'un atome de tungstène, un atome de phosphore et deux atomes d'oxygène dont les coordonnées sont dépendantes de m ; un certain nombre d'harmoniques sont introduites pour générer les déplacements atomiques. Au final on obtient un accord global de 3,69%. On peut alors générer la structure dans grande maille $a=5,3096(8)\text{\AA}$, $b=6,5603(9)\text{\AA}$ et $c=35,898(5)\text{\AA}$ de groupe d'espace orthorhombique $P2_12_12_1$, juste en effectuant une

section à $t=v/(4(m+2))$). La structure est alors entièrement décrite à l'aide 5 W, 17 O et 1 P. L'affinement conduit à un très bon facteur d'accord de 2,62%. Cette extrêmement bonne valeur nous apporte la preuve, que dans l'état fondamental, le $m=10$ est orthorhombique. La structure obtenue est présentée figure 8. Elle répond à la description classique des MPTBp en termes d'empilement de couches de type ReO_3 et de couches de tétraèdres de PO_4 . Les couches de type ReO_3 sont constituées de chaînes d'octaèdres de WO_6 de 10 octaèdres de long. Le tableau 1 résume les paramètres de collecte et d'affinement. Les paramètres atomiques finaux des atomes de tungstène, de phosphore et d'oxygène sont donnés tableau 11 en annexe.

Caractéristiques de cristal	
Formule empirique	$P_4W_{20}O_{68}$
Masse molaire [g/mol]	4888,8
Système cristallin	Orthorhombique
Super groupe d'espace	$P2_12_12_1$
a,b,c [Å]	5,3096(8) 6,5603(9) 35,898(5)
α,β,γ [°]	90 90 90
V [Å ³]	1250,4(3)
Z	1
Densité calculée [g/cm ³]	6,4924
Coefficient d'absorption μ [mm ⁻¹]	46,053
Conditions d'enregistrement	
Diffractomètre	Goniomètre Nonius ; CCD Apex II Bruker
Température [K]	673K
Radiation [Å]	0,71073Å
Distance cristal-détecteur (mm)	59
Mode d'enregistrement	Phi scans
Domaine angulaire 2θ [°]	55,78°
Temps d'exposition par degré (s)	60s/°
Indices limitants	-7≤h≤7 -9≤k≤8 -49≤l≤50
Réflexions observées avec $I>3\sigma$	3541
Correction d'absorption	SADABS : méthode multi-scan
Résolution et affinement	
Logiciel	Jana
Méthode de résolution	Charge flipping
Paramètre de déplacement atomique	anisotrope
Nombre de paramètres affinés	209
Facteur d'accord	2,62%
Schéma de pondération	Poisson
GoF	2,37

Tableau 1 : Tableau regroupant les caractéristiques du cristal étudié, les conditions d'enregistrement des images utilisées pour la résolution structurale et les résultats de l'affinement.

L'examen des distances W-O, répertoriées tableau 12 en annexe, révèle une déformation des octaèdres de WO_6 connectés aux tétraèdres de PO_4 . C'est ainsi que les octaèdres construits autour de W5 et W4 présentent les gammes de valeurs de distances W-O les plus étalées. Les octaèdres centraux, construits autour de W2, sont, quant à eux, les moins déformés. Les distances P-O montrent un léger décentrage de l'atome de P au sein des tétraèdres, avec 3 distances sur 4 égales à 1,53Å et 1 distance raccourcie à 1,48Å.

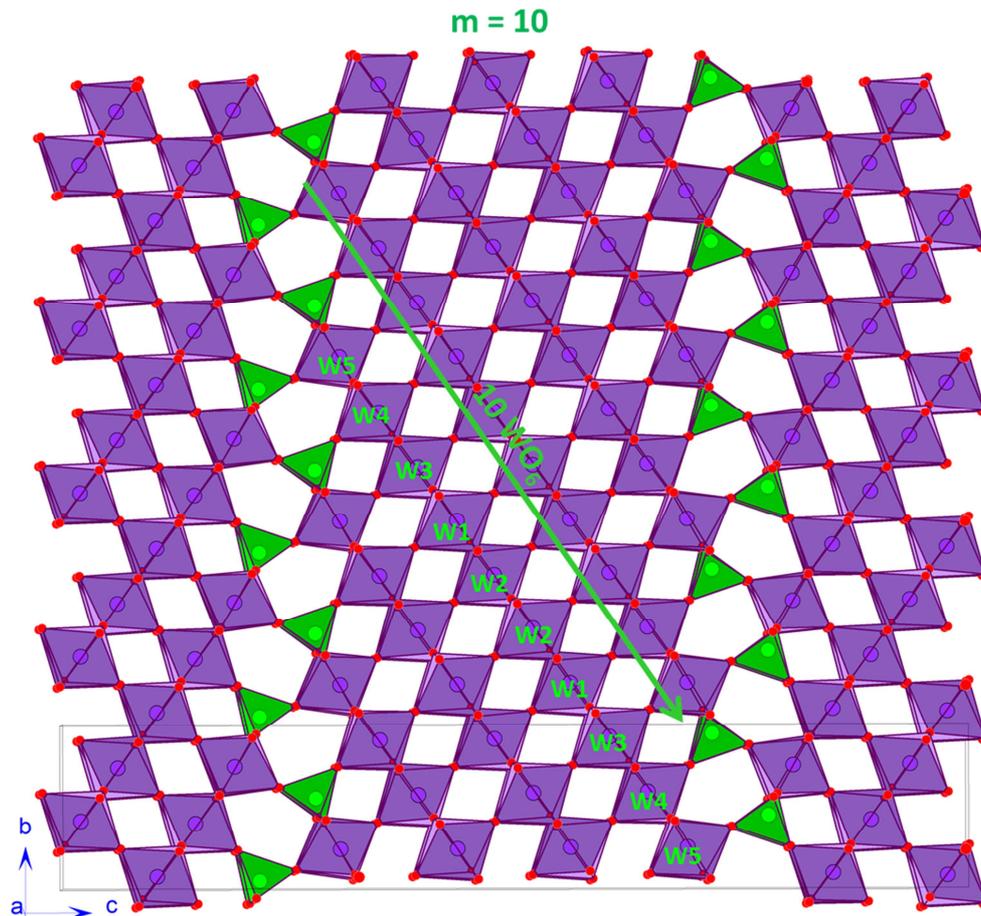


Figure 8 : Structure du MPTBp $m=10$ vue suivant a . La maille est représentée en gris sur la figure. Dix octaèdres de WO_6 sont bien retrouvés au sein des chaînes constituant les couches $(WO_3)_m$.

La déformation des octaèdres peut également être mise en évidence par le calcul de la torsion de chacun des trois plans formés par quatre atomes d'oxygène pour chaque octaèdre. La figure 9 représente alors la somme des trois torsions calculées pour chaque octaèdre. On retrouve effectivement les plus grandes sommes de torsions et donc les plus grandes déformations pour les octaèdres construits autour des atomes W5 et W4. Les octaèdres centraux sont, quant à eux, peu déformés. Notons également que la valeur de la torsion maximale d'un plan de quatre atomes d'oxygène est de $4,7^\circ$ pour le W5, de $1,2^\circ$ pour le W2 et de $0,47^\circ$ pour le W1, ce qui démontre que l'octaèdre lié à trois tétraèdres de PO_4 est bien plus déformé que les octaèdres centraux.

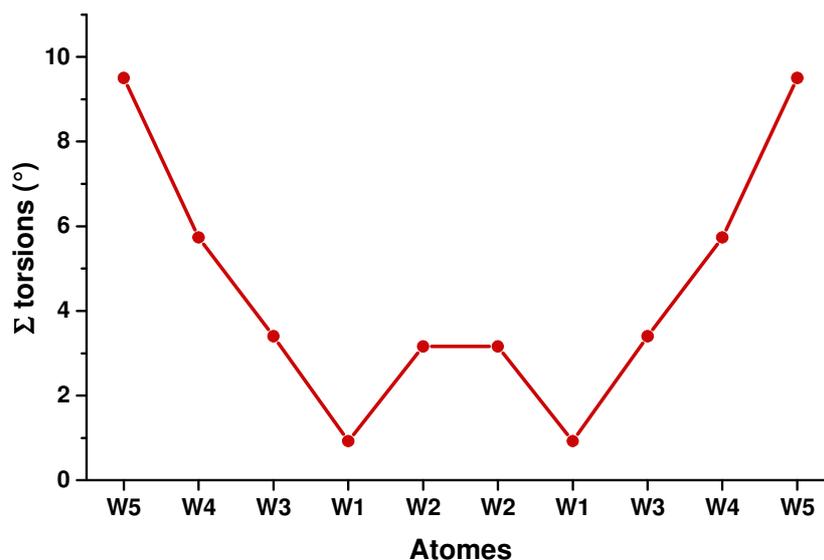


Figure 9 : Représentation de la somme des torsions de chaque plan « carré », constitué de quatre atomes d'oxygène, de chaque octaèdre.

Et enfin, les valences des atomes de tungstène ont été calculées à l'aide du logiciel Jana2006 [Petricek2014], celles-ci ont été normalisées par la valence moyenne et sont représentées figure 10. Les valences les plus élevées semblent appartenir aux atomes de tungstène aux bords de la couche alors que les plus faibles valences sont attribuées aux tungstènes au centre des chaînes et donc au centre de la couche. En tenant compte des incertitudes, les différentes valeurs de valence sont finalement très proches et les charges électriques semblent être réparties de la même manière tout au long de la couche.

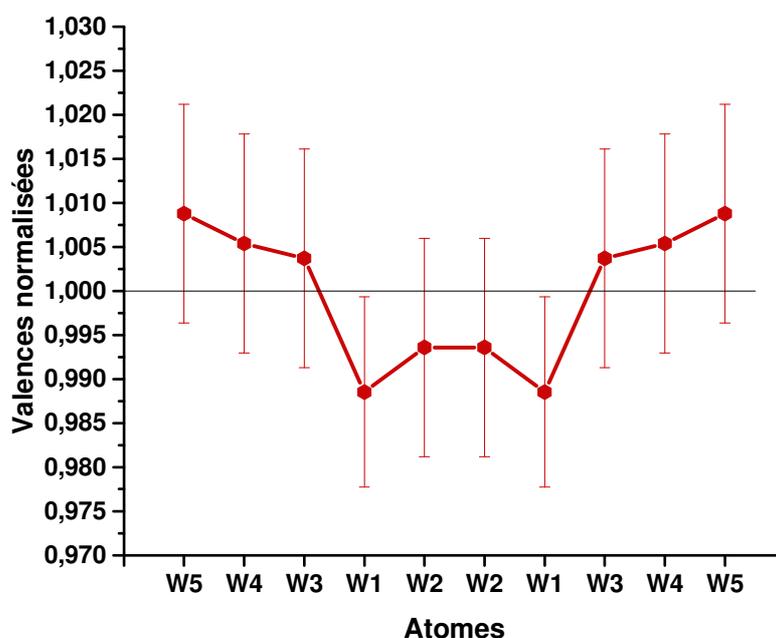


Figure 10 : Représentation de la valeur de la valence normalisée pour chaque atome de tungstène de la chaîne d'octaèdres constituant le matériau.

3.2. Reprise de l'état ①

Quand nous avons commencé à nous intéresser à l'étude des états modulés dans les bronzes, nous avons réalisé des collectes de diffraction sur monocristal en jouant sur différents paramètres de mesure (la distance cristal – détecteurs, l'épaisseur en degré des images de diffraction mesurée ...). Et très vite il nous est apparu, que pour ces matériaux qui présentent des tailles de maille importante, des modulations et des macles, l'intégration des données était problématique : si pour les réflexions fondamentales nous arrivions à des facteurs d'accord internes corrects, pour les réflexions satellites ils étaient désastreux !

Au cours d'une expérience de diffraction des rayons X à laquelle nous participions à l'ESRF sur la ligne BM01a, nous avons eu l'opportunité de réaliser une collecte monocristal à température ambiante : une heure de faisceau en fin d'expérience ! Nous en avons profité pour faire une mesure d'un MPTBp dans un état modulé afin de constater d'où venaient nos problèmes d'intégration ... le $m=10$ était un bon candidat test !

Le cristal de $m=10$ que nous avons à notre disposition avait déjà fait l'objet de mesures à température ambiante au laboratoire (figure 11 a). La figure 11 c) révèle la qualité des données obtenues sur synchrotron : les réflexions sont fines et nous observons des satellites jusqu'à un ordre élevé. L'intégration des données à l'aide du logiciel CrysAlisPro [Agilent2014] conduit à un Rint de 5% sur les satellites. Ce test a bien démontré pour la mesure de nos cristaux les limitations de notre instrument de laboratoire.

L'indexation des réflexions enregistrées a pu être faite à l'aide de la maille monoclinique de paramètres : $a=5,3073(2)\text{Å}$, $b=6,5504(9)\text{Å}$, $c=35,8559(9)\text{Å}$ et $\gamma=90,443(7)\text{Å}$ et du vecteur de modulation $\mathbf{q}_1=3/7\mathbf{a}^*$. Une macle par mériédrie pseudo réticulaire a été identifiée ; elle sera considérée lors de l'affinement. Ayant récupéré plus de 23000 réflexions indépendantes avec $I \geq 3\sigma(I)$ nous avons décidé de réaliser un affinement structural afin d'obtenir des informations sur les modulations affectant les atomes d'oxygène et de phosphore ; ces déplacements n'avaient pu être considéré par Roussel *et al* en raison d'un jeu de données trop limité.

Tout d'abord, la structure moyenne a été déterminée à l'aide des 5320 réflexions principales intégrées dont l'intensité est supérieure à 3σ . Celle-ci a été résolue dans le groupe d'espace monoclinique $P2_1$, sous-groupe de $P2_12_12_1$ le groupe d'espace de l'état fondamental. La structure moyenne peut être décrite à partir de 10 tungstènes, 2 phosphores et 34 oxygènes indépendants. Une fois celle-ci affinée, nous avons pu traiter la structure modulée à l'aide d'un formalisme des super espaces à (3+1)D avec le groupe de super espace $P2_1(\sigma_1\sigma_2)0$ en incorporant les réflexions satellites enregistrées à l'affinement. Notons que 9270 réflexions satellites du premier ordre et 8832 du second ordre avec $I > 3\sigma$ ont été collectées, ce qui représente une grande source d'informations pour l'affinement des modulations.

Des déplacements atomiques modélisés par un développement en série de Fourier jusqu'à l'ordre 1 (voir chapitre II « Méthodes expérimentales ») sont d'abord introduits pour les atomes de tungstène ; leur affinement conduit à un abaissement très significatif du facteur d'accord sur les réflexions satellites de 1^{er} ordre. Deux autres harmoniques sont alors appliquées aux tungstènes. Trois ondes de modulations ont également été introduites par la suite pour modéliser les déplacements atomiques de l'ensemble des atomes. Les ADP des atomes de tungstène ont également été modulées ; les modifications de position et d'environnement des tungstènes étant importantes la modulation des ADP pour ces atomes peut se justifier ; du reste cette modulation est très significative si l'on considère les facteurs d'accord sur les satellites (chute d'environ 5%).

Au terme de l'affinement nous avons éliminé tous les déplacements atomiques non significatifs, *i.e.* avec une incertitude inférieure à 3σ .

L'affinement structural conduit alors à un facteur d'accord sur les réflexions principales de 5,77%, de 5,26% sur les réflexions satellites du premier ordre et de 6,64% sur les réflexions satellites du second ordre, menant à un facteur d'accord global de 5,78%. Ce facteur d'accord est particulièrement satisfaisant compte tenu du fait que la structure soit modulée, maclée et présente un paramètre de maille de valeur élevée. La modulation étant commensurable, nous avons finalisé notre affinement en considérant la section $t=0$ pour laquelle la symétrie de la grande maille ($7a_n, b_n, c_n$) est triclinique avec le groupe d'espace monoclinique $P112_1$.

Les paramètres atomiques finaux des atomes de tungstène, de phosphore et d'oxygène sont donnés tableau 13 en annexe.

Nous allons à présent passer à la description de la structure modulée.

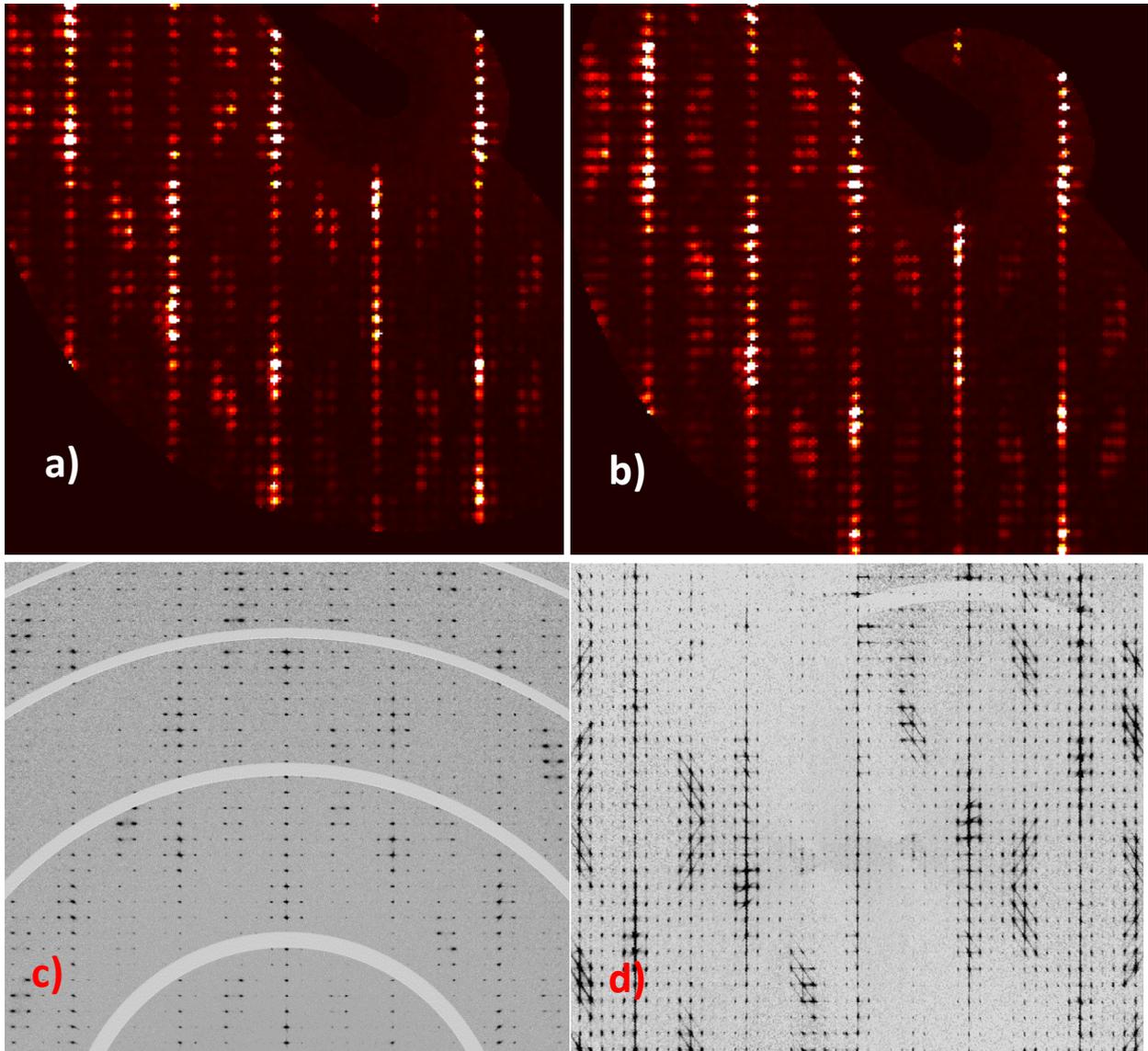


Figure 11 : Plans de diffraction $(h0\ell)^*$ reconstitués à partir d'images expérimentales mesurées au laboratoire CRISMAT avec un diffractomètre équipé d'un détecteur CCD APEXII **(a)** à température ambiante et **(b)** à 100K), à l'ESRF sur la ligne BM01a avec détecteur Pilatus 2M **(c)** à température ambiante) et toujours à l'ESRF sur la ligne ID23 avec un détecteur Pilatus 6M **(d)** à 100K.

Caractéristiques de cristal	
Formule empirique	$P_4W_{20}O_{68}$
Masse molaire [g/mol]	4888,8
Système cristallin	Monoclinique
Super groupe d'espace	$P2_1(\sigma_1 \sigma_2 0)0$
a, b, c [Å]	5,3073(2) 6,5504(9) 35,8559(9)
α, β, γ [°]	90,001(6) 90,019(3) 90,443(7)
Vecteurs de modulation	3/7 0 0
V [Å ³]	1246,49(18)
Z	1
Densité calculée [g/cm ³]	6,5107
Coefficient d'absorption μ [mm ⁻¹]	44,078
Conditions d'enregistrement	
Diffractomètre	Ligne BM01, ESRF
Température [K]	293K
Radiation [Å]	0,69189Å
Distance cristal-détecteur (mm)	225,65
Mode d'enregistrement	Phi scans
Domaine angulaire 2θ [°]	50,44°
Indices limitants	-5 ≤ h ≤ 5 -8 ≤ k ≤ 8 -45 ≤ l ≤ 45
Réflexions observées	23422
Réflexions principales avec $I > 3\sigma$	5320
Réflexions satellites avec $I > 3\sigma$	1 ^{er} ordre : 9270, 2 ^{ème} ordre : 8832
Rint (avant /après correction d'absorption)	4,97%
Correction d'absorption	Multi-scan absorption correction ABSPACK
Résolution et affinement	
Logiciel	Jana
Méthode de résolution	Charge flipping
Paramètre de déplacement atomique	anisotrope
Nombre de paramètres affinés	643
Facteur d'accord global	5,78%
Facteur d'accord sur les réflexions principales	5,77%
Facteurs d'accord sur les réflexions satellites	Ordre 1 : 5,26%, ordre2 : 6,64%
Schéma de pondération	Poisson
GoF	2,18
Ratio des éléments de la macle	0,2278

Tableau 2 : Tableau regroupant les caractéristiques du cristal étudié, les conditions d'enregistrement des images utilisées pour la résolution structurale et les résultats de l'affinement

3.2.1. Déformations des octaèdres WO_6 :

Nous pouvons avoir une idée de la déformation des octaèdres constituant la chaîne permettant de décrire la structure du $m=10$ à l'état ① en examinant les distances W-O ainsi que les torsions présentées par les plans « carrés » de chacun des octaèdres.

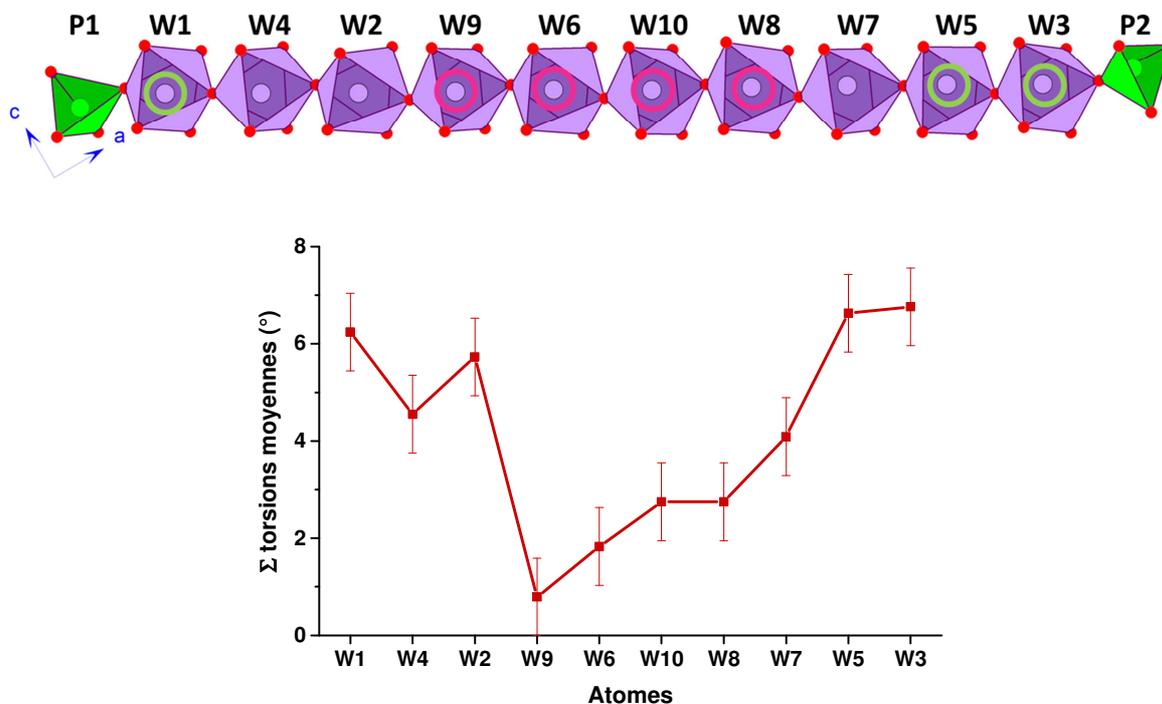


Figure 12 : Représentation de la somme des torsions de chaque plan « carré », constitué de quatre atomes d'oxygène, de chaque octaèdre. La position des octaèdres les moins distordus est marquée par un anneau rose et celle des octaèdres les plus distordus d'un anneau vert.

La fonction « graph t » de Jana2006 [Petricek2014] permet de visualiser la torsion de chaque plan « carré » des octaèdres en fonction de la valeur t. Le plan le plus déformé appartient à l'octaèdre entourant l'atome W1 et présente une valeur de torsion oscillant autour de la valeur moyenne $4,02^\circ$ avec une amplitude de $2,265^\circ$. Deux autres plans de quatre atomes d'oxygène subissent des torsions importantes, pouvant atteindre $6,76^\circ$ et $6,07^\circ$. Ces plans sont respectivement associés aux octaèdres formés autour de W3 et W5. La figure 12 représente la somme de la torsion moyenne de chaque plan « carré » pour chaque octaèdre. La chaîne constituant la structure du $m=10$ à l'état ① est également représentée sur cette figure, les octaèdres les moins déformés y sont repérés par des anneaux roses et les moins déformés par des anneaux verts. Nous pouvons constater que les octaèdres associés aux atomes W1, W3 et W5 se situent en bord de chaîne. Les octaèdres au centre de la chaîne sont, quant à eux, très peu déformés, en moyenne deux à trois fois moins déformés que ceux en bords de couche. On pourrait alors penser qu'il y a une localisation de l'ODC au centre de la dalle de $(WO_3)_m$.

Intéressons-nous maintenant aux distances W-O de chacun des octaèdres de la structure, répertoriées dans le tableau 14 en annexe. Ces distances ont été calculées dans la super-maille (7a, b, c). Globalement, toutes les distances W-O changent de manière importante d'une maille à l'autre, avec des variations dans la super-maille pouvant aller jusqu'à 0,526(1)Å (distance W2-O30). Cependant, si on regarde les distances moyennes W-O pour chaque octaèdre, on peut se rendre compte que W6 et W10, atomes centraux de la chaîne, présentent l'étalement de la valeur de ces distances le moins important contrairement aux atomes de W1 et W3, atomes en bords de couche. L'analyse des distances W-O est donc en accord avec les calculs de torsions, montrant que les octaèdres en bord de couche sont plus déformés que ceux au centre de la couche.

3.2.2. Déplacements atomiques :

De fortes modulations des positions atomiques sont associées à l'état ①. Le calcul des déplacements des atomes par rapport à leur position moyenne ont été calculés pour chaque atome. Ils peuvent atteindre jusqu'à 0,289(1)Å pour les atomes de tungstène ce qui n'est pas une surprise : Roussel *et al* [Roussel2000a] l'avaient déjà constaté. Ce que montre notre affinement c'est que les autres types d'atomes présentent également de forts déplacements : 0,107(1)Å pour les atomes de phosphore et 0,199(1)Å pour les atomes d'oxygène. Ces déplacements sont élevés et reflètent une modulation structurale de forte amplitude.

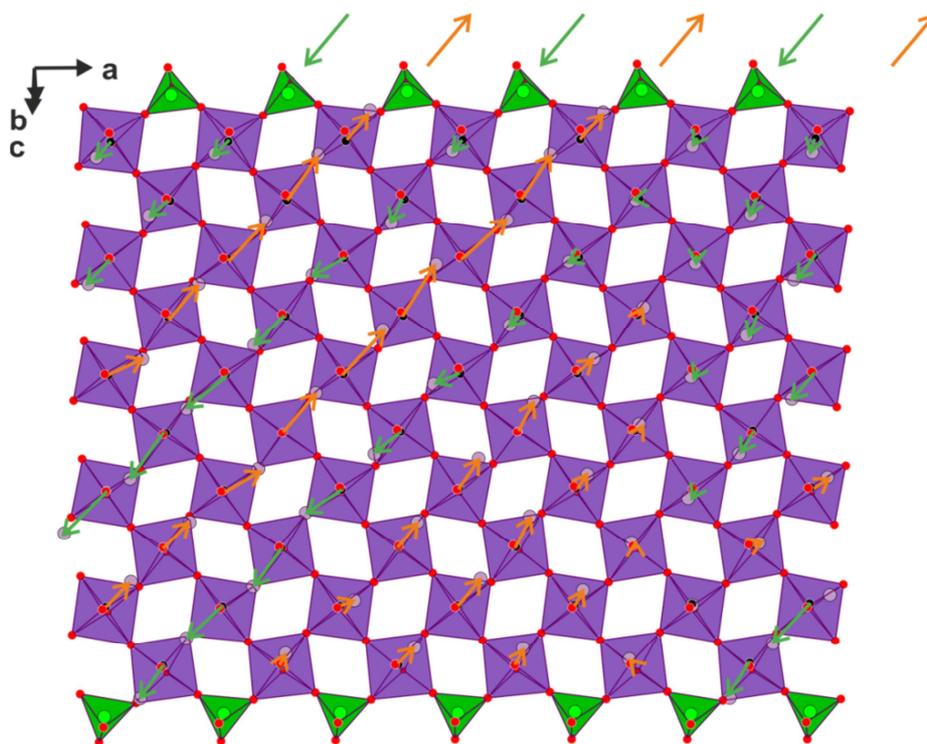


Figure 13 : Représentation des déplacements des atomes de tungstène le long de **a**, multipliés par dix pour plus de visibilité. L'orientation majoritaire présentée pour chaque chaîne est reportée en haut de la figure. Une mise en ordre de type anti-ferroélectrique (AFE) est alors observée.

Les déplacements de tous les atomes de tungstène de la super-maille (7a, b, c) sont représentés sur les figures 13 et 14, multipliés par 10 pour plus de lisibilité. Des déplacements collectifs peuvent être assez rapidement identifiés pour les atomes de tungstène appartenant à une même chaîne. La direction prépondérante de chaque chaîne a été indiquée au bout de chacune d'entre elles à l'aide de flèches vertes (FV) et oranges (FO) sur les figures 13 et 14. On peut alors constater que ces directions sont opposées d'une chaîne à l'autre : on retrouve bien ici le déplacement de type anti-ferroélectrique observé par Roussel *et al* [Roussel2000a] qui, contrairement au cas du $m=8$, est ici un ordre avec une séquence FV / FO / FV / FO parfaite. Ce comportement a lieu le long de l'axe **a** peu importe le point de vue utilisé (figures 13 et 14).

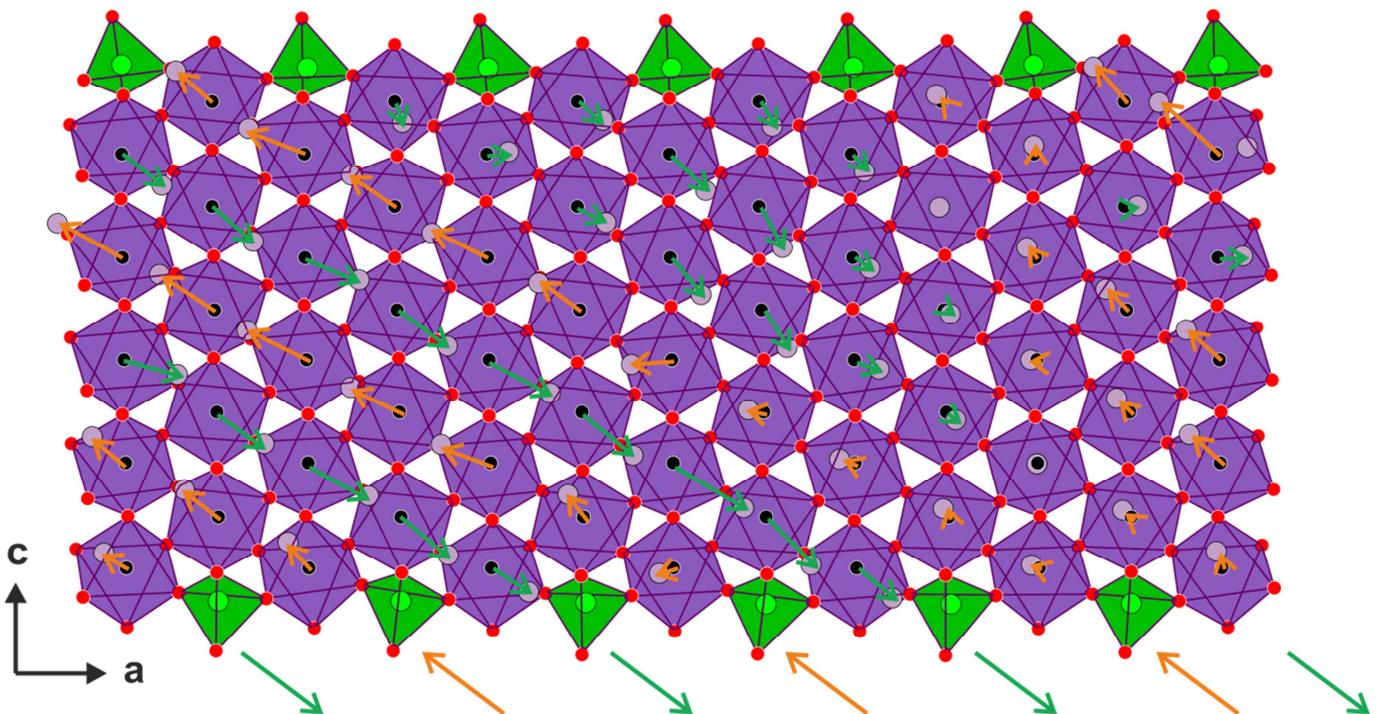


Figure 14 : Représentation des déplacements des atomes de tungstène le long de **a**, vus suivant l'axe **b**, multipliés par dix pour plus de visibilité. L'orientation majoritaire présentée pour chaque chaîne est reportée en bas de la figure. Une mise en ordre de type anti-ferroélectrique (AFE) est alors observée.

Deux chaînes voisines de la figure 14 ont été sélectionnées. Ces deux chaînes sont retrouvées dans la figure 15 où l'on peut voir une coupe de l'empilement des couches WO_3 le long de **b**. Cette coupe est constituée de deux plans d'octaèdres, un vers l'avant et un vers l'arrière. Cette représentation permet de mettre en évidence que les déplacements des atomes de tungstène, le long de l'axe **b**, se font dans une unique orientation à l'intérieur de chaque strate. Cette structure présente donc des déplacements de type AFE le long de l'axe **a** et de type FE suivant l'axe **b**.

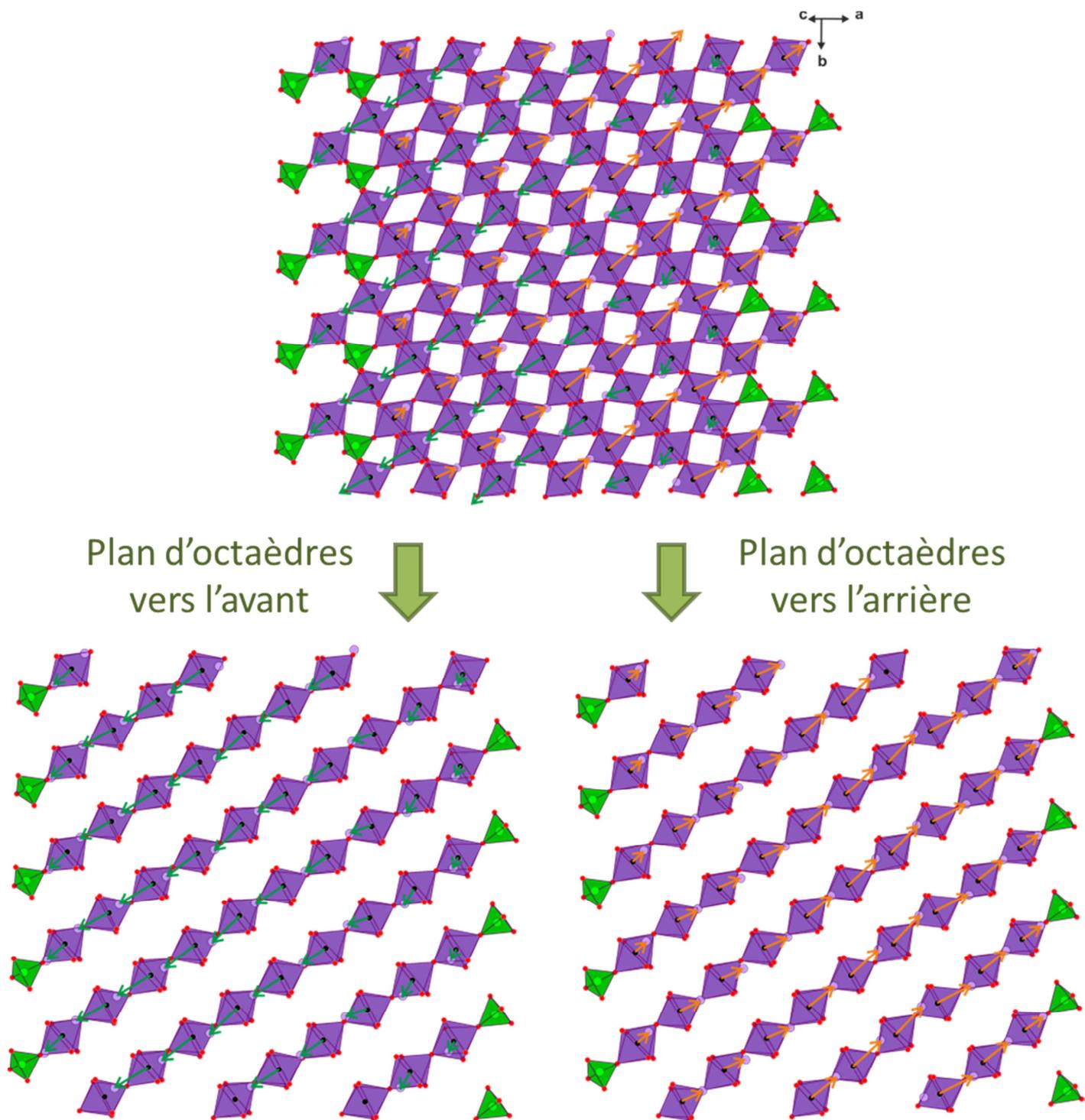


Figure 15 : Représentation des déplacements des atomes de tungstène suivant b . L'orientation majoritaire des déplacements des atomes de tungstène dans chaque chaîne est indiquée par une flèche. La couche présentée en haut est constituée de deux strates, une vers l'avant et une vers l'arrière. L'analyse des déplacements pour chacune des strates révèle une mise en ordre de type ferroélectrique (FE) suivant b .

3.2.3. Distances W-W :

Lors de nos études des termes $m=6$ et $m=8$, l'analyse des distances W – W est apparue très importante dans la mise en évidence de formation d'amas de tungstène, empreinte d'une potentielle onde de densité de charges. Nous avons donc décidé de réaliser le même type d'exploration pour l'état ① du $m=10$.

Toutes les distances W_i-W_j de la super-maille (**7a, b, c**) ont été calculées puis répertoriées dans le tableau 15 en annexe. La distance moyenne W-W au sein du matériau a alors pu être déterminée, celle-ci est égale à $3,764(1)\text{\AA}$. L'évolution en fonction de t , c'est-à-dire en fonction de leur position dans le matériau, a été calculée pour chaque distance avec le sous-programme « graph t » du logiciel Jana2006 [Petricek2014]. La figure 16 permet de repérer les différents atomes de tungstène indépendants dans de cristal. Trois exemples vous sont présentées figures 17, 18 et 19, correspondant respectivement aux distances impliquant W_3 , W_9 et W_{10} . La nomenclature des atomes W_j est constituée du nom de l'atome, et si nécessaire de l'opération de symétrie s et de la translation t (x,y,z) à effectuer afin de retrouver sa position par rapport à W_i . Ici, s_2 correspond à l'opération de symétrie $(-x_1 ; -x_2 ; x_3+1/2 ; -x_4)$.

Avant toute analyse, la commensurabilité de la modulation nous impose la détermination des valeurs de t correspondant à l'espace physique. Toutes les sections t correspondant à l'espace physique sont alors données par $t=n/7$, avec n un entier.

Certaines distances présentent des variations faibles en fonction de t , comme W_9-W_6 et $W_9-W_{10}\#s_2t_0, 1,-1$ (figure 18) et $W_{10}-W_7$ et $W_{10}-W_9\#s_2t_0, 1, 0$ (figure 19). Mais plusieurs distances changent de manière plus forte tout au long du matériau, comme W_3-W_5 (figure 17), W_9-W_2 et $W_9-W_6\#t_1, 0, 0$ (figure 18) et enfin $W_{10}-W_8$ et $W_{10}-W_6\#s_2$ (figure 19). Ces dernières correspondent majoritairement à des dilatations par rapport à la distance moyenne. Toutefois, pour quelques valeurs de t une contraction supérieure à 1% peut être observée. Toutes les distances en contraction supérieure à 1% sont représentées par des bâtonnets roses sur la figure 16, permettant de visualiser leur position relative au sein de la couche de WO_3 .

Notre but est de savoir si des amas de tungstène se forment au sein de la super-maille, pour cela nous devons repérer, pour chaque atome de tungstène W_i , s'il existe des sections t pour lesquelles il y a une contraction simultanée, de plus de 1%, de distances W_i-W_j associées à cet atome. Intéressons-nous à la figure 17 représentant les distances W_3-W_j . Pour chaque section $t=n/7$, les distances en contraction de plus d'1% par rapport à la distance moyenne sont mises en évidence par un cercle rouge. Nous pouvons ainsi constater ici qu'il n'existe aucune section t pour laquelle plusieurs distances W_3-W_j sont en contraction simultanée, l'atome W_3 ne participe donc pas à la formation d'amas de tungstène dans le matériau. Cependant, aux sections $t=1/7$ et $2/7$, la distance W_3-W_5 est en contraction, révélant la formation d'un dimère en bord de couche, constitué des atomes W_3 et W_5 (voir figure 16). Il existe également une section $t=4/7$ où un rapprochement entre le W_3 et le $W_7\#t_0, 1, 0$ est observé.

Regardons maintenant les figures 18 et 19, où les distances $W9-W_j$ et $W10-W_j$, respectivement, sont représentées en fonction de la valeur de t . Nous pouvons tout de suite constater l'implication des atomes $W9$ et $W10$ dans de nombreux amas. En effet, un regroupement de trois atomes de tungstène minimum est observé pour six des sept sections t réelles. Ainsi, l'atome de $W9$ forme un amas avec $W6$ et $W2\#t1,0,0$ à $t=0, 2/7, 4/7$ et $6/7$, avec $W2\#t1,0,0$ et $W6\#t1,0,0$ à $t=2/7$ et enfin, avec $W10\#s2t0,1,-1$, $W6\#t1,0,0$ et $W2\#t1,0,0$ à $t=5/7$. A $t=3/7$, seule une distance est en contraction supérieure à 1%, les atomes de $W9$ et $W2\#t1,0,0$ forment alors un dimère dans la maille correspondant à cette section t . Pour l'atome $W10$, nous pouvons voir figure 19 qu'un amas, formé de $W10$, $W8\#t1,0,0$ et $W6\#s2t-1,0,0$, existe pour les sections $t=0, 2/7, 3/7, 4/7$ et $5/7$ et que le matériau présente un amas plus important pour $t=6/7$, constitué des atomes $W10$, $W8\#t1,0,0$, $W8$ et $W6\#s2$. A $t=1/7$, seule la distance $W10-W8\#t1,0,0$ est en contraction supérieure à 1%, montrant la présence d'un dimère dans la zone du cristal correspondant à cette section. Ces rapprochements atomiques sont représentés par des bâtonnets roses sur la figure 16. Cette figure permet de montrer la forte implication des atomes de tungstène centraux dans la formation d'amas au sein du cristal.

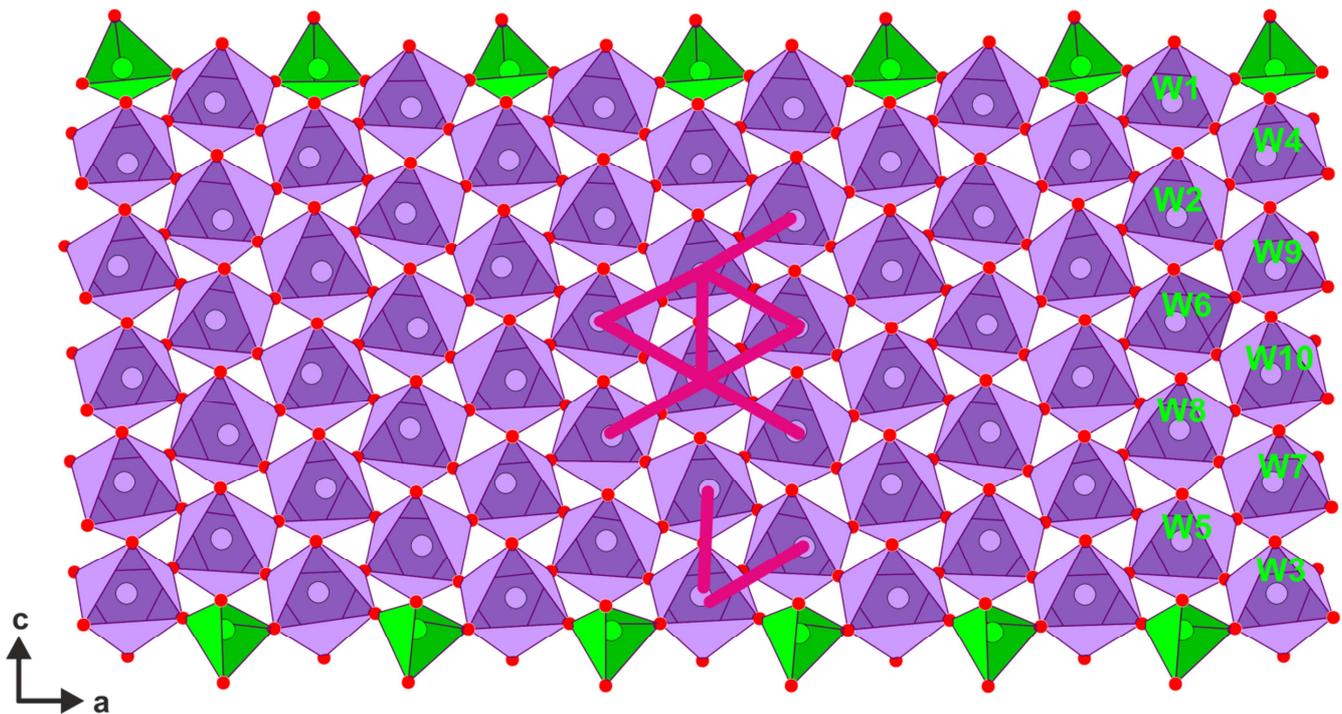


Figure 16 : Représentation de la couche constituant la structure de l'état ① du MPTBp $m=10$ vue suivant b . Les distances W_i-W_j impliquées dans les regroupements de tungstènes mis en évidence sur les figures 17, 18 et 19 sont représentées par un bâtonnet rose permettant la visualisation de la position au sein de la couche des amas de tungstènes observés pour certaines valeurs de t .

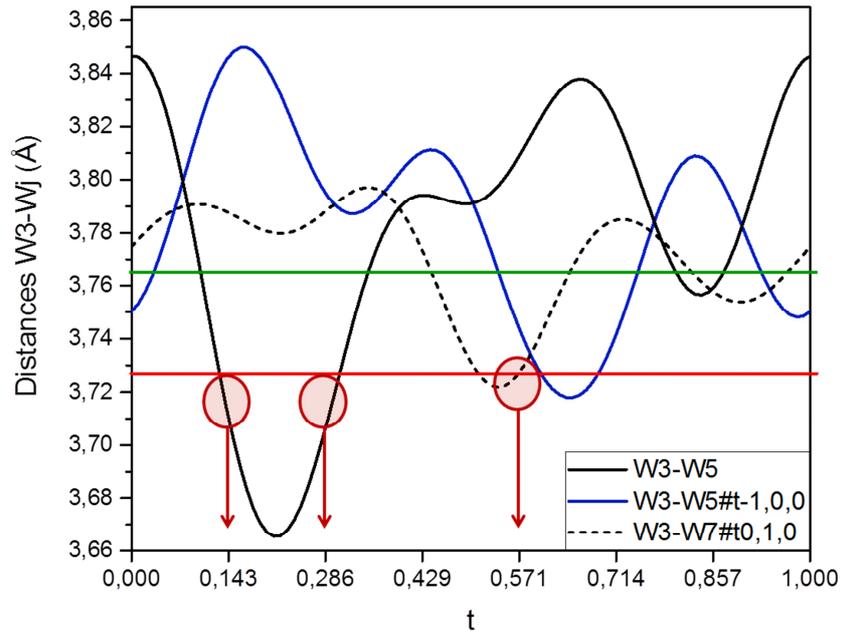


Figure 17 : Variations des distances $W3-W_j$, en Å, en fonction de t . La valeur moyenne des distances W_i-W_j calculée sur tout le matériau est représentée par un trait vert. La distance correspondant à une contraction de 1% par rapport à la valeur moyenne globale est représentée par un trait rouge. Les ellipses roses révèlent les contractions observées dans les sections physiques du cristal.

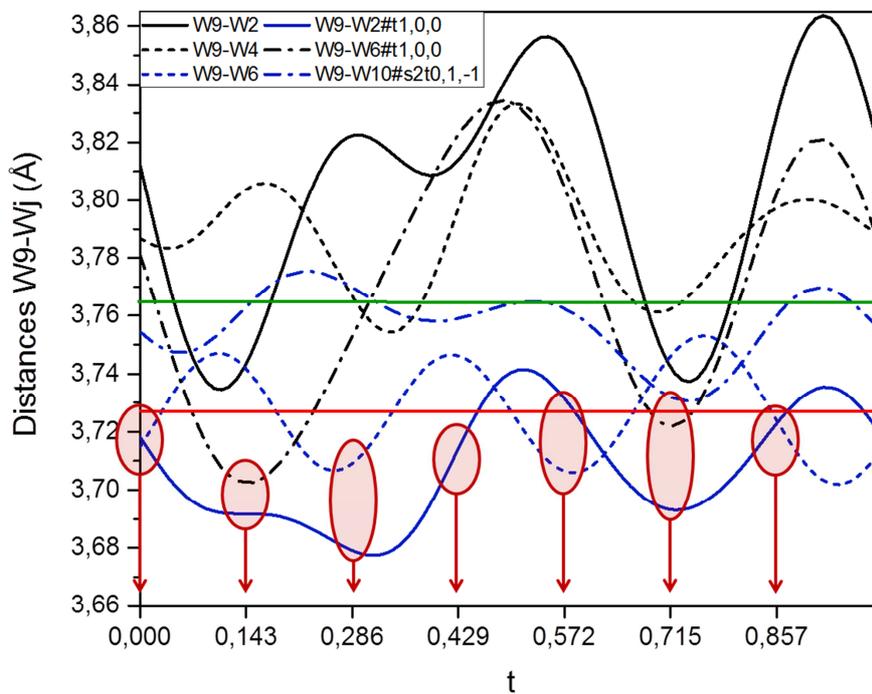


Figure 18 : Variations des distances $W9-W_j$, en Å, en fonction de t . Même légende que la figure 17.

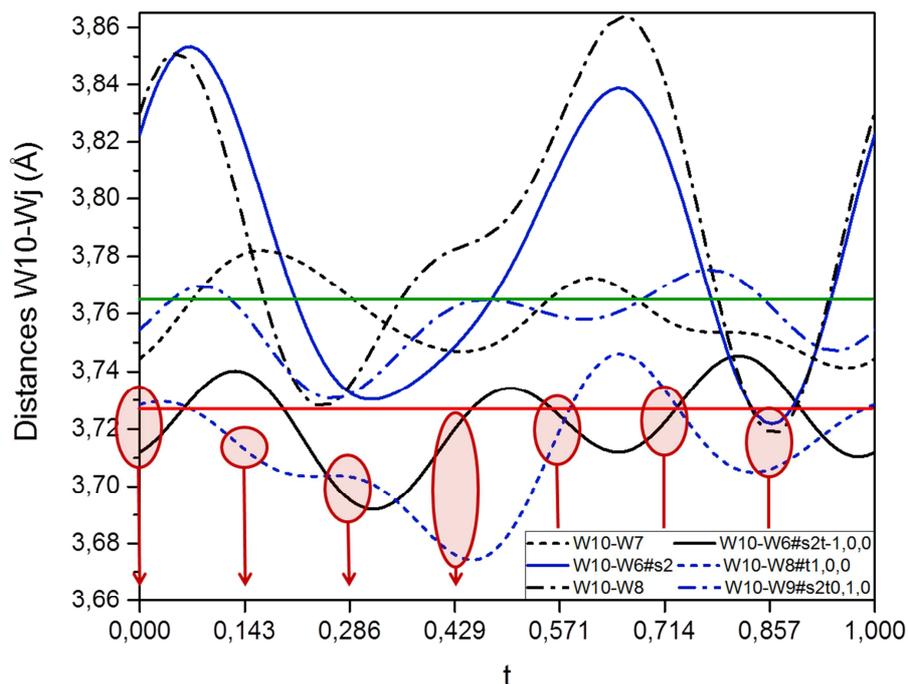


Figure 19 : Variations des distances $W10-W_j$, en Å, en fonction de t . Même légende que la figure 17.

La figure 20 représente la valence moyenne de chaque atome, calculée à l'aide du programme « graph t » du logiciel Jana2006, normalisée par la valeur de la valence moyenne globale. Cette courbe montre une valence dont la valeur est très inégale d'un atome à l'autre, avec un minimum localisé au centre de la couche de WO_3 sur les atomes W10 et W8. Une grande partie des porteurs de charges du système serait donc concentrée sur ces deux atomes ce qui est cohérent avec leur position centrale au sein de l'amas de tungstènes et de leur constante implication dans la formation d'amas ou de dimère.

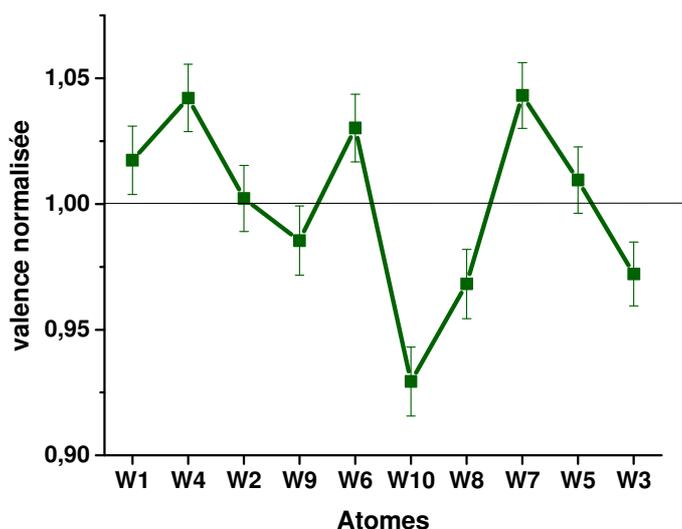


Figure 20 : Représentation de la valeur de la valence normalisée pour chaque atome de tungstène de la chaîne d'octaèdres constituant le matériau.

3.2.4. Conclusion :

Notre étude de l'état ① du $m=10$ vient confirmer les principaux résultats obtenus par Roussel *et al* [Roussel2000a] avec notamment la mise en évidence d'un ordre de type anti ferroélectriques (AFE) très bien établi. En complément, nous prouvons la formation d'amas de tungstène principalement localisés au centre des couches $(PO_2)_2(WO_3)_m$; ces amas déjà observés dans les termes $m=4, 6$ et 8 sont considérés comme résultant d'un état ODC. Ces observations nous amènent à penser que, comme dans le cas du $m=8$ dans l'état ①, nous avons coexistence d'un ordre de type AFE et d'un état ODC.

3.3. Etude structurale de l'Etat ② du $m=10$:

L'état ② observé au-dessous de T_{c2} présente des réflexions satellites reliées aux vecteurs d'onde $q_{21}=1/2a^*$ et $q_{22}=2/5a^*$. Une première collecte a été réalisée au laboratoire à 100K ; un plan $(h0l)^*$ reconstruit est présenté sur la figure 11 b) et révèle des réflexions satellites larges avec superpositions partielles compromettant toute intégration de données. Par l'intermédiaire de D. Flot, scientifique sur la ligne ID23, nous avons réalisé une collecte du même cristal, à 100K, à l'ESRF avec un détecteur Pilatus 6M. Les premiers résultats nous ont parus prometteurs : les images de diffraction sont belles (figure 11 d)) avec réflexions bien séparées et l'affinement de la métriques fonctionne très bien. Nous obtenons la maille suivante :

$a = 5,29578(6)\text{Å}$ $b = 6,53664(8)\text{Å}$ $c = 35,7554(3)\text{Å}$ $\alpha=90,0007(6)^\circ$ $\beta=90,2749(8)^\circ$
 $\gamma=89,995(1)^\circ$ et les vecteurs d'ondes $q_{21}=1/2a^*$ et $q_{22}=2/5a^*$

On s'aperçoit tout de suite que nous sommes dans une métrique monoclinique mais d'axe binaire **b** contre **c** dans l'état ①. Lors du passage état ① → état ② nous sommes donc confrontés à une distorsion monoclinique différente. Comme le suggérait déjà la totale modification des vecteurs de modulation entre les deux états, cette transition semble marquer un régime de compétition comme cela était le cas dans le terme $m=8$.

Lorsque nous avons essayé de réaliser l'intégration des données nous avons vite déchanté. Nous ne sommes jamais parvenus à obtenir des Rint corrects ! La raison de cela ? Cela reste mystérieux ... souvenons-nous toutefois des données collectées par A. Bosak pour préparer l'expérience de diffusion inélastique du terme $m=8$...

N'ayant pas réussi à obtenir du temps d'expérience sur des lignes de lumière synchrotron avant la fin de ma rédaction (une expérience est prévue à l'ESRF mi-octobre), ni même pu mesurer de cristal sur un diffractomètre de dernière génération comme dans le cas du $m=8$, j'ai dû me rabattre sur notre bon vieux diffractomètre. J'ai trié de nombreux cristaux de $m=10$ modulés à température ambiante et j'ai sélectionné de petits cristaux (de l'ordre de 50 μm pour la plus grande

dimension). J'ai finalement choisi un cristal présentant des réflexions satellites pas trop larges. Une acquisition a alors été réalisée à 150K en éloignant le détecteur à 80mm du cristal. La collecte a été faite de façon à avoir la meilleure redondance possible en symétrie triclinique dans le but d'obtenir la meilleure correction d'absorption possible. L'analyse de la position des réflexions nous conduit à une métrique similaire à celle observée sur ID23. Afin de simplifier au maximum notre processus d'indexation nous avons, au regard de la différence d'intensité entre les satellites associées à $q_1=1/2a^*$ et $q_2=2/5a^*$, défini la maille suivante pour l'indexation : $a_n=10,599(6)\text{Å}$, $b_n=6,5313(8)\text{Å}$, $c_n=35,778(4)\text{Å}$ et $\beta=89,909(5)^\circ$ ainsi que le vecteur de modulation $q_2=1/5a^*$. Notons que la déviation de l'angle β par rapport à 90° est inférieure à celle obtenue grâce aux données d'ID23. Ce problème est dû à la présence d'une macle par mériédrie pseudo réticulaire (loi de macle : axe 2 parallèle à c) qui vient perturber notre affinement de maille ; sur ID23 la résolution instrumentale nous permettait d'obtenir la métrique correcte.

L'intégration des données a été faite grâce à la suite de logiciels ApexII de Bruker. Les images ayant été acquises au laboratoire, la proximité des réflexions sur les images mène à un « pas si mauvais », après correction d'absorption, de R_{int} de 6,9% ; nous n'avons pas tenu compte de la macle dans cette correction.

La structure moyenne a alors été déterminée, à l'aide des 9203 réflexions principales dont l'intensité est supérieure à 3σ , dans le groupe d'espace monoclinique $P12_11$. La structure moyenne peut être décrite à partir de 20 tungstènes, 4 phosphores et 68 oxygènes indépendants. Une fois celle-ci affinée, nous avons pu traiter la structure modulée à l'aide d'un formalisme des super espaces à (3+1)D avec le groupe de super espace $P12_11(\sigma_10\sigma_3)0$ en incorporant les réflexions satellites enregistrées à l'affinement. Notons que 12978 réflexions satellites du premier ordre et 4510 du second ordre avec $I>3\sigma$ ont été collectées, ce qui représente une grande source d'informations pour l'affinement des modulations.

Des déplacements atomiques modélisés par un développement en série de Fourier jusqu'à l'ordre 1 (voir chapitre II « Méthodes expérimentales ») sont d'abord introduits pour les atomes de tungstène ; leur affinement conduit à un abaissement très significatif du facteur d'accord sur les réflexions satellites de 1^{er} ordre. Une autre harmonique a alors été appliquée aux tungstènes. Une onde de modulation a également été introduite par la suite pour modéliser les déplacements atomiques de l'ensemble des atomes.

Au terme de l'affinement nous avons éliminé tous les déplacements atomiques non significatifs, *i.e.* avec une incertitude inférieure à 3σ .

L'affinement structural conduit alors à un facteur d'accord sur les réflexions principales de 9,67%, de 10,44% sur les réflexions satellites du premier ordre et de 11,78% sur les réflexions satellites du second ordre, menant à un facteur d'accord global de 10,14%.

Cet affinement est loin d'avoir la qualité des autres études présentées dans ce manuscrit ; le facteur d'accord final de l'ordre de 10%, même sur les réflexions fondamentales dénote d'un

problème de qualité de données. Ce travail préliminaire est toutefois suffisamment satisfaisant pour nous donner des informations sur cet état ② et pour révéler des différences par rapport à l'état ①.

Caractéristiques de cristal	
Formule empirique	$P_4W_{20}O_{68}$
Masse molaire [g/mol]	4888,8
Système cristallin	Monoclinique
Super groupe d'espace	$P2_1(\sigma_1 0 \sigma_3)0$
a, b, c [Å]	10,599(6) 6,5313(8) 35,778(4)
α, β, γ [°]	90, 89,909(5) 90
Vecteurs de modulation	1/5 0 0
V [Å ³]	2476,8(15)
Z	1
Densité calculée [g/cm ³]	6,5552
Coefficient d'absorption μ [mm ⁻¹]	46,499
Conditions d'enregistrement	
Diffractomètre	Goniomètre Nonius ; CCD Bruker Apex II
Température [K]	150K
Radiation [Å]	0,71073Å
Distance cristal-détecteur (mm)	78
Mode d'enregistrement	Oméga scans
Domaine angulaire 2θ [°]	65,2°
Indices limitants	-16 ≤ h ≤ 15 -10 ≤ k ≤ 4 -57 ≤ l ≤ 58
Réflexions observées	26691
Réflexions principales avec $I > 3\sigma$	9203
Réflexions satellites avec $I > 3\sigma$	1 ^{er} ordre : 12978, 2 ^{ème} ordre : 4510
Rint (avant /après correction d'absorption)	16,88% / 6,94%
Correction d'absorption	SADABS : méthode multi-scan
Résolution et affinement	
Logiciel	Jana
Méthode de résolution	Charge flipping
Paramètre de déplacement atomique	anisotrope
Nombre de paramètres affinés	1143
Facteur d'accord global	10,14%
Facteur d'accord sur les réflexions principales	9,67%
Facteurs d'accord sur les réflexions satellites	Ordre 1 : 10,44%, ordre2 : 11,78%
Schéma de pondération	Poisson
GoF	1,88
Ratio des éléments de la macle	0,321168

Tableau 3 : Tableau regroupant les caractéristiques du cristal étudié, les conditions d'enregistrement des images utilisées pour la résolution structurale et les résultats de l'affinement.

La modulation étant commensurable, nous avons finalisé notre affinement en considérant la section $t=0$ pour laquelle la symétrie de la grande maille ($5a_n, b_n, c_n$) est triclinique avec le groupe d'espace monoclinique $P12_11$.

Les paramètres atomiques finaux des atomes de tungstène, de phosphore et d'oxygène sont donnés tableau 16 en annexe. Nous allons à présent passer à la description de la structure modulée.

3.3.1. Déformations des octaèdres WO_6 :

Comme pour l'état ① du $m=10$, nous allons étudier, dans cette partie, la déformation des octaèdres. La somme des torsions moyennes de chaque plan « carré » constituant chaque octaèdre a pu être calculée à l'aide du programme « graph t » inclus dans Jana2006. Ces sommes ont été représentées figure 21 pour chacune des deux chaînes constituant la structure de l'état ② du $m=10$, les octaèdres les moins déformés y sont repérés par des anneaux verts et les moins déformés par des anneaux roses. Ces calculs révèlent que deux octaèdres de la structure sont beaucoup plus distordus que tous les autres. Les octaèdres formés autour de W14 et de W10 possèdent, en effet, un plan dont la torsion moyenne est de $5,2^\circ$ et $5,7^\circ$, respectivement, et pouvant atteindre une valeur de 9° et $9,1^\circ$ pour certaines sections t . Ces fortes déformations sont retrouvées sur les graphiques de la figure 21. Sur la première couche, de W19 à W20, le centre de la chaîne semble être constitué d'octaèdres peu déformés. Les octaèdres les plus déformés sont localisés sur les bords de la chaîne, c'est-à-dire sur les trois tungstènes périphériques. Cependant, cette observation n'est pas retrouvée pour la deuxième chaîne, de W12 à W14 ; les octaèdres centraux sont un peu plus déformés que ceux de la première chaîne et les moins déformés sont localisés en deuxième position sur la chaîne, de chaque côté de la chaîne.

L'analyse des distances W-O de tous les octaèdres de la super-maille ($5a, b, c$), répertoriées dans le tableau 17 en annexe, montre que, globalement, toutes varient d'une manière conséquente d'une maille à l'autre. Les plus grosses variations sont attribuées à W4-O6 et W4-O65 avec une fluctuation de $0,442(1)\text{\AA}$. L'examen des valeurs moyennes de ces distances permet de mettre en évidence l'étendue des valeurs de ces distances au sein d'un même octaèdre. Les étalements les plus larges concernent les atomes W5, W4, W9 et W14, atomes qui présentent des valeurs de torsions importantes où voisins d'un octaèdre grandement déformé. Les étalements les plus étroits impliquent les atomes W15 et W2, deux octaèdres dont les torsions sont parmi les plus faibles.

A la vue de ces résultats, nous pouvons conclure que seule une chaîne sur les deux constituant la structure de l'état ② du $m=10$ présente des distorsions fortes sur les octaèdres en bord de chaînes, comme l'état ①.

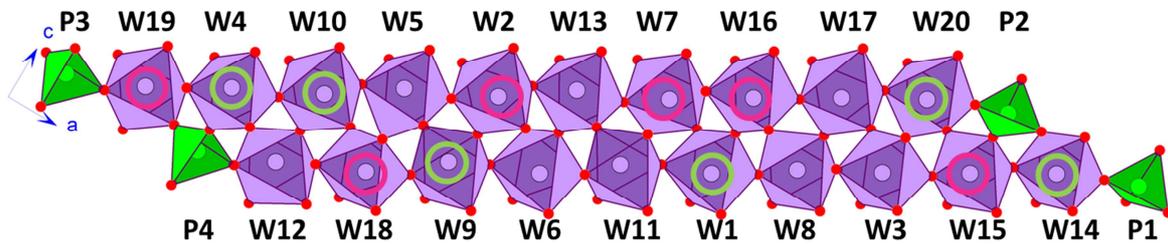
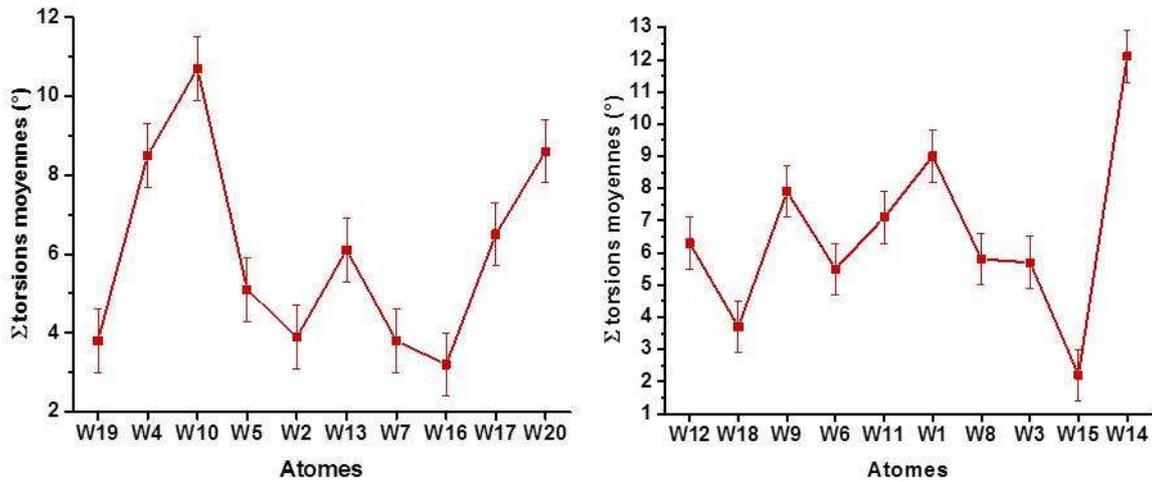


Figure 21: Représentation de la somme des torsions moyennes de chaque plan « carré », constitué de quatre atomes d'oxygène, de chaque octaèdre. La position des octaèdres les moins distordus est marquée par un anneau rose et celle des octaèdres les plus distordus d'un anneau vert.

3.3.2. Déplacements atomiques :

Comme pour l'état ①, de forts déplacements atomiques sont associés à l'état ② du $m=10$. Pour pouvoir nous rendre compte de l'intensité de ces modulations, tous les déplacements des atomes par rapport à leur position moyenne ont été calculés. Les valeurs obtenues dénotent des modulations très importantes présentées par tous les atomes du matériau, avec des déplacements de très grandes amplitudes, pouvant atteindre $0,286(1)\text{\AA}$ pour les atomes de tungstène, $0,197(1)\text{\AA}$ pour les atomes de phosphore et $0,282(1)\text{\AA}$ pour les atomes d'oxygène. Les déplacements de tous les atomes de tungstène de la super-maille ($5a$, b , c) sont représentés sur les figures 22 et 23, multipliés par 10 pour plus de lisibilité.

Comme précédemment, des déplacements collectifs peuvent être assez rapidement identifiés pour les atomes de tungstène appartenant à une même chaîne. La direction prépondérante de chaque chaîne a été indiquée au bout de chacune d'entre elles à l'aide de flèches vertes (FV) et oranges (FO) sur les figures 22 et 23. On retrouve alors figure 22 le même type d'ordre de ces déplacements que celui observé pour l'état ② du $m=8$, avec une séquence complexe FV / FO / FV / FV / FO / FV / FO / FO, bien établie, des directions préférentielles le long de a . Une deuxième vue de la couche, suivant l'axe b , est représentée figure 23. Sur cette figure, nous pouvons constater que les

directions des déplacements sont identiques pour les tungstènes d'une même chaîne. L'alternance complexe de ces déplacements d'une chaîne voisine à une autre est également retrouvée. La forte déformation des octaèdres mise en évidence précédemment est clairement visible sur cette vue.

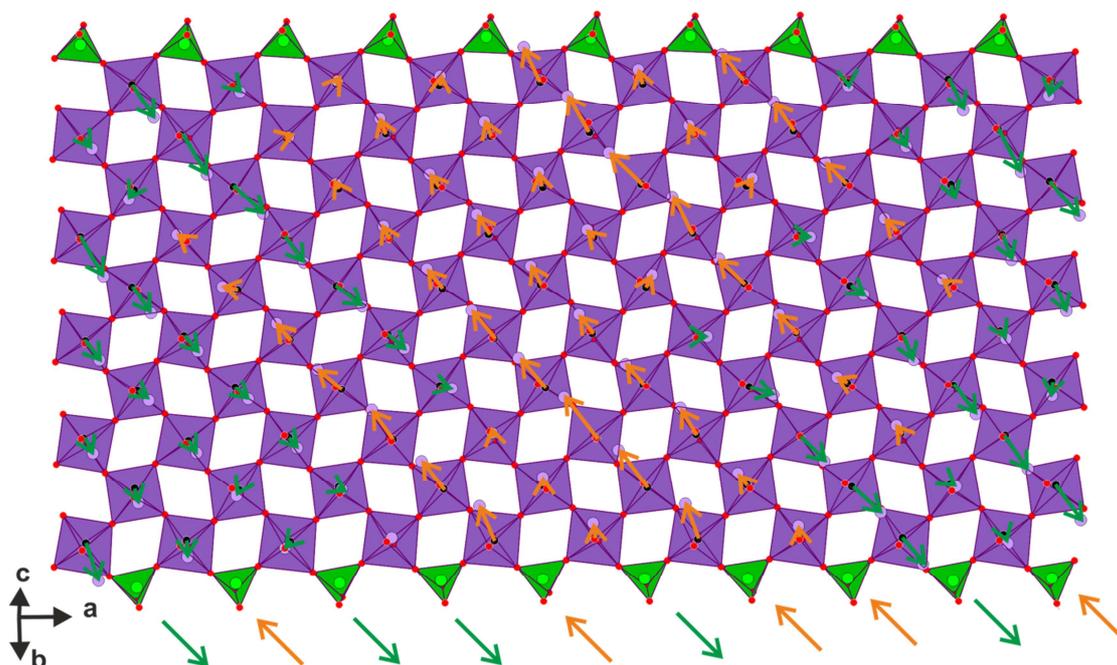


Figure 22 : Représentation des déplacements des atomes de tungstène le long de **a**, multipliés par dix pour plus de visibilité. L'orientation majoritaire présentée pour chaque chaîne est reportée en bas de la figure. Une alternance ordonnée complexe des directions de celles-ci est alors observée.

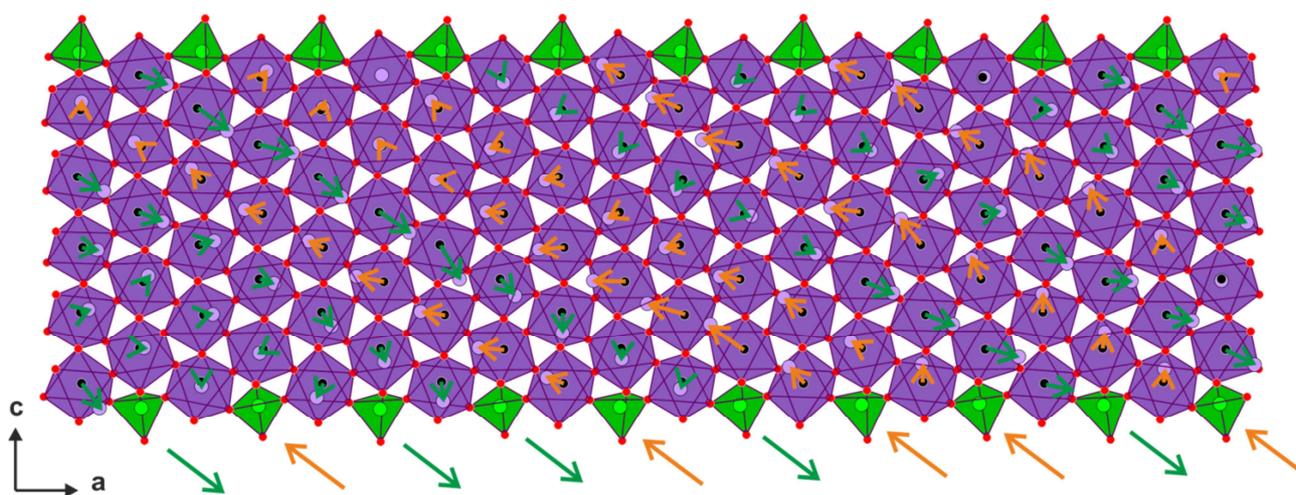


Figure 23 : Représentation des déplacements des atomes de tungstène le long de **a**, vus suivant l'axe **b**, multipliés par dix pour plus de visibilité. L'orientation majoritaire présentée pour chaque chaîne est reportée en bas de la figure. Une alternance ordonnée complexe des directions de celles-ci est alors observée.

Nous n'avons pas, comme dans l'état ①, un ordre de type anti-ferroélectrique parfait des déplacements collectif des atomes de tungstène de chaîne en chaîne, FV / FO / FV / FO mais un ordre type anti-ferroélectrique complexe pour l'état ② du $P_4W_{20}O_{68}$: ce nouvel ordre sera appelé « AFE 2 ».

3.3.3. Distances W-W :

Comme précédemment, toutes les distances W_i-W_j de la super-maille (5a, b, c) ont été calculées et répertoriées dans le tableau 18 en annexe. La valeur moyenne de ces distances est de 3,757(1)Å. L'étude de l'évolution des distances W_i-W_j en de t a été faite afin d'avoir une idée des phénomènes structuraux caractérisant l'état ② ; sur la figure 24 la position des 20 atomes de tungstènes indépendants est reportées. Les variations des distances W_i-W_j en fonction de la section t, pour $W_i = W_{13}, W_1, W_9, W_{19}$ et W_{12} vous sont présentées sur les figures 25, 26, 27, 28 et 29. La nomenclature des atomes W_j est constituée du nom de l'atome, et si nécessaire de la translation t (x,y,z) à effectuer afin de retrouver sa position par rapport à W_i . Comme la modulation présentée par le système est commensurable, nous devons d'abord déterminer les valeurs de t correspondant à l'espace réel. Toutes les sections t de valeur égale à $n/5$, avec n un entier, représentent la structure réelle du matériau.

Les amas de tungstène sont caractérisés par une contraction simultanée de plusieurs distances W_i-W_j , traduisant un rapprochement de plusieurs atomes de tungstène. Nous devons repérer, pour chaque atome de tungstène W_i , s'il existe des sections t pour lesquelles il y a une contraction simultanée de distances W_i-W_j associées à cet atome. Sur la figure 25 sont représentées toutes les distances W_i-W_j impliquant l'atome W_{12} . Nous pouvons voir que toutes ces distances oscillent autour d'une valeur moyenne supérieure ou égale à la valeur moyenne W_i-W_j globale. Il n'existe donc pas d'amas de tungstène incluant l'atome W_{12} , situé en bord de couche. Cependant, sur ce même bord, l'atome W_{19} présente, quant à lui, un fort rapprochement avec l'atome de W_{18} , comme présenté figure 26. Ce rapprochement est représenté par un bâtonnet rose sur la figure 24. Celui-ci a lieu pour les sections $t = 1/5, 2/5$ et $3/5$. Si on observe maintenant les atomes au centre de la couche de WO_3 , par exemple W_2 et W_{13} (figures 27 et 28), nous pouvons constater que pour chaque section t réelle, ces atomes sont impliqués dans la formation d'un amas. L'atome de W_{13} est systématiquement au cœur d'un amas de tungstène. Les plus importants apparaissent pour $t = 3/5$ et $t = 4/5$, constitués de cinq atomes de tungstène (voir figure 27). L'atome W_2 participe, lui, à la formation d'amas de tungstènes à $t = 2/5, 3/5$ et $4/5$. A $t = 0$, en regardant uniquement la figure 28, on pourrait croire qu'il ne se forme qu'un dimère W_2-W_5 , mais lorsqu'on étudie le graphe de distances calculé dans Jana2006 pour W_5 , il apparaît que le W_2 contribue à la formation d'un amas formé autour de W_5 . Le W_2 est alors, à $t = 0$, à la frontière de l'amas. Il en est de même pour $t = 1/5$ avec W_{13} . En regardant la figure 27, lorsque la distance se rapproche d'une contraction de 1% à un t ayant une signification physique, il existe toujours une autre distance $W_{13}-W_j$ en contraction simultanée. Ceci prouve que le W_2 participe, pour chaque section $t = n/5$, à la formation d'un cluster de tungstènes. Et enfin, l'observation des distances $W_{10}-W_j$, présentées figure 29, nous montre qu'à $t = 0, 1/5$ et $2/5$, le W_{10} est impliqué dans un amas de tungstène alors qu'à $t = 3/5$ et $4/5$, seul un rapprochement avec W_6 est repéré. L'étude des distances concernant W_6 nous indique alors que pour ces sections, seul un dimère est formé. Nous pouvons alors dire que l'atome de W_{10} est à la limite du cluster central, participant à ce cluster sur $3/5$ du matériau et en étant exclu sur $2/5$.

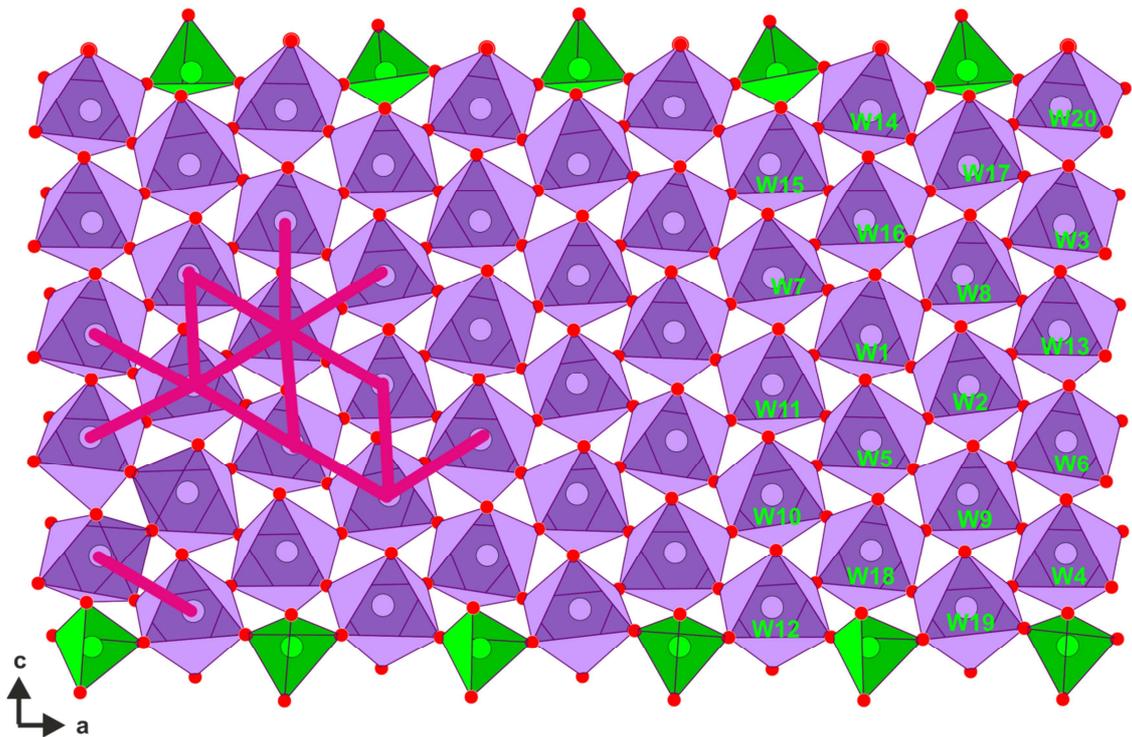


Figure 24 : Représentation de la couche constituant la structure de l'état \odot du MPTBp $m=10$ vue suivant **b**. Les distances W_i-W_j impliquées dans les regroupements de tungstènes mis en évidence sur les figures 25, 26, 27, 28 et 29 sont représentées par un bâtonnet rose permettant la visualisation de la position au sein de la couche des amas de tungstènes observés pour certaines sections t . Un amas d'atomes de tungstène, massif, est mis en évidence au centre de la couche de WO_3 ainsi que l'existence d'un dimère en bord de couche, formé de W19 et W18.

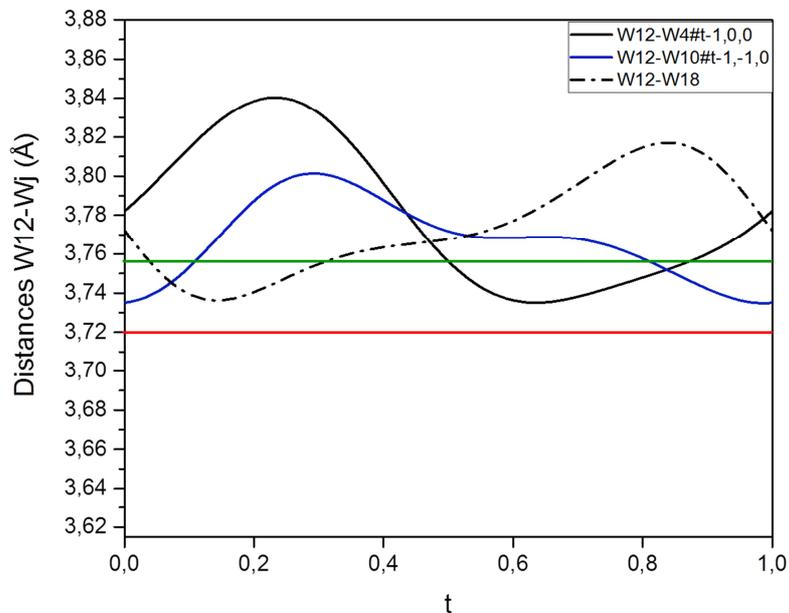


Figure 25 : Variation relative des distances $W_{12}-W_j$ en fonction de t . La valeur moyenne des distances W_i-W_j calculée sur tout le matériau est représentée par un trait vert. La distance correspondant à une contraction de 1% par rapport à la valeur moyenne globale est représentée par un trait rouge

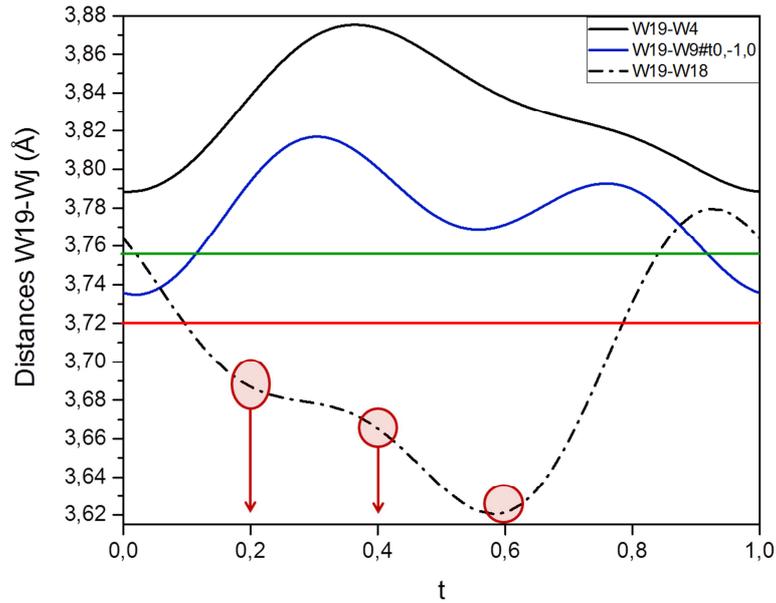


Figure 26 : Variation relative des distances $W19-W_j$ en fonction de t . La valeur moyenne des distances W_i-W_j calculée sur tout le matériau est représentée par un trait vert. La distance correspondant à une contraction de 1% par rapport à la valeur moyenne globale est représentée par un trait rouge. Les ellipses roses révèlent les contractions observées dans les sections physiques du cristal.

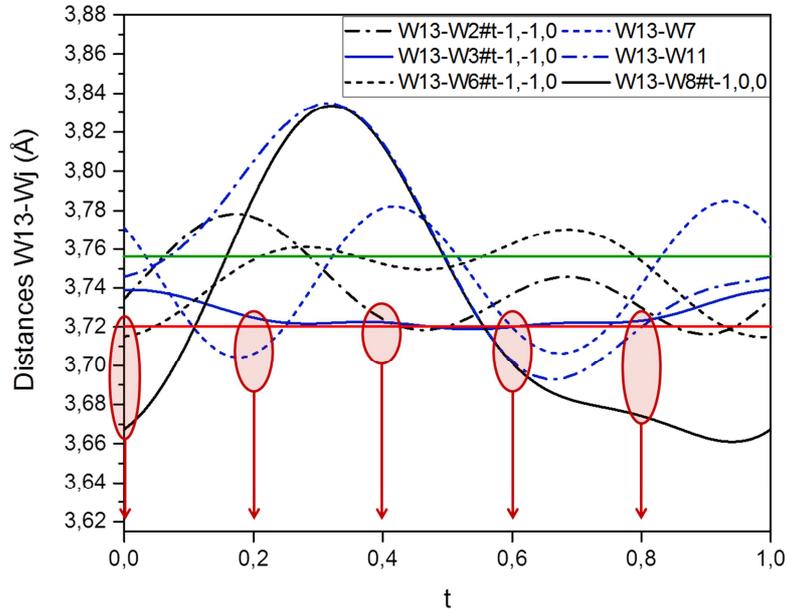


Figure 27 : Variations relatives des distances $W13-W_j$ en fonction de t . Légende identique à la figure 26.

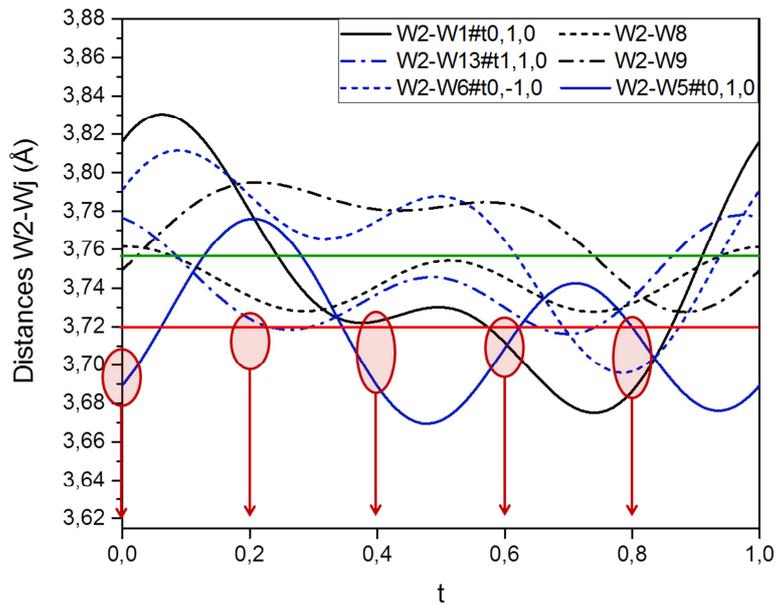


Figure 28 : Variation relative des distances W2-W_j en fonction de t. Légende identique à la figure 26.

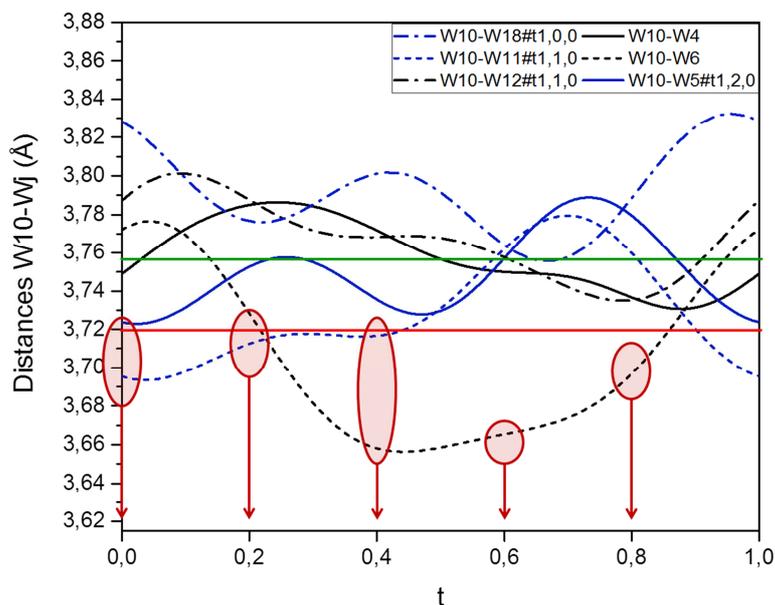


Figure 29 : Variations relatives des distances W10-W_j en fonction de t. Légende identique à la figure 26.

Cette analyse, effectuée pour tous les atomes de tungstène constituant le matériau, révèle l'existence d'amas de tungstène au centre de la couche, formés par les 6 atomes de tungstène centraux de chaque chaîne, ainsi que de dimères en bord de couche formés par W19 et W18.

L'observation de la formation dans certaines régions du cristal de ces amas localisés principalement au centre des couches $(PO_2)_2(WO_3)_m$ est en faveur de la mise en place d'un ordre de type ODC.

La figure 30 montre la valeur de la valence moyenne associée à chaque atome de chaque chaîne, calculée à l'aide du programme « graph t » du logiciel Jana2006, normalisée par la valeur de

la valence moyenne globale. Des valeurs faibles sont retrouvées au centre des chaînes, surtout sur W6, W1, W5 et W2, atomes participant aux amas observés dans la super-maille. Une grande partie des charges électriques du système seraient alors concentrée sur ces atomes, mais également sur W17 et W20, atomes en bord de couche, proches des groupements phosphate donateurs de charges et présentant un fort rapprochement pour certaines valeur de t. Cependant, la haute valeur observée pour W13 reste inexpliquée.

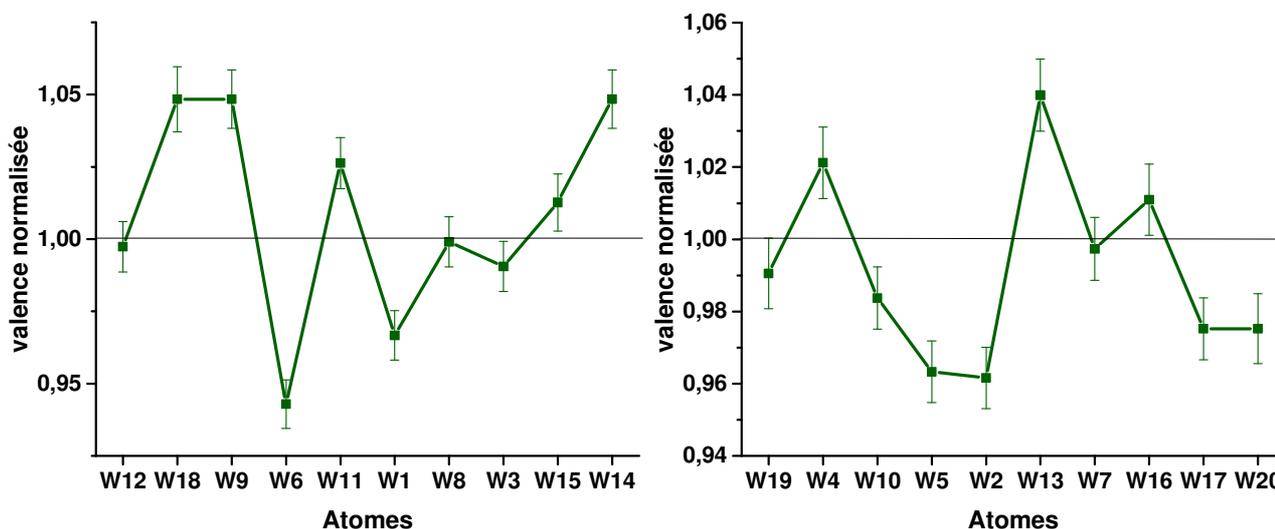


Figure 30 : Représentation de la valeur de la valence normalisée pour chaque atome de tungstène des chaînes d'octaèdres constituant le matériau.

3.3.4. Conclusion :

L'étude structurale de l'état ② du $P_4W_{20}O_{68}$ faite en utilisant des données obtenues au laboratoire nous a donc permis d'obtenir une structure de facteur d'accord assez convenable pour pouvoir tirer des informations fiables sur les distorsions structurales engendrées par les modulations.

D'importants déplacements de tous les atomes par rapport à leur position moyenne ont été identifiés, traduisant l'existence de fortes modulations displacives. Nous avons pu mettre en évidence d'un ordre de type anti ferroélectriques (AFE) complexe très bien établi, comparable à celui identifié pour l'état ② du $m=8$, nommé AFE2. En complément, nous prouvons la formation d'amas de tungstène principalement localisés au centre des couches $(PO_2)_2(WO_3)_m$; ces amas sont considérés comme résultant d'un état ODC. Des calculs de valence ont également permis de montrer que certains atomes de ces amas ont une concentration de porteurs libres particulièrement élevée par rapport aux autres atomes de la structure.

Ces observations sont en accord avec la coexistence d'un ordre de type AFE complexe et d'un état ODC, nommé ODC2.

III. Perspectives : Effet de la pression sur les états modulés des MPTBp

Dans cette partie, nous vous proposons d'aborder l'effet de la pression sur les transitions du membre $m=10$ de la famille des MPTBp. Nous allons ici vous exposer les résultats préliminaires obtenus par des expériences de DRX en collaboration avec Patrick Rosa, Chargé de Recherches à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux.

1. Pression, ODC et supraconductivité dans la Littérature :

Les composés métalliques de basse dimensionnalité électronique présentent deux types d'instabilités électroniques : une transition de type Peierls vers un état ODC et/ou une transition vers un état supraconducteur. Une étude sous pression de ces matériaux pourrait donner accès à des informations pouvant améliorer la compréhension de ces instabilités dans ces conducteurs de basse dimension. Dans la littérature on peut trouver de nombreuses études publiées sur l'effet de la pression sur des matériaux présentant un état ODC. En général, l'expérience consiste à mesurer la résistivité du matériau en fonction de la température à plusieurs pressions hydrostatiques appliquées. La modification de la température de transition vers cet état ODC engendrée par la pression est alors directement mise en évidence. Le tableau 4 regroupe les effets de la pression sur des états ODC pour différents matériaux obtenus par cette méthode. On y retrouve des effets très différents d'un composé à l'autre. Une discussion qualitative des effets de la pression sur les ODC peut alors être faite dans le cadre de la théorie en champ moyen appliquée aux conducteurs quasi-1D. Puisque le mécanisme d'emboîtement caché (« hidden nesting ») implique 3 surfaces de Fermi 1D [Whangbo1991], l'utilisation de cette théorie 1D semble pertinente dans le cas des bronzes. Cette théorie prédit une température de transition donnée par :

$$k_B T_0 \sim E_F \exp\left[\frac{-\hbar\omega_{\mathbf{q}_0}}{g_{\mathbf{q}_0}^2 N(E_F)}\right]$$

Où E_F est l'énergie au niveau de Fermi, $\omega_{\mathbf{q}_0}$ est la fréquence phonon au vecteur d'onde \mathbf{q}_0 et $g_{\mathbf{q}_0}$ est la constante de couplage électron-phonon correspondante. Plusieurs paramètres sont donc susceptibles d'affecter la température de transition vers un état ODC lorsque le système étudié est sous pression ce qui explique la variété des comportements rapportés dans la littérature. La sensibilité aux variations de chaque paramètre est également différente d'un matériau à l'autre, leurs structures cristalline et électronique n'étant pas les mêmes.

Matériau	Température de transition(K)	Nature de la transition	Gamme de pression (kbar)	$\partial T_p/\partial P$ (K/kbar)	Référence
Composés quasi 1D					
NbSe ₃	145	ODC	0-6	-4	Chaussy1976 Briggs1981
	59 (P < 6kbar)	ODC	0-6	-4	
	2,2 (P ≥ 5,5kbar)	Supra	5,5-7,2	-0,12	
TaS ₃	21	ODC	0-12,7	-1,3	Ido1979
(NbSe ₄) _{10/3} ^l	280	ODC	0-6 6-16	+3 -0,8	Petravic1989
K _{0,3} MoO ₃	180	ODC	0-19	-2	Forro1990
LiMo ₆ O ₁₇	30	ODC	0-20	-2	Escribe-Filippiniet 1989
Composés quasi 2D					
2H-NbSe ₂	33,5	ODC	0-20	-0,35	Berthier1976 Suderow2005
	7,1	supra	0-50	+0,025	
2H-TaS ₂	75,3	ODC	0-33	-0,3	Delaplace1976 Smith1975
	0,49	supra	0-21	+0,09	
IT-VSe ₂	108	ODC	0-30	+0,8	Friend1978
γ-Mo ₄ O ₁₁	95	ODC	0-10	+0,5	Inoue1988
η-Mo ₄ O ₁₁	105	ODC	0-18	+0,6	Inoue1988 Beille2001
	33	ODC	0-13 13-18	-1 -1,3	
NaMo ₆ O ₁₇	80	ODC	0-10 10-16	+1 +5	Fujishita1990
KMo ₆ O ₁₇	112	ODC	0-6	-2	Beille1991 Rötger1993
			6-20	+10	
P ₄ W ₈ O ₃₂ (m=4)	80	ODC	0-18	-3,6	Beille2001
	52	ODC	0-5 5-15,5	+0,9 -2,8	
P ₄ W ₁₀ O ₃₈ (m=4/6/4/6)	158	ODC	0-18	-3,5	Beille2001
	30	SDW	0-18	+0,33	
P ₄ W ₁₂ O ₄₄ (m=6)	120	ODC	0-18	-0,9	Beille2001
	62	ODC	0-8	-5	

Tableau 4 : Dépendance en pression des températures de Peierls de conducteurs de basse dimensionnalité électronique.

Lorsque de la pression est appliquée au système, on s'attend, classiquement, à un raidissement du réseau cristallin. L'énergie élastique du système devrait alors augmenter ainsi que la valeur de la fréquence du mode phonon à $2k_F$: ω_{2k_F} . Sous pression, on s'attend également à une diminution du volume du cristal, les couplages inter plan et inter chaîne sont alors grandement augmentés. Ces couplages vont alors tendre à supprimer les fluctuations thermiques 1D. Or, il a été montré par Lee, Rice et Anderson [Lee1973] que ces fluctuations thermiques 1D abaissent la

température de transition pour les ordres à longue distance dans les conducteurs quasi-1D. La suppression de celles-ci augmenterait alors la température de transition vers l'état ODC [Petřavıć1989]. Une stabilisation d'un état ODC est donc possible sous pression. Ceci explique la pente dT/dP positive reportée pour le composé quasi-1D $(NbSe_4)_{10/3}I$ entre 0 et 6kbar [Petřavıć1989].

Pour certains matériaux l'augmentation de la pression fait tendre le matériau vers un système de plus en plus 3D. L'aire de la Surface de Fermi pouvant subir un nesting va alors diminuer ainsi que la constante de couplage électron-phonon g_{2k_F} [Delaplace1976][Berthier1976]. Il en résulte la déstabilisation de l'état ODC. Une pente dT/dP négative est alors observée pour ces matériaux. C'est le cas des composés quasi-1D, dont le $(NbSe_4)_{10/3}I$ aux pressions supérieures à 6kbar, ainsi que pour certains composés quasi-2D comme 2H-NbSe₂ et 2H-TaS₂.

Cependant, pour d'autres matériaux, l'application de pression favoriserait le caractère basse dimension du système, réduisant alors l'ondulation de la surface de Fermi et améliorant les propriétés de nesting du matériau. Cette explication a été donnée par Rötger et al. afin d'expliquer la stabilisation de l'état ODC observée chez les bronzes violets [Rötger1993]. Cette déformation de la surface de Fermi favorable au nesting est expliquée par une augmentation considérable du couplage électron-phonon du système sous pression par Inoue et al. dans le cas du η -Mo₄O₁₁ [Inoue1988].

Le rôle possible des interactions de Coulomb dans la stabilisation ODC sous pression a été évoqué par Friend *et al* [Friend1978] et Rötger *et al* [Rötger1993]. Celui-ci a déjà été prouvé pour le sel quasi-1D TTF-TCNQ où la distorsion de Peierls affectant l'empilement TTF admet une hausse de la température de transition sous pression. Il a alors été montré que les répulsions de Coulomb dans l'étroite bande de conduction de TTF inhibent la formation d'une ODC à pression atmosphérique. Sous pression, l'ODC est alors stabilisée grâce à l'augmentation de la largeur de cette bande et donc à la réduction des répulsions électroniques [Friend1978][Friedel1969]. Dans le cas du KMo₆O₁₇ cet effet pourrait être particulièrement large. Les propriétés basse température de ce bronze violet indiquent qu'une transition SDW pourrait apparaître en dessous de 26K, ce qui est en faveur de l'existence d'interactions de Coulomb fortes dans ce composé et donc du mécanisme ci-dessus [Rötger1993]. Notons que ce bronze violet KMo₆O₁₇ a la particularité de présenter une pente dT/dP anormalement large par rapport aux valeurs trouvées dans la littérature (voir tableau 4), i.e. 10K/kbar, pour des pressions appliquées supérieures à 6kbar.

On retrouve donc dans la littérature une grande variété de comportements pour les systèmes à ODC sous pression. Ceci montre la complexité de ces phases ODC et l'implication de nombreux paramètres dans leur stabilisation. Il existe également des matériaux de basse dimensionnalité électronique présentant un état ODC et un état supraconducteur. Quelques publications reportent l'effet de la pression sur les températures de transition vers ces états, notamment sur NbSe₃ [Briggs1981], sur 2H-NbSe₂ [Berthier 1976 ; Suderow2005] et sur 2H-TaS₂ [Delaplace1976 ; Smith1975], donnant des informations cruciales sur la coexistence ou compétition possible entre ces deux états électroniques complexes.

Dans le cas du composé quasi-1D $NbSe_3$, les deux états ODC présentés par le matériau sont déstabilisés sous pression et le second disparaît lorsque la pression atteint 6kbar. Cette disparition est alors accompagnée de la naissance d'un état supraconducteur qui perdure pour des pressions supérieures à 5,5 kbar. La disparition de la transition ODC pourrait alors être à l'origine de la formation de l'état supraconducteur. Cette observation a également été faite dans le cas des composés lamellaires dichalcogénures de métal de transition [Kusmartseva2009].

Pour les composés quasi-2D $2H-NbSe_2$ et $2H-TaS_2$, la déstabilisation de l'état ODC se fait en faveur de l'état supraconducteur, dont la température de transition est augmentée. Delaplace *et al* et Berthier *et al* expliquent que la déstabilisation de l'état ODC dans ces matériaux pourrait être expliquée par l'augmentation du caractère 3D de la structure de bandes sous pression, réduisant les zones de la surface de Fermi participant au nesting [Berthier1976 ; Delaplace1976]. Or, la transition vers un état supraconducteur est dépendante de la densité d'états à la surface de Fermi : plus la densité d'états est élevée plus l'apparition d'un état supraconducteur est favorisée. Réduire les zones de la surface de Fermi emboîtées à la transition ODC par application de pression, c'est diminuer le nombre de porteurs disparaissant de la surface de Fermi à la transition et donc favoriser une transition vers un état supraconducteur. Il est également mentionné dans ces études que les modes de phonons mous associés à la transition ODC aient possiblement une influence sur la transition vers l'état supraconducteur en améliorant le couplage électron-phonon. Ces modes de basse énergie devraient être de plus en plus efficaces lorsque la température de transition ODC se rapproche de la transition vers l'état supraconducteur ; la déstabilisation de l'ODC (sans aller jusqu'à sa destruction) favoriserait alors l'apparition de l'état supraconducteur.

Il est donc retrouvé dans la littérature une grande diversité de comportements face à l'application de pression sur les matériaux à ODC, dénotant le nombre important de paramètres entrant en jeu dans ce mécanisme.

2. Etat de l'art :

Il existe peu d'expériences sous pression menées sur des membres des MPTBp. Ces expériences ont été regroupées dans la publication de Beille *et al* [Beille2001]. Cette publication présente les effets de la pression hydrostatique sur la résistivité des bronzes $m=4$, $m=6$ et le $m=5$, dont la structure est composée d'une alternance 4/6, jusqu'à 18kbar.

Les figures 31 et 33 présentent l'évolution de la résistivité du $m=4$ et $m=6$, respectivement, en fonction de la pression appliquée au matériau et les figures 32 et 34 représentent l'évolution de la valeur de la température de transition ODC en fonction de la pression.

Le $m=4$ présente, à pression ambiante, deux transitions vers un état ODC. Lors de l'application de pression, la première transition décroît linéairement de $-3,6K/kbar$ sur toute la gamme de pression étudiée. Cette décroissance est tout à fait attendue de manière classique,

comme montré précédemment (raidissement du réseau et augmentation du caractère 3D), et le taux de décroissance de cette première transition, T_{p1} sur la figure 32, est du même ordre de grandeur que celui mesuré dans le cas du composé quasi-1D $NbSe_3$. Sa deuxième température de transition T_{p2} , elle, est caractérisée par une augmentation de sa valeur jusqu'à 5kbar suivie d'une décroissance, comportement pouvant être expliqué par le modèle de Petracic issu de l'étude du matériau quasi-1D $(NbSe_4)_{10/3}$. Et enfin, une pression supérieure à 15,5kbar inhibe complètement les deux instabilités ODC.

Contrairement au composé $m=4$, les deux températures de transition du $m=6$ diminuent sous pression. La première décroît doucement avec un taux de $-0,9K/kbar$ (figure 34), similaire à celui de TaS_3 , et la deuxième diminue plus rapidement avec un taux de $-5K/kbar$, un peu plus élevé que celui du $NbSe_3$. Cependant, seule la deuxième instabilité ODC est inhibée au-dessus de 10kbar.

Et enfin, les études faites sur le $m=5$ (4/6) ont montré que son état ODC apparaît à une température de plus en plus basse lorsqu'on augmente la pression appliquée au système. Son taux de décroissance de $-3,5K/kbar$ est semblable à celui observé pour la première transition du $m=4$. Ceci suggère, d'après les auteurs, que le même type de chaînes d'octaèdres WO_6 est impliqué dans la transition, ce qui est cohérent avec les vecteurs de modulation associés à ces deux transitions qui sont identiques : $\mathbf{q}=(0,330 ; 0,295 ; 0)$. De plus, les auteurs notent que ce taux est également proche du taux de décroissance de la deuxième transition du $m=6$, associée au vecteur de modulation $\mathbf{q}=(0,310 ; 0,295 ; 0)$, proche du vecteur assigné à la première transition du $m=4$ et $m=5$. Les auteurs en concluent que ces taux sont intimement liés à la nature de la chaîne d'octaèdres impliquée dans la transition. Ainsi la valeur du taux dT/dP est abaissée lorsque le vecteur de modulation n'a qu'une composante suivant \mathbf{a} , comme la première transition du $m=6$ ou la deuxième du $m=4$. Ceci est sans doute lié à la compressibilité anisotrope du matériau.

La dépendance en pression de la deuxième température de transition du $m=4$ est inhabituelle et implique deux mécanismes en compétition. A basse pression ($P<5kbar$), l'augmentation de T_{p2} devrait provenir de l'augmentation de la densité d'états associée à l'augmentation de l'hybridation des orbitales 5d des atomes de tungstène et des orbitales 2p des atomes d'oxygène, attendue si les distances intra plans sont raccourcies sous pression. Un autre mécanisme possible est l'augmentation des couplages transverses, qui réduiraient les fluctuations thermiques unidimensionnelles, comme évoqué dans la partie précédente. A plus haute pression ($P>5kbar$), c'est le mécanisme conventionnel de raidissement du réseau qui dominerait.

Cette étude montre donc que dans une même famille de composés on peut avoir des comportements complètement différents sous pression, intimement liés à la nature et à la localisation de l'ODC qui s'installe au sein du composé. Une étude d'un haut terme sous pression et une comparaison avec les résultats que nous venons de vous présenter pourrait alors révéler une différence dans les mécanismes d'installation de l'ODC au sein des hauts et bas termes des MPTBp.

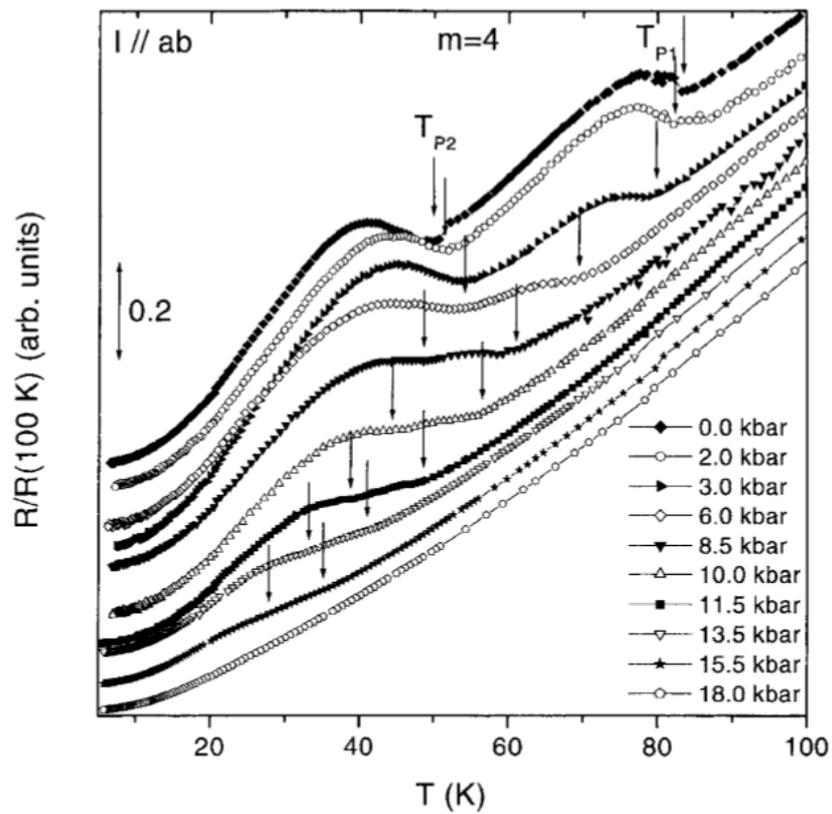


Figure 31 : Dépendance en température de la résistivité mesurée dans le plan (**ab**) d'un cristal de $m=4$, normalisée à 100K, pour différentes valeurs de pression appliquée au cristal [Beille2001].

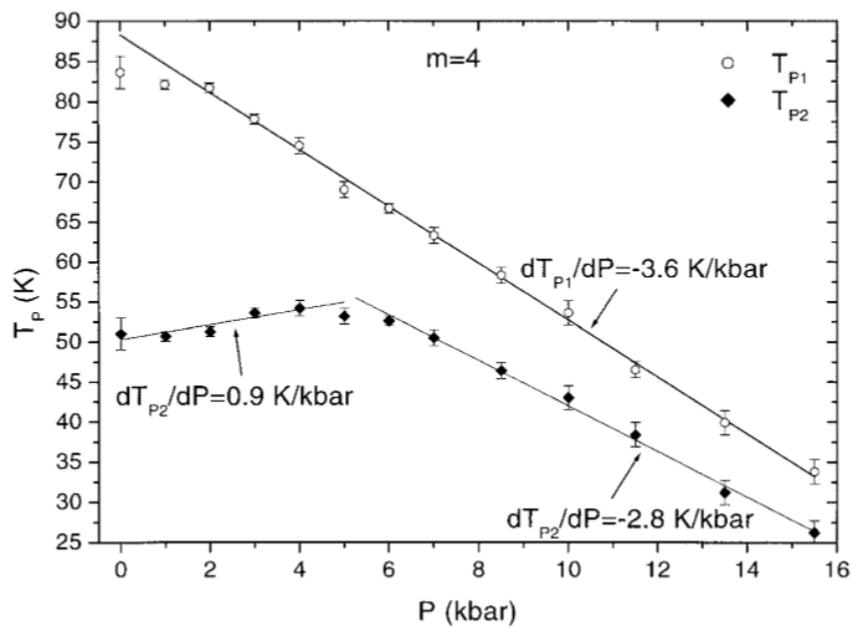


Figure 32 : Evolution des températures de transition ODC en fonction de la pression pour un cristal de $m=4$ [Beille2001].

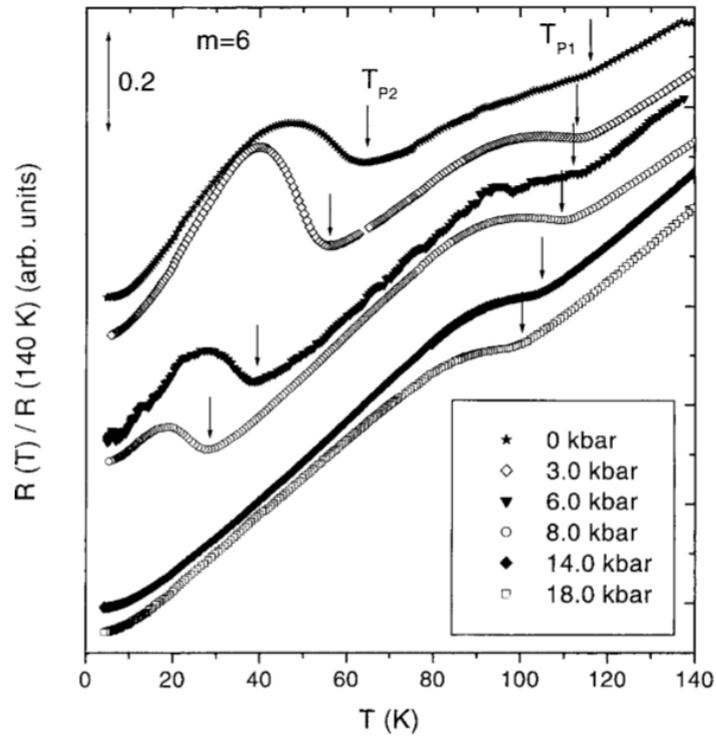


Figure 33 : Dépendance en température de la résistivité mesurée dans le plan (ab) d'un cristal de $m=6$, normalisée à 140K, pour différentes valeurs de pression appliquée au cristal [Beille2001].

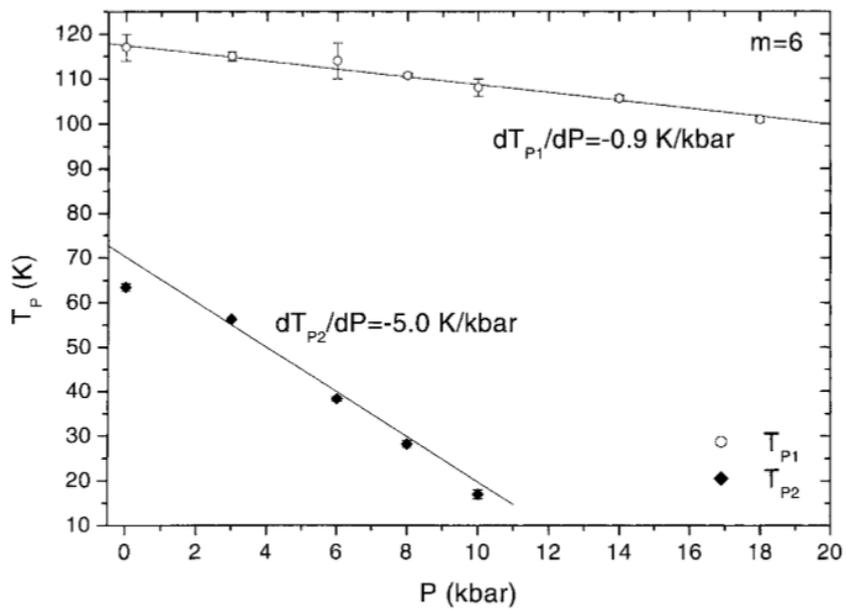


Figure 34 : Evolution des températures de transition ODC en fonction de la pression pour un cristal de $m=6$ [Beille2001].

3. Partie expérimentale :

Nous avons décidé, pour cette étude de diffraction des rayons X sous pression, de nous focaliser sur le terme $m=10$ puisque ce haut terme présente deux états modulés (états ① et ②) autour de la température ambiante. L'utilisation d'un cristal de $m=10$ dans l'état ① va nous permettre de mettre facilement en évidence l'effet de la pression sur cet état en DRX puisqu'il est encadré par l'état ②, atteint lorsque le système est refroidi en dessous de 210K, et par son état normal, atteint aux alentours de 500K. Si le cristal transite vers son état normal ou vers son état ②, cette transition sera alors directement détectable sur les diagrammes de diffraction où les réflexions satellites ne seront plus positionnées aux mêmes endroits.

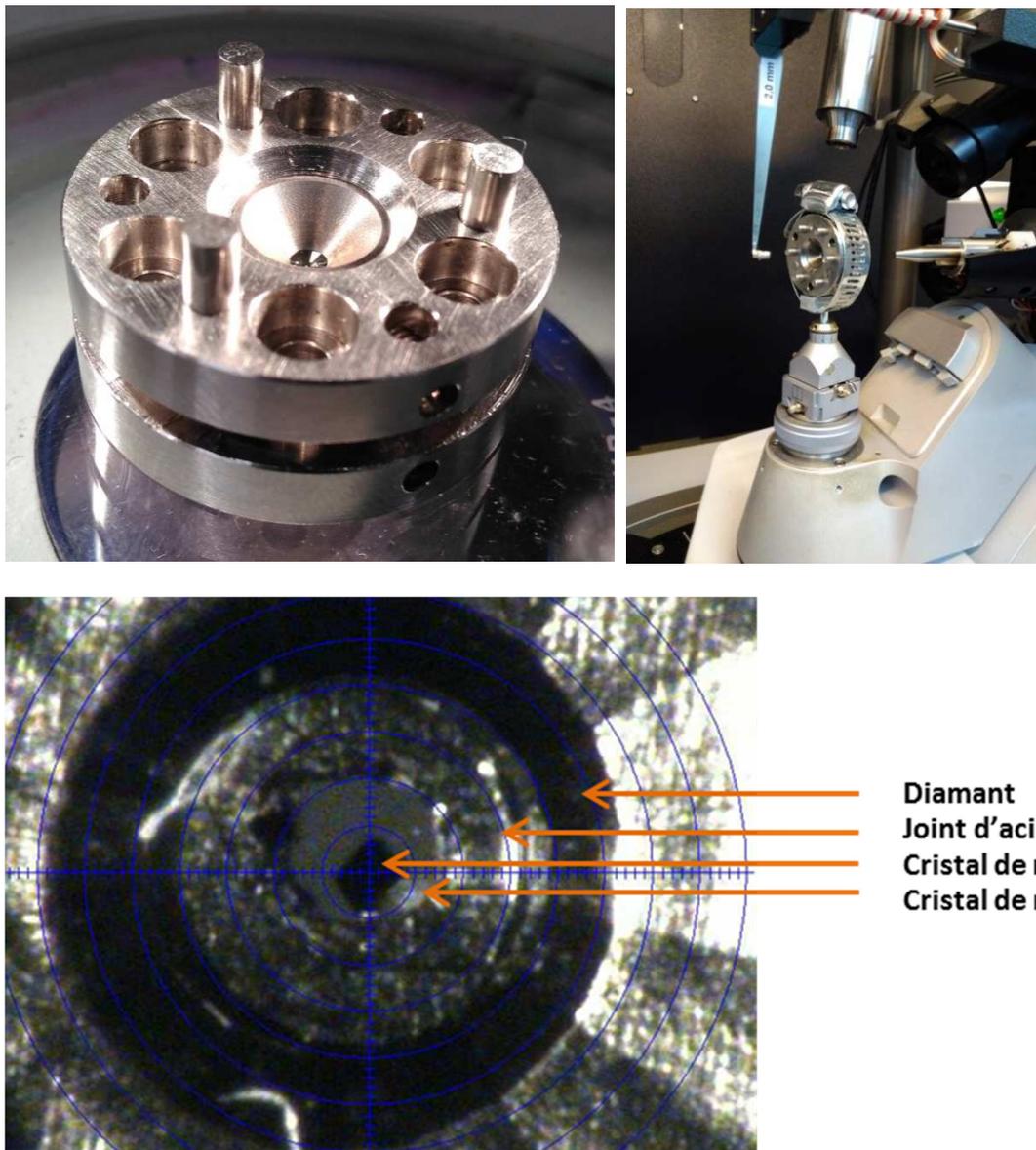


Figure 35 : Photographies de la cellule à enclumes de diamant utilisée pour les mesures sous pression ainsi que de l'emplacement du cristal dans la cellule.

Cette expérience nécessite l'utilisation d'une cellule à enclumes de diamant, présentée figure 35, dans laquelle est disposé, entre les deux enclumes, un joint en acier de 250 μ m d'épaisseur, empreinté à 100 μ m et troué au centre de l'empreinte. Dans ce trou circulaire sont placés un cristal de $m=10$, dont le plan (ab) est bien plaqué à la surface du diamant, ainsi qu'un cristal de rubis, nous permettant alors de déterminer la pression appliquée par spectroscopie de fluorescence, baignant dans un solvant hydrostatique. Ce solvant transmetteur de pression de haute limite hydrostatique est composé d'un mélange de méthanol-éthanol-eau 16:3:1 [Angel2007].

3.1. Stratégie de collecte :

La cellule à enclumes de diamant est particulièrement volumineuse et seuls les rayons X diffractés par le cristal passant à travers les enclumes de diamants peuvent être détectés, ce qui nécessite une stratégie de collecte adaptée afin de collecter un maximum d'informations.

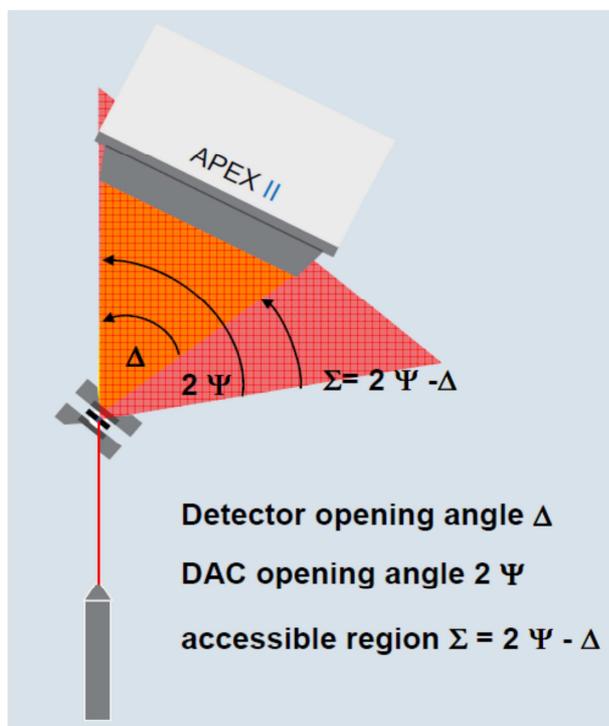


Figure 36 : Représentation de l'espace accessible pour la collecte de données de diffraction des rayons X

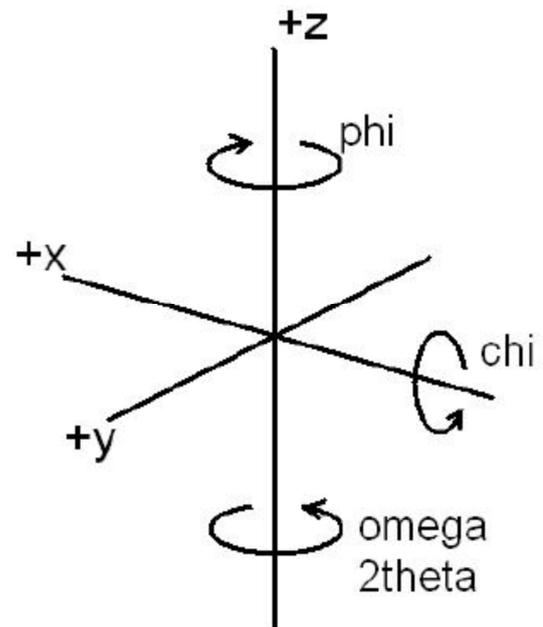


Figure 37 : Définitions des angles de rotation du goniomètre Kappa

L'aire de l'espace réciproque accessible pour la mesure DRX est déterminée par les angles d'ouverture de la cellule sous pression 2Ψ et l'angle d'ouverture du détecteur Δ à une distance donnée. Pour une orientation de la cellule, la région accessible est $\Sigma=2\Psi-\Delta$ avant que le support d'acier de la cellule commence à obscurcir le détecteur (voir figure 36).

Pour cette expérience, un diffractomètre Apex II est utilisé ; les stratégies de mesure tiendront donc compte de la géométrie de l'instrument et des limitations dues à l'utilisation de la cellule « haute pression » (les détails de ces stratégies sont donnés en annexe).

3.2. Détermination de la valeur de la pression :

Le réglage de la pression sur le cristal se fait en tournant des vis, et nous n'avons donc aucun contrôle *a priori* sur la pression appliquée. La pression correspondante est ensuite déterminée par fluorométrie en déterminant la position de la raie de fluorescence R_1 du Rubis à pression ambiante λ_0 et la nouvelle position λ de la raie du Rubis, voir figure 38. Le calcul de la pression est alors donné, à température ambiante, par :

$$P(GPa) = \frac{A}{B} \left[\left(\frac{\lambda}{\lambda_0} \right)^B - 1 \right]$$

Avec $A = 1904 GPa$ et $B = 7,715$

Ce calcul permet d'obtenir la pression appliquée au cristal avec une précision de $\pm 1\%$ pour les hautes pressions et de $\pm 10\%$ pour les basses pressions [Zha2000 ; Yamaoka2012].

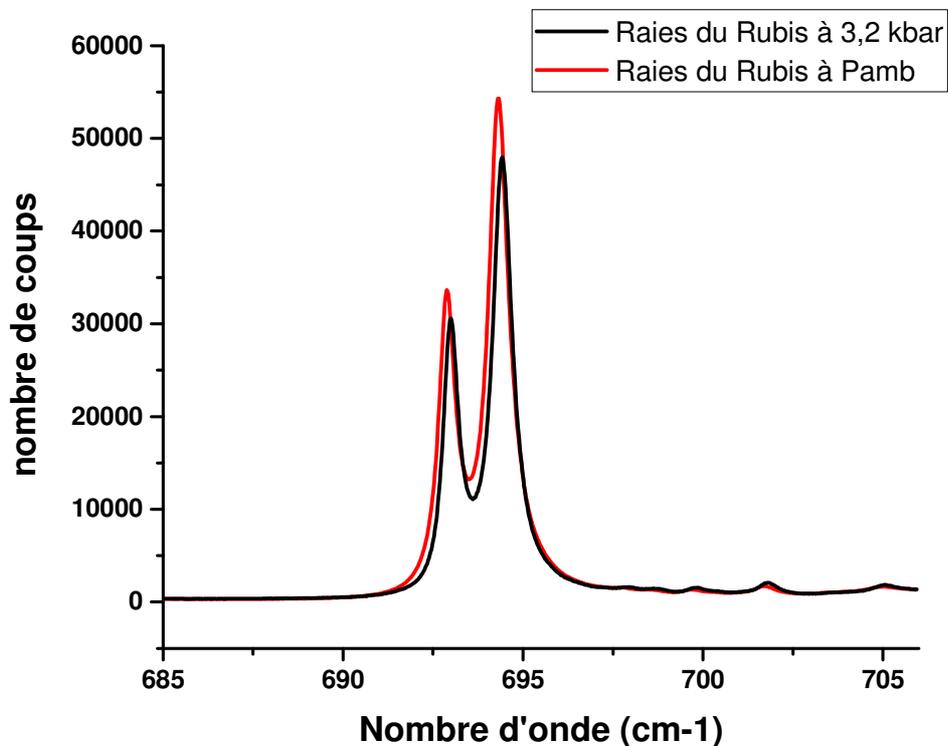
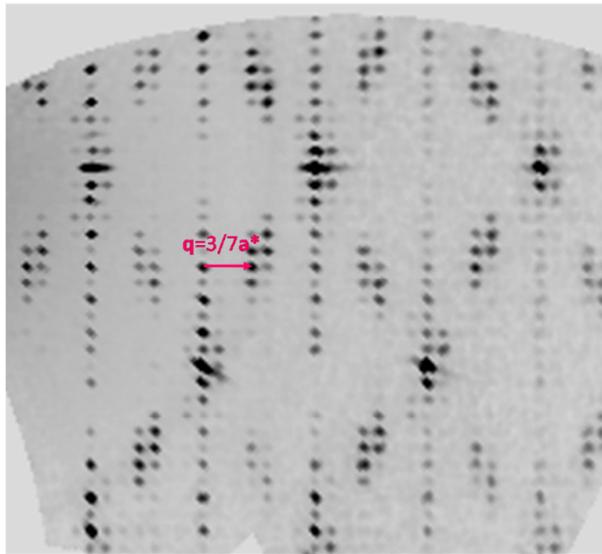


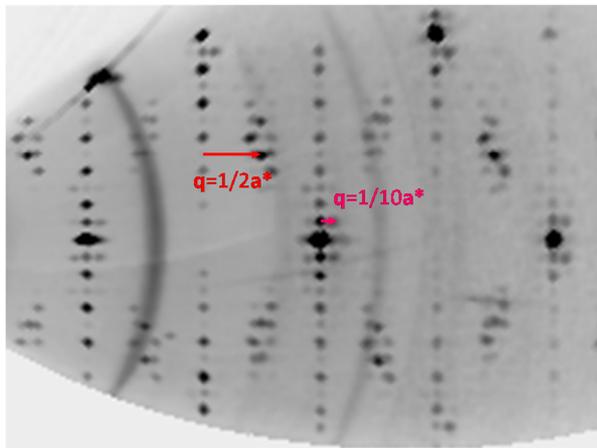
Figure 38 : Mesure de spectroscopie de fluorescence obtenue pour la première pression étudiée. Le déplacement des raies du rubis par rapport à celles mesurées à pression ambiante est clairement visible. Ce déplacement nous permet d'avoir accès à la valeur de la pression appliquée au sein de la cellule à enclumes de diamant via la formule ci-dessus.

3.3. Résultats expérimentaux :

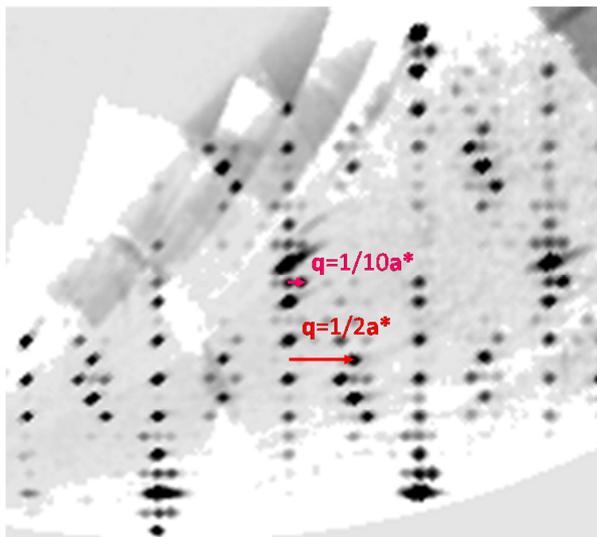
Durant cette étude, le cristal a été soumis à quatre pressions différentes. Pour chacune de ces pressions une collecte de données DRX a été effectuée. La maille du cristal et le ou les vecteurs de modulation ont alors été déterminés et le plan $(h0\ell)^*$ reconstruit.



a) 0 kbar



b) $3,2 \pm 0,3$ kbar



c) $4,8k \pm 0,5$ kbar

Figure 39 : Reconstruction des plans $(h0\ell)^*$ pour différentes pressions

Tout d'abord, une mesure à pression atmosphérique a été effectuée. Le cristal est alors dans l'état ①, caractérisé par des réflexions satellites en $q_1=3/7a^*$. Le plan $(h0\ell)^*$ correspondant est présenté figure 39 a).

Après insertion du cristal dans la cellule à enclumes de diamant, une deuxième collecte et un spectre de fluorescence ont été faits. La variation de position de la raie du rubis nous permet de déterminer une pression de $3,2 \pm 0,3$ kbar. La reconstruction du plan $(h0\ell)^*$ révèle alors les réflexions satellites caractéristiques de l'état ② du $m=10$. On peut également remarquer que certaines réflexions satellites semblent diffuses, étalées ; tous les domaines du cristal n'ont sans doute pas transités (figure 39b)).

Deux mesures supplémentaires ont été effectuées à $4,8 \pm 0,5$ kbar et $6,8 \pm 0,7$ kbar. A 4,8 kbar, la diffusion des réflexions satellites observée à 3,2 kbar n'existe plus (voir figure 39c)). On peut donc en conclure que tous les domaines du cristal se trouvent à l'état ②. Nous pouvons donc affirmer que le taux dT/dP attribué à la deuxième transition du $m=10$ est supérieur à $17,3 \pm 1,7$ K/kbar. Le système semblant ne pas avoir complètement transité à 3,2kbar, le taux est donc inférieur à $25,9 \pm 2,6$ K/kbar. La dépendance réelle de la température de transition par rapport à la pression est donc comprise entre $17,3 \pm 1,7$ K/kbar et $25,9 \pm 2,6$ K/kbar.

A 6,8 kbar, le système se trouve toujours dans l'état ② aucun retour vers l'état ① n'est donc constaté.

Les variations des paramètres de maille du cristal en fonction de la pression ont été tracées figures 40 et 41. Les restrictions spatiales imposées par l'utilisation de la cellule lors des collectes de données expliquent le peu de précision obtenu sur ces valeurs. Ces figures peuvent alors nous donner une première idée de l'évolution de la valeur des paramètres de maille du cristal en fonction de la pression. En regardant l'évolution des paramètres a, b et c, figure 40, et en tenant compte de ces incertitudes, nous ne pouvons pas conclure à une réelle évolution de ces paramètres et donc à une contraction des paramètres de maille comme il serait attendu sous pression.

Si nous nous intéressons maintenant à l'évolution des angles α , β et γ en fonction de la pression, nous pouvons également constater l'importance des incertitudes associées à leurs valeurs. Néanmoins, l'angle γ montre une nette diminution de sa valeur lorsque le cristal est mis sous pression. Celui-ci passe de $90,44^\circ$ à pression ambiante à $89,90^\circ$ sous 6,8kbar, ce qui représente une variation d'environ 0,6%. Mais cette diminution apparaît lors du passage de 0 à 3,2kbar, c'est-à-dire au moment où les domaines du cristal entrent en transition. Il ne faut pas oublier qu'à la transition vers l'état ②, l'axe monoclinique du système change de γ à β . Cette diminution est donc due à la transition associée à la contrainte exercée par la pression sur le matériau.

Ces mesures devraient être refaites mais cette fois-ci en acquérant les images de DRX des deux côtés de la cellule à enclumes de diamant afin d'obtenir la valeur des paramètres de maille de manière plus précise.

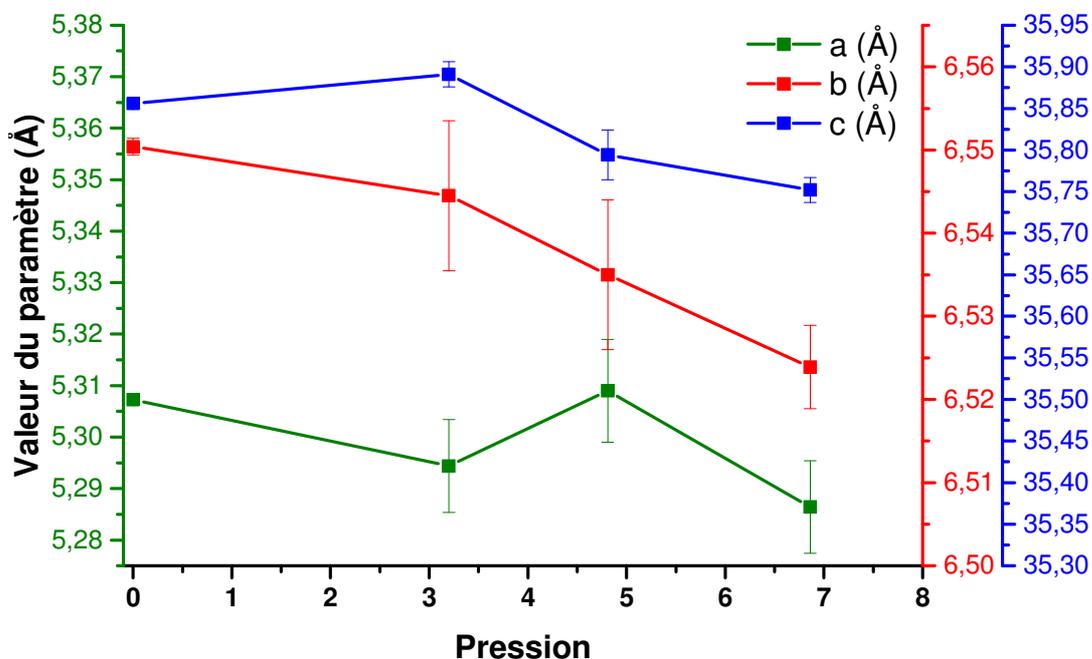


Figure 40 : Variations de la valeur des paramètres de maille a, b, c en fonction de la pression appliquée au cristal.

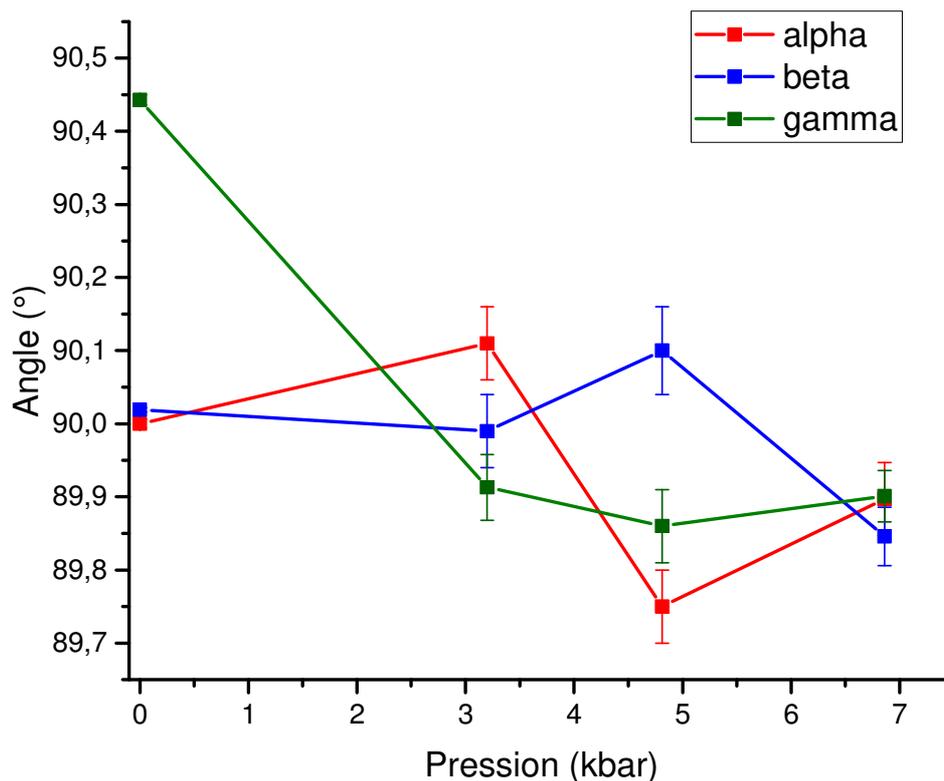


Figure 41 : Variations de la valeur des paramètres de maille α , β , γ en fonction de la pression appliquée au cristal.

4. Conclusions et perspectives :

Cette étude sous pression a permis de mettre en évidence la forte influence de la pression sur la stabilisation de l'état ②. La stabilisation d'un état ODC a déjà été observée chez les MPTBp pour la deuxième transition du $m=4$. L'influence de la pression sur cette température de transition se traduit par un taux $dT/dP=0,9K/kbar$. Pour un tel taux, une pression de 92 kbar serait alors nécessaire pour faire transiter le cristal de $m=10$ dans l'état ① vers l'état ②, à température ambiante. Or, nous venons de montrer que l'application d'une pression comprise entre $3,2 \pm 0,3$ kbar et $4,8 \pm 0,5$ kbar suffit pour que le cristal transite, ce qui correspond à un taux dT/dP compris entre $25,9 \pm 2,6$ K/kbar et $17,3 \pm 1,7$ K/kbar. Ceci montre une influence beaucoup plus importante de la pression sur le système que pour le terme $m=4$. Ces valeurs sont exceptionnellement élevées par rapport aux valeurs retrouvées dans la littérature, où la valeur maximale pour dT/dP d'environ 10K/kbar est atteinte par KMo_6O_{17} [Rötger1993]. Ce taux très important pourrait alors être expliqué par un couplage électron-phonon extrêmement fort, il ne suffirait que d'une faible valeur de pression pour pouvoir réduire les fluctuations thermiques et ainsi favoriser l'installation de l'état ②. Cependant, nous devons noter que la pression a un important effet sur la transition vers l'état ② sans variation

significative de la valeur des paramètres de maille, ce qui dénote la complexité de cette transition, qui ne peut pas être simplement expliquée par la formule donnée pour $k_B T_0$.

Nous avons vu précédemment que dans la littérature, pour les MPTBp, un lien direct entre valeur de ce taux et la nature de la chaîne d'octaèdres impliquée dans la transition a été évoqué par Beille *et al* [Beille2001]. Le vecteur de modulation caractéristique de l'état ② n'a qu'une composante suivant **a**. Il serait alors intéressant de pouvoir comparer ce taux avec celui attribué à la transition d'un autre haut terme possédant un état caractérisé par un vecteur de modulation à deux composantes, tel que les états modulés du $m=8$. Cette comparaison pourrait amener à confirmer ce lien.

Nous avons également vu que le taux dT/dP positif présenté par la deuxième transition du $m=4$ devient négatif à partir d'une valeur seuil de pression. Une étude à plus haute pression devra être réalisée pour vérifier si une déstabilisation de l'état ② du $m=10$ apparaît au-dessus d'une certaine valeur de pression.

Enfin, cette étude sous pression peut nous aider à comprendre un point auquel nous avons été confrontés au début de cette thèse. Certaines synthèses de $m=10$ présentaient des cristaux qui à température ambiante étaient dans l'état ②. Or les stœchiométries des poudres et les températures impliquées lors de l'étape de croissance cristalline des synthèses conduisant à des cristaux dans l'état ① ou ② sont identiques ; la seule différence notable est la quantité de poudre introduite. Mais ce point, qui nous paraissait jusqu'alors anodin, ne l'est plus au vu de notre étude sous pression : augmenter la quantité de matière placée dans le tube scellé sous vide induit une augmentation de la pression à l'intérieur du dit tube. Cette pression serait alors suffisante pour pouvoir faire transiter les cristaux de $m=10$ synthétisés vers l'état ②. La large hystérèse admise par la transition état ① \rightarrow état ② rendrait alors possible l'obtention de cristaux à l'état ② à température ambiante.

IV. Conclusions :

L'étude des propriétés de transport du $m=10$ révèle l'existence d'une transition, non reportée jusqu'à présent, à $T_{C2} \sim 135K$ lorsque l'on refroidit le cristal. On observe donc deux transitions de premier ordre à T_{C1} ($T_{C1} \sim 475K$ au refroidissement) et T_{C2} présentant un fort caractère hystérétique avec une hystérèse d'environ 13K pour la 1^{ère} transition et d'environ 140K pour la 2^{ème}. Cette 2^{ème} transition montre une forte asymétrie dans la réponse en résistivité entre chauffe et refroidissement : elle est abrupte en chauffe et graduelle au refroidissement.

L'étude structurale des trois états (état fondamental, état ① et état ②) montre comme reporté dans le tableau qui suit :

- Un abaissement de symétrie à la 1^{ère} transition : orthorhombique → monoclinique, axe unique **c**
- Une modification de symétrie à la 2^{ème} transition : monoclinique, axe unique **c** → monoclinique, axe unique **b**

Etat fondamental	Etat ①	Etat ②
<ul style="list-style-type: none"> • $a=5,3096(8)\text{Å}$ $b=6,5603(9)\text{Å}$ $c=35,898(5)\text{Å}$ • $P2_12_12_1$ 	<ul style="list-style-type: none"> • $a=5,3073(2)\text{Å}$ $b=6,5504(9)\text{Å}$ $c=35,8559(9)\text{Å}$ $\gamma=90,443(7)\text{Å}$ • $q_{11}=3/7a^*$ • $P2_1(\sigma_1\sigma_2)0$ 	<ul style="list-style-type: none"> • $a = 5,29578(6)\text{Å}$ $b = 6,53664(8)\text{Å}$ $c = 35,7554(3)\text{Å}$ $\beta=90,2749(8)^\circ$ • $q_{21}=1/2a^*$ $q_{22}=2/5a^*$ • $P2_1(\sigma_10\sigma_3)0$

La forte intensité des réflexions satellites associée à l'apparition des états ① et ②, tout comme le caractère 1^{er} ordre des deux transitions, sont en accord avec un régime en couplage électrons –phonons fort tel celui observé pour le terme $m=8$

Les autres caractéristiques que nous avons pu obtenir suite à l'analyse des affinements structuraux réalisés pour les états ① et ② :

état ① du $m=10$:

- ✓ forts déplacements atomiques (jusqu'à $0.289(1)\text{Å}$ pour les atomes de tungstène)
- ✓ mise en évidence d'un ordre de type anti ferroélectriques (**AFE1**) très bien établi avec une séquence parfaite FV / FO / FV / FO. En accord avec Roussel *et al* [Roussel2000a]
- ✓ **la formation d'amas de tungstène principalement localisés au centre des couches $(PO_2)_2(WO_3)_m$; ces amas sont considérés comme résultant d'un état ODC : ODC1.**

Il y a donc pour l'état ① une coexistence d'un ordre de type AFE et d'un état ODC : AFE1 et ODC1.

état ② du m=10 :

- ✓ forts déplacements atomiques (0,286(1)Å pour les atomes de tungstène)
- ✓ mise en évidence d'un ordre de type anti ferroélectriques complexe (**AFE2**) très bien établi avec une séquence complexe FV / FO/ FV / FV / FO / FV / FO / FO comme déjà identifié pour le m=8
- ✓ **la formation d'amas de tungstène principalement localisés au centre des couches $(PO_2)_2(WO_3)_m$ liée à la formation d'un état ODC : ODC2.**

De la même façon que dans l'état ① nous avons ici la signature d'une coexistence d'un ordre de type AFE et d'un état ODC : AFE2 et ODC2.

L'ordre de type AFE, observé uniquement chez les hauts termes, serait expliqué par le fait que plus la valeur de m augmente, plus le système se rapproche structuralement du WO_3 , matériau présentant une phase haute température où les atomes de tungstène sont déplacés de manière anti-ferroélectrique [Kehl1952][Locherer1999].

La formation d'amas de tungstène à l'état modulé a été reportée dans la littérature par Lüdecke *et al* pour le terme m=4 [Lüdecke2001] et identifiée pour les termes 6 et 8 dans ce manuscrit. Jusqu'alors, aucune mention de tels amas n'avait été faite pour le m=10 [Roussel2000a]. On pouvait penser dès lors que cette signature d'un état ODC était caractéristique des bas termes ; le m=8 ayant une position frontière dans les MPTBp, cette hypothèse pouvait tenir jusqu'à cette étude du m=10. L'observation des amas dans le m=10 nous laisse imaginer que des transitions vers des états ODC peuvent subsister dans les « hauts termes ».

Tout comme pour le terme m=8, et contrairement aux bas termes, ce travail met en évidence une compétition entre les états ① (**ODC1 + AFE1**) et ② (**ODC2 + AFE2**).

Essayons à présent de comparer les comportements résistifs observés pour la dernière transition des termes m=8 et m=10, présentée ci-dessous (figures 42 et 43). Ces transitions sont toutes deux caractérisées par une hystérèse large et très dissymétrique avec une transition abrupte et une transition graduelle. Cependant, ces deux comportements sont inversés entre ces deux termes : la transition abrupte correspond au refroidissement du cristal pour le m=8 et au réchauffement du cristal pour le m=10.

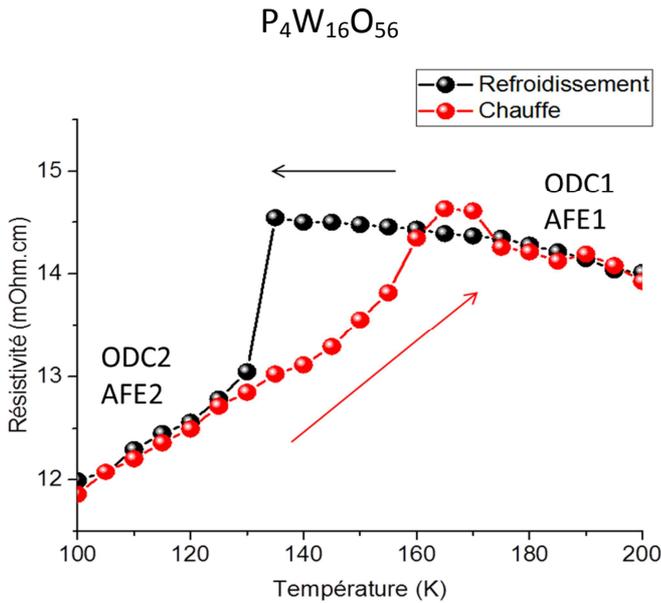


Figure 42 : Troisième transition du $m=8$ présentant une hystérèse thermique d'environ 50K de largeur.

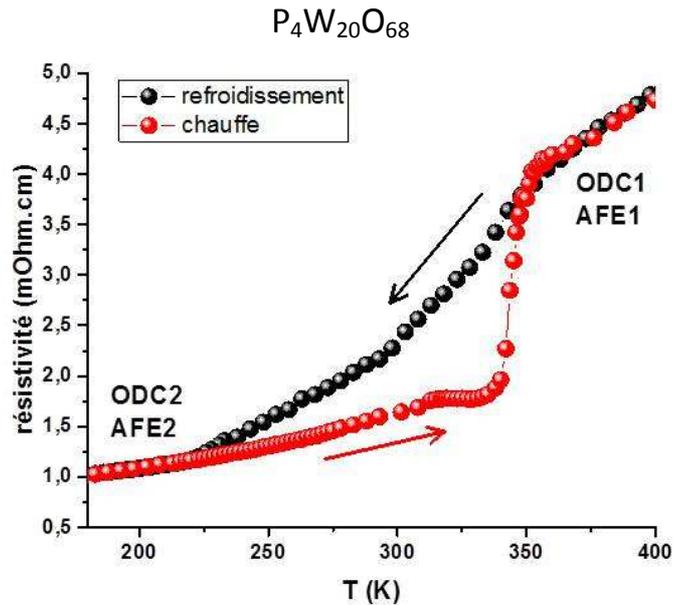


Figure 43 : Deuxième transition du $m=10$ présentant une hystérèse thermique d'environ 140K de largeur.

Or, l'état ① du $m=8$ est caractérisé par l'établissement partiel (*i.e.* dans certaines régions du cristal) d'un ordre de type AFE (AFE1). L'état ② du $m=8$ présente, quant à lui, un ordre complexe de type AFE (AFE2) établi dans l'ensemble du cristal.

Pour le $m=10$ les ordres type AFE sont tous deux bien installés dans l'ensemble du cristal mais dans l'état ① on a une séquence parfaite entre des plans de tungstènes présentant des déplacements antiparallèles alors que dans l'état ② on a une séquence complexe entre ces différents types de plans.

Il est possible de trouver une explication à cette différence de comportement résistif entre le $m=8$ et $m=10$ en supposant que :

- la mise en place d'un ordre AFE bien établi dans l'ensemble du cristal est favorable au système par rapport à un ordre AFE partiel.
- Un ordre AFE parfait est plus favorable qu'un ordre AFE complexe

Dès lors, la transition ① \rightarrow ② est favorable pour la stabilisation du système dans le $m=8$ et la transition est donc abrupte tandis que la transition ② \rightarrow ① est défavorable et conduit à une transition graduelle. Dans le $m=10$, on observe alors l'inverse.

Conclusions et Perspectives

Lors de cette thèse je me suis intéressée aux potentielles compétitions ou coexistences de deux instabilités chez les MPTBp : une instabilité ODC, mise en évidence dans la littérature pour les bas termes de cette famille [Lüdecke2001], et une mise en ordre structurale de type anti-ferroélectrique, reportée pour le $m=10$ par Roussel *et al* [Roussel2000a]. Dans cet objectif, les termes $m=2, 6, 8$ et 10 ont été synthétisés et étudiés, aussi bien structuralement que du point de vue des propriétés de transport.

Le terme $m=2$ avait été précédemment reporté dans la littérature comme ayant un comportement semi-conducteur et ne présentant pas de transition vers un état ODC [Teweldemedhin1991], en désaccord avec les calculs de structure de bandes effectués par Canadell et Whangbo pour ce terme [Canadell1990]. Des échantillons extraits de nouvelles synthèses ont révélé un comportement métallique, présentant une anomalie résistive associée à l'apparition d'une structure modulée commensurable. Cette structure modulée a été résolue et nous avons alors pu montrer que la modulation détectée correspond en fait à un basculement des polyèdres constituant le matériau. Des mesures $I(V)$ ont également révélé une réponse résistive non-linéaire du $m=2$, qui, associée à l'observation d'une anomalie résistive, de l'apparition d'une structure modulée et de l'amollissement d'un mode de phonon à la transition, semble indiquer la présence d'un état à ODC. Ce comportement non-linéaire serait alors lié au dépiégeage de l'ODC.

Pour les bas termes ($m \geq 4$), des transitions résistives vers des états ODC « classiques », c'est à dire décrites par des mécanismes d'emboîtement de la surface de Fermi, avaient déjà été reportées dans la littérature. Une étude des diagrammes de DRX avait pu également mettre en évidence une additivité des ODC lors des transitions successives. Notre objectif était ici de savoir si les caractéristiques structurales identifiées par Lüdecke *et al* [Lüdecke2001] pour le $m=4$ comme étant la signature de l'ODC étaient retrouvées pour le $m=6$. Une étude structurale à 72K et à 45K a donc été menée sur ce dernier terme. La résolution structurale du $m=6$ a été faite au cours de cette thèse et ces structures ont été comparées avec celle du $m=4$ à l'état ODC, obtenue par Lüdecke *et al*. Ceci a permis de retrouver pour le $m=6$ la signature structurale ODC identifiée par Lüdecke *et al* pour le $m=4$ et ainsi démontrer que l'ODC induit, chez les bas termes, de faibles déplacements atomiques et la formation d'amas de tungstène au centre des couches de $(PO_2)_2(WO_3)_m$. Il a également pu être montré que les différentes ondes de modulations apparaissant au cours des transitions successives admises par le $m=6$ « renforcent » ces amas. Les faibles déplacements atomiques associés à l'observation de réflexions satellites de faible intensité sont compatibles avec un faible couplage électron-phonon chez ces deux termes. Dans la description de Peierls, une transition ODC en couplage électron-phonon faible est accompagnée de l'amollissement d'un mode de phonon avec annulation de son énergie à la température de transition. Des expériences de diffusion inélastique des rayons X vont donc être menées très prochainement sur le $m=6$ à l'ESRF sur la ligne ID28 afin de vérifier ce point.

L'étude du haut terme $m=10$, a révélé deux transitions successives, détectées en DRX ainsi que par des mesures de résistivité, mettant en évidence la présence d'un nouvel état modulé à basse température jusqu'alors jamais observé. La structure du $m=10$ a été résolue à l'état fondamental, à 673K, et dans ses deux états modulés commensurablement. La structure du premier état modulé montre de forts déplacements atomiques ainsi qu'une mise en ordre parfaite de type anti-ferroélectrique des déplacements des atomes de tungstène, ce qui avait déjà été observé par Roussel *et al* [Roussel2000a]. Cette structure a été résolue en utilisant des données synchrotron ; elle nous a

permis de mettre en évidence la formation d'amas de tungstène au centre des couches de $(\text{PO}_2)_2(\text{WO}_3)_m$, identifiée précédemment comme la signature d'une ODC lors de l'étude des bas termes. Le premier état modulé du $m=10$ est donc caractérisé par la coexistence d'une ODC et d'une mise en ordre de type AFE. La structure du deuxième état a également été résolue et montre la présence d'amas de tungstène au centre des couches et d'une mise en ordre de type AFE plus complexe. Cette état admet donc également une coexistence d'une ODC et d'un ordre type AFE mais cette fois-ci plus complexe qu'à l'état ①. Le système admet donc une compétition entre l'état ① $\{\text{ODC1}+\text{AFE1}\}$ et l'état ② $\{\text{ODC2}+\text{AFE2}\}$. Notons que la forte intensité des réflexions satellites et les forts déplacements atomiques observés, que ce soit à l'état ① ou à l'état ②, reflètent le caractère fort du couplage électron-phonon du matériau. Cette étude nous a donc permis de montrer que pour le terme $m=10$ il existe encore des instabilités ODC. Cependant, nous nous attendons à voir disparaître cette instabilité lorsque la valeur de m augmente ; l'étude de plus hauts termes, comme le $m=12$ et le $m=14$, serait alors nécessaire pour savoir si un état ODC persiste pour les très hautes valeurs de m et également pour voir s'il existe une amplification du caractère ferroélectrique observé chez le $m=8$ et le $m=10$.

Enfin, nous avons réalisé l'étude du terme intermédiaire $m=8$. Trois états modulés ont été découverts pour ce terme. Deux structures ont pu être résolues et ont permis de mettre en évidence, comme pour le terme $m=10$, une coexistence d'une instabilité ODC et d'une mise en ordre de type AFE, partiellement établie à l'état ① et complexe à l'état ②, pour ces deux états. Une compétition entre états a également pu être mise en évidence. Des études de diffusions inélastiques nous ont permis de mettre en évidence l'existence d'un phonon mou dont l'énergie ne s'annule pas à la transition ce qui peut être interprété comme le reflet du caractère fort du couplage électron-phonon de ce matériau et nous permet d'envisager une nature de type ordre/désordre des transitions. Les mesures de transports effectuées ont révélé une possibilité de modifier le comportement résistif du $m=8$, tout en gardant des températures de transition identiques, en le cyclant thermiquement ou en lui injectant un courant fort. Ce basculement pourrait alors provenir d'une détérioration de la mise en ordre de type AFE. Ceci pourra être vérifié par une résolution structurale du cristal à l'état fatigué. Des mesures de transport ont également été faites sur un cristal dit de « médiocre » qualité montrant alors un comportement résistif proche de celui observé chez les bas termes ; son étude structurale est à envisager. La grande diversité de comportements observés pour des cristaux de composition et de qualité cristalline équivalente, souligne la position critique de ce composé dans le diagramme de phase des MPTBp. Le $m=8$ peut ainsi basculer d'un comportement proche « bas terme » ou « haut terme ». Une étude par microscopie électronique nous renseignerait sur la présence éventuelle de défauts localisés, non visibles par DRX, dans le matériau qui pourraient être à l'origine de ce phénomène. Et enfin, une étude structurale de l'état ② doit également être faite afin de déterminer si celui-ci présente, ou non, une coexistence $\{\text{ODC}+\text{AFE}\}$ et si le caractère incommensurable de la modulation structurale associée à cet état reflète une inhibition de la mise en ordre de type AFE.

N'oublions pas que les termes $m=8$ et $m=10$ présentent des transitions du premier ordre avec hystérèse, dont certaines sont très larges et asymétriques. Ces transitions particulières ont été expliquées par le fait qu'il y a coexistence de domaines dans différents états modulés. On pourrait alors imaginer faire des expériences de diffraction des rayons X résolue en temps afin de sonder le processus de nucléation et d'étudier la dynamique de croissance de ces domaines lors de ces transitions [Laulhé2017].

De façon générale, cette thèse a permis de montrer l'existence d'un comportement métallique des MPTBp $m=8$ et $m=10$ admettant une instabilité ODC, ainsi que l'installation d'une mise en ordre structurale de type anti-ferroélectrique au sein de ces matériaux. Or, un métal ne devrait pas pouvoir admettre de mise en ordre ferroélectrique [Lines2001]. Cependant, P.W. Anderson et E.I. Blount prédirent la possibilité d'existence de matériaux métalliques avec un état ferroélectrique [Anderson1965] et proposèrent le bronze de tungstène au sodium Na_xWO_3 , composé proche des MPTBp, comme bon candidat. A notre connaissance ces propriétés n'ont encore jamais été reportées dans ce composé. Nos résultats tendent alors à montrer que les termes $m=8$ et $m=10$ pourraient être ajoutés à la courte liste des matériaux métalliques ferroélectriques reportés à ce jour dans la littérature [Shi2013 ; Benedek2016 ; Filippetti2016]. Des mesures de polarisation, hors du plan métallique (ab) en espérant un comportement suffisamment isolant grâce à l'anisotropie du matériau, devons alors être effectuées sur ces deux termes. Nous aurions donc ici des systèmes très particuliers puisqu'ils seraient métalliques ayant des propriétés anti-ferroélectriques et admettant une ODC.

Par la suite, il serait intéressant d'effectuer des mesures sous pression sur le $m=8$ et $m=10$ afin d'observer ses effets sur la coexistence {ODC+AFE} présentée par ces termes. Ceci permettrait également de savoir si ces deux phénomènes sont couplés l'un à l'autre ou si l'un des deux est favorisé par rapport à l'autre.

Et enfin, un état supraconducteur a été observé chez le terme $m=7$ [Hess1997c] des MPTBp et dans un $m=8$ MPTBh [Pautrat-unpublished] dopé au plomb ; nous sommes donc amenés à penser qu'il est possible que d'autres termes des MPTBp présentent ce type d'instabilité électronique. Des mesures de résistivité à très basse température devront alors être effectuées sur tous les termes des MPTBp afin de tenter de déterminer si ces instabilités AFE et ODC favorisent ou inhibent l'établissement d'un état supraconducteur au sein de ces matériaux.

REFERENCES

- [Abrikosov1969] :A. A. Abrikosov;Europhysics Letters, Vol. 49, n°6, 2000
- [Agilent2014] : *CrysAlis PRO*, Agilent Technologies Ltd, Yarnton, Oxfordshire, England , 2014
- [Anderson1965]: P. W. Anderson et E. I. Blount; Physical Review Letters Vol 14, n°7; 1965
- [Angel2007]: R. J. Angel, M. Bujak, J. Zhao, G. D. Gattac and S. D. Jacobsend; J. Appl. Cryst. 40, p.26–32; 2007
- [Aubry1992] : S. Aubry,G. Abramovici et J. -L. Raimbault; Journal of Statistical Physics, Vol 67, Issue 3–4, p.675–780; 1992
- [Aubry 1993] : S.Aubry ; Journal de physiques IV, colloque C2, supplément au Journal de Physique I, Vol3 ; 1993
- [Baran1990]: E.J. Baran, I.L. Botto, N.KinomuraetN.Kumada; Journal of solid state chemistry 89, p.144-146; 1990
- [Bechtold2009] : P. S. Bechtold, Galvanometric Transport: from Hall Effect to AMR, Lecture notes presented at the 40th IFF Spring School, ForschungszentrumJülich, 2009
- [Bednorz1986]: J.G.Bednorz, K.A. Z.Müller, Physik B - Condensed Matter 64, p. 189; 1986
- [Becker1999] :B.Beckeret al.,Phys. Rev. B 59, 7266–7269, 1999.
- [Beierlein1999] :U.Beierlein, J.Dumas, C.Schlenker, D.Groult, Ph.Labbé, E.Balthes, E.Steep, G.Bonfait ; J. Phys. IV France **09**, p.375 -377 ; 1999
- [Beierlein2000] : U. Beierlein, C. Hess, C. Schlenker, J. Dumas, R. Buder, D. Groult, E. Steep, D. Vignolles and G. Bonfait ; Eur. Phys. J. B **17**, p.215-226 ; 2000
- [Beierlein2003] :U. Beierlein, C. Schlenker, J. Dumas, and M. Greenblatt; Phys. Rev. B 67, 2003
- [Beille1991] : J. Beille, A. Rötger, J. Dumas and C. Schlenker ; Philosophical Magazine Letters ; vol.64, n°4, p.221-226 ; 1991
- [Beille2001] : J. Beille, U. Beierlein, L. Dumas, C. Schlenker and D.Groult; J. Phys. condensed Matter 13; p.1517-1527; 2001
- [Benedek2016]: N. A. Benedeket T. Biro; Journal of Materials Chemistry C, Vol 18; 2016.
- [Benmoussa1982]: A. Benmoussa, Ph. Labbe, D. Groult, B. Raveau ; Journal of Solid State ChemistryVolume 44, Issue 3, p.318–325; 1982
- [Benmoussa1984] : A.Benmoussa, D.Groult, B.Raveau, Revue de chimie minérale vol.21, n°6, p.710-720; 1984
- [Berthier1976] : C. Berthier, P. Molinié and D. Jérôme, Solid State Comm. 18; p.1393; 1976
- [Bhattacharya1985] : S. Bhattacharya, J. P. Stokes, M. O. Robbins, R. A. Klemm; Physical Review Letters Vol 54; n°22; 1985
- [Blessing1995] :R.H.Blessing, ActaCryst. A5, 33-38, 1995.

- [Bouffard1981] : S.Bouffard, *Désordre et conductivité des métaux organiques*, 1981
- [Briggs1981] : A. Briggs, P. Monceau, M. Nunez-Regueiro, M. Ribault and J. Richard; *J. Physique* 42; p.1453-1459; 1981
- [Brusetti1981] :R.Brusetti, B. K.Chakraverty, J.Devenyi, J.Dumas, J.Marcus and C.Schlenker ; *Recent Developments in Condensed Matter Physics*, ed. by J.T.Devreese; L.F.Lemmens, V.E. Van Doren, J.Van Royen, Eds Plenum, New-York, Vol2 p.181, 1981
- [Buder1982] :R.Buder, J.Devenyi, J.Dumas, J.Marcus, J.Mercier, C.Schlenker, H.Vincent; *J. Phys. Lett.* 43 L59; 1982
- [Brucker2013]: Brucker AXS Inc. APEX2, SAINT and SADABS; Bruker: Madison, Wisconsin, USA, 2013.
- [Canadell1990] : E. Canadell and M.H. Whangbo ; *Journal of solid state chemistry* 86 ; p.131-134 ; 1990
- [Canadell1991]:E.Canadell, M.Whangbo; *Phys. Rev. B* vol.43; 1991
- [Carneiro1976] : K. Carneiro, G. Shirane, S. A. Werner, S. Kaiser; *Phys. Rev B* Vol 13, n°10; 1976
- [Chan1973] :Chan, S.-K.and V. Heine, *J. Phys. F: Metal Phys.*Vol3, p.795, 1973
- [Chaussy1976] :J.Chaussy, P. Haen, J.C. Lasjaunias, P.Monceau and G. Waysand; *Solid State Comm.* 20; p.759; 1976
- [Cohen1976]: M. J. Cohen, P. R. Newman, A. J. Heeger; *Physical Review Letters*; Vol37; n°22; 1976
- [Dam1985] :B.Dam, A. Janner, J.D.H. Donnay, *Phys. Rev. Lett.*55, 2301–2304; 1985
- [Delaplace1976] : R. Delaplace; Ph. Molinie, and D. Jérôme; *Le journal de physique Lettres* 37; 1976
- [DeWolff1981] :P.M.De Wolff, T.Janssen, A.Janner ; *Acta Cryst.*A37, p.625-636 ; 1981
- [Dugdale2016] : S. B. Dugdale; *Physica Scripta*, Vol. 91 ; n°5 ; 2016
- [Domengès1983] :B. Domengès.B. Raveau ; *Journal of Solid State Chemistry* Vol.50, Issue 2, Pages 173-179; 1983
- [Domengès1984] : B. Domengès, M. Hervieu, B. Raveau, R.J.D. Tilley ;*Journal of Solid State Chemistry*Vol.54, Issue 1, p.10–28, 1984.
- [Domengès1988] : B. Domengès, M. Hervieu, B. Raveau, M. O'Keeffe ; *Journal of Solid State Chemistry*Vol.72, Issue 2, p.155–172, 1988
- [Domengès1990] : B.Domengès, M.Hervieu, B.Raveau ; *Acta Cryst.*B46, p.610-619; 1990
- [Domengès1996] : B. Domengès, P. Roussel, Ph. Labbé, D. Groult ;*Journal of Solid State Chemistry*Vol.127, Issue 2, p.302–307, 1996
- [Dumas1999] : J.Dumas, U. Beierlein, S.Drouard, C. Hess, D. Groult, Ph. Labbe, P.Roussel, G.Bonfait, E.G.Marin, C. Schlenker, *Journal of Solid State Chemistry*, Vol.147; p.320-327; 1999
- [Dumas2000] :J. Dumas, C. Hess, C. Schlenker, G. Bonfait, E. Gomez Marin, D. Groult and J. Marcus; *Eur. Phys. J. B* 14, p.73-82; 2000
- [Dumas2002] : J. Dumas,U. Beierlein, S. Drouard, C. Schlenker; *Solid State Sciences* ; Vol.4, Issue 3, P.379–386; 2002

- [Efros1976]: A. L. Efros, B. I. Shklovskii; *Physica Status Solid B* ; Vol 76; p.475; 1976
- [Escribe-Filippini1989] : C. Escribe-Filippini, J. Beille, M.Boujida, J. Marcus and C. Schlenker; *Physica C*162-164; p.427; 1989
- [ESRF] : <http://www.esrf.eu/UsersAndScience/Experiments/DynExtrCond/ID28/BeamlineLayout>
- [Fleming1979] : R. M. Fleming, C. C. Grimes; *Physical Review Letters*; Vol.42; n°21, p.1423; 1979
- [Filippetti2016] : A. Filippetti, V. Fiorentini, F. Ricci, P. Delugas et J. Iniguez ; *Nature Communications*, 7 :11211 ; 2016
- [Forro1991] : L. Forro, *Solid State Comm.* 73; p.265; 1990
- [Foury1991]: P. Foury, J.-P. Pouget, E. Wang and M. Greenblatt; *Europhys. Lett.*, Vol 16, p.485-490; 1991
- [Foury1993a] : P. Foury, J.P. Pouget, Z.S. Teweldemendhin, E. Wang, M. Greenlatt and D. Groult ; *Journal de physique IV, colloque C2, supplément au journal de physique I, volume 3, juillet 1993*
- [Foury1993b] :P. Foury, J.P. Pouget, Z.S. Teweldemedhin, E. Wang, M. Greenblatt; *Synth. Metals* 56,p.2605; 1993
- [Foury1993c]: P. Foury et J.P. Pouget, *Int. J. Mod. Phys. B*07, p.3973; 1993
- [Foury1999]:P. Foury, P. Roussel, D. Groult, J.P. Pouget; *Synthetic Metals*103;p.2624;1999
- [Foury-Leylekian2002] : P Foury-Leylekian, E Sandré, S Ravy, JP Pouget... - *Physical Review B*66; 2002
- [Friedel1969] : J. *Friedel, The Physics of Metals*, edition J. Ziman, Cambridge University Press, Cambridge, *Chapter 8*; 1969
- [Friend1978] : R. H. Friend, D. Jérôme, D.M. Schleich and P. Molinié, *Solid State Comm.* 27; p.169; 1978
- [Fröhlich1950] :H.Fröhlich, *Phys. Rev.* Vol 79, p.845, 1950
- [Fujishita1990] : H. Fujishita, C. Murayama, N. Mori and M. Sato, *J. Phys.: Condensed Matter* 2; p.8751; 1990
- [Galli2000] : F.Galli, S. Ramakrishnan, T.Taniguchi, G.J. Nieuwenhuys, J.A. Mydosh, S. Geupel, J. Lüdecke et S. van Smaalen ; *Physical Review Letters* vol 85 n°1, p.158-161, 2000
- [Galli2002] F Galli, R Feyerherm, R W A Hendriks, E Dudzik, G J Nieuwenhuys, S Ramakrishnan, S D Brown, S van Smaalen and J A Mydosh; *J. Phys.: Condens. Matter*14(2002) 5067–5075
- [Giroult1981] :J.P. Giroult, M. Goreaud, Ph. Labbé, B. Raveau, *Acta Cryst.*, B37, p.2139; 1981
- [Giroult1982] : J.P.Giroult, M.Goreaud, Ph. Labbé, B. Raveau , *Journal of Solid State* 44, p.407; 1982
- [Goldschmidt1931] :V.Goldschmidt; C.Palache; M.Peacock; *Übercalaverit: Neues Jahrb.Mineral, Beilage-Band* 63, Abt.A. p.1-58 ; 1931
- [Gor'kov2012]: L. P. Gor'kov; *Physical Review B*85, 165142; 2012.
- [Greenblatt1996] : M Greenblatt; *Physics and chemistry of low-dimensional inorganic*, Edited by C.Schlenker et al.; Plenum Press, New York; 1996
- [Gurvitch1981]: M. Gurvitch; *Physical Review B*; Vol.24, n°12, 1981
- [Guyot1983] : H.Guyot, C.Escribe-Filippini, G.Fourcaudot, K.Konate and C.Schlenker ; *J.Phys. C: Solid State Phys.* 16; p.1227-1232; 1983
- [Grüner1988] :G. Grüner, *The dynamics of charge-density waves*; *Rev. Mod. Phys.* Vol 60, p.1129, 1988

- [Grüner1996] :G.Grüner, *Density Waves in linear chain compounds,Physics and Chemistry of Low-Dimensional Inorganic Conductors*, edited by C.Schlenker et al. Plenum Press, New York, 1996
- [Grüner2000] : G. Grüner, *Density Waves in Solids*, Perseus Books, 2000
- [Haüy1784] : R.J.Haüy,*Essai d'une théorie sur la structure des cristaux ; 1784*
- [Héritier2013] : M. Héritier, *Physique de la matière condensée: des atomes froids aux supraconducteurs*,EDP Sciences, Collection QuinteSciences, 2013
- [Hess1996] :C. Hess, C. Schlenker, J. Dumas, M. Greenblatt and Z. S. Teweldemedhin; Physical Review B54, p.4581; 1996
- [Hess1997a]: C. Hess; C. Schlenker, J. Dumas;M. Greenblatt;E. Canadell, M.H. Whangbo; Synthetic Metals 86, p.2189; 1997
- [Hess1997b] : C. Hess, C. Le Touze, C.Schlenker, J. Dumas, D.Groult - Synthetic metals86, p.2157-2158; 1997
- [Hess1997c] : C. Hess, C.Schlenker, G.Bonfait, J. Marcus;Physica C: SuperconductivityVol.282–287, Part 2, p.955–956; 1997
- [Hess1997d] : C. Hess, C. Schlenker, G. Bonfait, T. Ohm, C.Paulsen, D.Dumas, Z.Teweldemedhin, M.Greenblatt, J.Marcus and A.Almeida; Solid State Communications, Vol.104, Issue 11, p.663-668; 1997
- [Hess1997f] : C. Hess;C. Le Touze ; C. Schlenker ;J. Dumas;D. Groult; J. Marcus ;Synthetic Metals 86; p.2419; 1997
- [Hess1997e] : C. Hess, A.Ottolenghi, J.P.Pouget, C.Schlenker, Synthetic metals86, p.2169-2170; 1997
- [Hess1999]: C. Hess, C.Schlenker, G.Bonfait, E.G. Marin; Physica B: Condensed Matter259-261, p.974-975; 1999
- [Hübschle2011]: MoleCoolQt ; C. B. Hübschle and B. Dittrich; J. Appl. Cryst. (2011). 44, 238-240
- [Ido1979] : M. Ido, K. Tsutsumi, T. Sambongi and N. Mori; Solid State Comm. 29, p.399, 1979
- [Inoue1988] : M. Inoue, S. Ohara, S. Horisaka, M. Koyano and H. Negishi; phys. Stat. Sol. B, 148, p.659; 1988
- [Janner1977] :A.Janner, T.Janssen, Phys. Rev.B, **15**, p.643–658 ; 1977
- [Janssen1995]. T.Janssen, A.Janner, A.Looijenga-Vos, P.M.DeWolff ;*International Tables for Crystallography Vol.C*, ed. A.J.C.Wilson, p.795-835. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht; 1995
- [Janssen2006] :T.Janssen et al. , *International Tables for crystallography vol C*, edA.J.C.Wilson, p.907-955, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht; 2006
- [Janssen2007]: T.Janssen, G.Chapuis, M.de Boissieu ; *Aperiodic Crystals, From Modulated Phases to Quasicrystals*; International Union of Crystallography Monographs on Crystallography , Oxford science publications; 2007
- [Johansson1936] : C. H. Johansson,J. O. Linde, Röntgenographische und elektrische Untersuchungen des CuAu-Systems ; Annalen der physikVolume 417, Issue 1, p.1–48; 1936
- [Johannes2008]: M. D. Johannes et I. I. Mazin, Physical Review B 77, 165135, 2008.
- [Kapitza1929] : P. L. Kapitza, Proc. Roy. Soc. A123, p.292; 1929
- [Kehl1952] : W. L. Kehl, R. G. Hay and D. Wahl; journal of applied physics, vol23; p.212; 1952
- [Kinomura1988] :N.Kinomura, M.Hirose, N.Kumada,F.Muto, T.Ashida, Journal of Solid State Chemistry 77, p.156-161, 1988

- [Kisslinger2017]: F. Kisslinger, C. Ott, H. B. Weber; Physical Review B95, 024204; 2017
- [Kittel2007] : C. Kittel ; *Physique de l'état solide* ; 8^{ème} édition, Dunod, Paris ; 2007.
- [Kohn1959] :W.Kohn, Phys. Rev. Lett.Vol 2, p.393, 1959
- [Kolincio2013] :K.K.Kolincio, *Study of thermal and electronic transport properties in low dimensional oxides*, 2013
- [Kolincio2016] :K.K.Kolincio, R.Daou, O.Pérez, L.Guérin, P.Fertey, A.Pautrat, Phys. Review B 94, 2016
- [Kusmartseva2009]: A. F. Kusmartseva, B. Sipos, H. Berger, L. Forro and E. Tutis; Physical Review Letters 103,236401; 2009
- [Labbé1986] :Ph.Labbé, M.Goreaud, B.Raveau; Journal of Solid State Chemistry, 1986
- [Labbé1992] :Ph. Labbé, Key Engineering Materials, 1992
- [Ladd2003] :M.F.C. Ladd,R.A. Palmer, *Structure Determination by X-ray Crystallography*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New-York, 2003.
- [Laulhé2017] : C. Laulhé, T. Huber, G. Lantz, A. Ferrer, S. O. Mariager, S. Grübel, J. Rittmann, J. A. Johnson, V. Esposito, A. Lübcke, L. Huber, M. Kubli, M. Savoini, V. L. R. Jacques, L. Cario, B. Corraze, E. Janod, G. Ingold, P. Beaud, S. L. Johnson, et S. Ravy ; Phys. Rev. Lett. 118, 247401; 2017
- [Lee1973] :P. A. Lee, T. M. Rice, and P. W. Anderson, *Fluctuation Effects at a Peierls Transition*, Phys. Rev. Lett. Vol 31, p.462, 1973
- [Lehmann1993] :J. Lehmann, C. Schlenker, C. Le Touze, A. Rotger, J. Dumas, J. Marcus, Z.Teweldemedhin, M. Greenblatt; :Journal de physique IV, colloque C2, supplément au journal de physique I, Vol.3, 1993
- [Leroux2012] : M.Leroux, *Supraconductivité, Onde de Densité de Charge et Phonons Mous dans le cas des dichalcogénures 2H-NbSe₂ et 2H-NbS₂, ainsi que du composé intermétallique Lu₅Ir₄Si₁₀*, 2012
- [LeTouze1995] : C. Le Touze, G. Bonfait, C. Schlenker, J. Dumas, M. Almeida, M. Greenblatt, Z.S. Teweldemedhin, J. Phys. I France Vol5, n°4,p.437-442, 1995
- [LeTouze1996] : C. Le Touze, G. Bontait, C. Schlenker, J. Dumas, M. Almeida, M. Greenblatt ; Czechoslovak Journal of Physics46, p.2617 ; 1996
- [LeTouze1997] : C. Le Touze, L.H. Nguyen, C. Schlenker, E. Steep and M. Greenblatt ; SyntheticMetals 86, p.2133; 1997
- [Levallois2011] : J.Levallois, *Oscillations quantiques et magnéto-transport dans des systèmes à fortes corrélations électroniques*, 2011
- [Lines2001] : M.E. Lines et A.M. Glass ; *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials* ; Oxford Univ. Press, 2001
- [Locherer1999] : K. R. Locherer, I. P. Swainson, E. K. H. Salje ; Journal of Physics : Condensed Matter 11 ; p.4143-4156 ; 1999
- [Lorenzo1998]: J. E. Lorenzo, R. Currat, P. Monceau, B. Hennion, H. Berger, F. Levy ; J. Phys. Condensed Matter Vol. 10 ; p.5039-5068 ; 1998.
- [Lours2015] : cours de Philippe Lours et Fabien Baillon, école des Mines Albi-Carmaux :*Au Cœur des Matériaux Cristallin*, 2015.
- [Lüdecke2001] :J. Ludecke, A. Jobst,S. Van Smaalen; Europhysics Letters, Vol. 49, n°3, 2001

- [Maeda1983]: A. Maeda, M. Naito, S. Tanaka ; Solid State Communications ; Vol.47, n°12, p.1001-1005 ; 1983.
- [Martinez-de La Cruz2005]A. Martínez-de la Cruz, F.E. Longoria Rodríguez, J. Ibarra Rodríguez ; Solid State Ionics ; Vol. 176, Issues 35–36, p. 2625–2630 ; 2005
- [Martinez-de La Cruz2007]; A. Martínez-de la Cruz, F.F.L.Rodríguez, L.T. Gonzalez, L.M.Torres-Martinez; Electrochimica Acta; Vol. 52; p. 6490-6495 ; 2007
- [Martinez-de La Cruz2008]A.Martínez-de la Cruz ,F.E.L.Rodríguez ; Journal of Physics and Chemistry of Solids**69**, p.830-834 ; 2008.
- [Martinez-de La Cruz2009]A.Martínez-de la Cruz ,F.E.L.Rodríguez ;Electrochimica Acta 54, p.3176-3183 ; 2009
- [Mascaraque2002] : A.Mascaraque, L.Roca, J.Avila, S.Drouard, H.Guyot, M.C.Asensio ; Phys. Rev. B 66, 2002
- [Mermin1966] : N. D. Mermin et H. Wagner ; Physical ReviewLetters, Vol.17, n°22, 1966.
- [McMillan1975]: W. L. McMillan; Physical Review B, Vol.12, n°4; 1975.
- [McMillan1977] W. L. McMillan, Phys. Rev. B 16, p. 643–650, 1977
- [Monceau2012] :Pierre Monceau,*Electronic crystals: an experimental overview*, Advances in Physics, p.325-581, 2012
- [Monceau2015]: P. Monceau; Physica B 460; p.2-5; 2015
- [Ohara1991] S.Ohara, M.Koyano, H.Negishi, M.Sasaki and M.Inoue ;Phys Stat Sol B 164, p.243; 1991
- [Ohara1992]:S.Ohara, H.Negishi and M.Inoue, phys stat solid B 172, p.419; 1992
- [Ong1977]: N. P. Ong, P. Monceau; Physical Review B; Vol 16; n°8; 1977
- [Oszlanyi2004] : G. Oszlanyi, A. Suto, Acta Cryst. A60, 134-141, 2004.
- [Ottolenghi1995] :A.Ottolenghi, P.Foury, J.P.Pouget, Z.S.Teweldemedhin, M.Greenblatt, D.Groult, J.Marcus, C.Schlenker ; Synthetic Metals, Vol70, p.1301-1302 ; 1995
- [Ottolenghi1996] :A.Ottolenghi, J.P.Pouget - Journal de Physique IFrance, p. 1059-1083 ; 1996
- [Palatinus2007] : L. Palatinus, G. Chapuis, J. Appl. Crystallogr. 40 (4), 786–790, 2007.
- [Paul2014] : S.Paul, A.Ghosh, T.Sato, D.D.Sarma, T.Takahashi, E.Wang, M.Greenblatt and S.Raj ; EurophysicsLetters, Vol105, n°4 ; 2014
- [Paul2016] : S.Paul, S.Kumari, S.Raj ; Journal of Electron Spectroscopy and Related PhenomenaVolume 208, p.67–73; 2016
- [Pautrat-unpublished] : A. Pautrat, S. Encina et P.Pedrazzini ; travail non publié
- [Peierls1955] :R. E. Peierls,*Quantum Theory of Solids* (Oxford University Press, London), p.108,1955
- [Pérez2009]: O.Pérez, Habilitation à Diriger des Recherches, « *Le formalisme des super-espaces : apériodicité, désordre et modélisation* » ; 2009
- [Pérez2013]:O. Pérez,L.Elcoro, J. M. Pérez-Mato, V.Petríček; ActaCrystallographicaSection B Structural Science Crystal Engineering and Materials 69, p.122; 2013
- [Petrvic1989] : M. Petrvic, L. Forro, J. R. Cooper and F. Lévy, Phys. Rev. B40, P.8064; 1989
- [Petricek1995] :V. Petříček, A. van der Lee, M. Evain, ActaCryst.A51, p.529-535, 1995

- [Petricek2006] :V.Petricek, M.Dusek, L.Palatinus, Crystallographic computing system jana2006 ; Institute of Physics, Academy of sciences of the Czech Republik, Prague, 2006.
- [Petricek2014] : V.Petricek, M.Dusek, L. Palatinus ; Z. Kristallogr. 229(5), 345-352, 2014.
- [Petricek2016] :V.Petricek, V.Eigner, M.Dusek, A.Cejchan, Z. Kristallogr., Vol.231 Issue5, p.301–312, 2016
- [Pouget1996] :J.P.Pouget, *Structural and dynamical aspects of the charge density wave instability, Physics and Chemistry of Low-Dimensional Inorganic Conductors*, edited by C.Schlenker et al. Plenum Press, New York, 1996
- [Pouget2016]: J.-P. Pouget; C.R. Physique 17; p.332-356; 2016
- [Pouget1991]: J.-P. Pouget, B. Hennion, C. Escribe-Filippini, M. Sato; Physical Review B, Vol. 43; n°10; 1991
- [Raimbault1995] : J-L Raimbault and S Aubry ; J. Phys. Condens. Matter 7, p.8287-8315; 1995
- [Richard1982] : J. Richard, P. Monceau, M. Papoular, M. Renard; Journal of Physics C : Solid State Physics ; Vol.15, n°35 ; 1982
- [Requardt2002] : H. Requardt, J. E. Lorenzo, P. Monceau, R. Currat, M. Krisch; Phys Rev B Vol.66; 214303; 2002
- [Rice1973]M.J. Rice et S. Strässler, *Effects of fluctuations and interchain coupling on the peierls transition*, Solid State CommunicationsVol13, p.1389-1392, 1973
- [Roca2004] :L.Roca, A.Mascaraque, J Avila, S Drouard, H Guyot, M. C. Asensio. Phys. Rev. B69; 2004
- [Rodríguez2006] : F.E.L.Rodríguez, A.Martinez-de la Cruz, E.L.Cuéllar ; J. Power Sources180, p.1314–1319 ; 2006
- [Rosnagel2011]K.Rosnagel, *On the origin of charge-density waves in select layered transition-metal dichalcogenides*; J.Phys. Condens.MatterVol 23, 2011
- [Rötger1993a] :A Rötger, C Schlenker, J Dumas, E Wang Synthetic Metals, 55-57, p.2670-2675; 1993
- [Rötger1993b] : A. Rötger, J. Beille, J ;M. Laurant and C. Schlenker; Solid State Comm., vol 87; n°10, p.913-916; 1993
- [Rötger1994] :A.Rötger, J.Lehmann, C.Schlenker, J.Dumas, J.Marcus, Z.S.Teweldemedhin, M.Greenblatt; Europhysics Letters, Vol25, n°1; 1994
- [Roussel1996] :P.Roussel, Ph.Labbé; Journal of Solid State Chemistry, Vol122, Issue 2, p.281-290; 1996
- [Roussel1998] :P.Roussel, G.Mather, B.Domengès, D.Groult, Ph.Labbé ; ActaCryst. B54, p.365-375;1998
- [Roussel1999a]: P.Roussel, P.Foury-Leylekian, B.Domengès, D.Groult, Ph.Labbé, J.P.Pouget, Eur.Phys.J. B12, p.497-508; 1999
- [Roussel1999b] : P. Roussel ; *Cristallogénèse et études structurales des bronzes phosphates de tungstène $(PO_2)_4(WO_3)_{2m}$ et $A_x(PO_2)_4(WO_3)_{2m}$ ($A=Na, K, Pb$) : modulations et ondes de densité de charge* ; 1999
- [Roussel2000a] : P. Roussel, Ph. Labbé, H. Leligny, D. Groult, P. Foury-Leylekian, J. P. Pouget, Phys. Rev. B 62, p.176, 2000
- [Roussel2000b] : P.Roussel, Ph.Labbé, D.Groult - Acta Crystallographica Section B56, p.377-391; 2000
- [Roussel2001] : P.Roussel, O.Pérez, Ph.Labbé - Acta Crystallographica Section B57, p.603-632 ; 2001
- [Roussel1997]: P.Roussel, D.Groult, C.Hess, Ph.Labbé, C.Schlenker; J. Phys. Condens. Matter 9, p.7081–7088; 1997
- [Salje1999]: E. K. H. Salje, A. Aird, K. Locherer, S. Hayward, J. Novak, J. Chrosch; *Ferroelectrics*, Vol.223, p.1-10; 1999

- [Sheldrick2008] : G. Sheldrick, CELL_NOW; University of Göttingen, Germany, 2008.
- [Sheldrick2009] : G. Sheldrick, TWINABS; University of Göttingen, Germany, 2009.
- [Schlenker1995] : C.Schlenker, C.LeTouze, C.Hess , Synthetic Metals Vol 70, Issues 1–3, p. 1263-1266; 1995
- [Schlenker1996a] : C.Schlenker, C.Hess, C.Le Touze, J.Dumas ; Journal de Physique I France 6 ; p.2061-2078 ; 1996
- [Schlenker1996b] Claire Schlenker, *Charge density waves in quasi two-dimensional inorganic conductors-molybdenum and phosphate tungsten bronzes, Physics and Chemistry of Low-Dimensional Inorganic Conductors*, edited by C.Schlenker et al. Plenum Press, New York, 1996
- [Shi2013]: Y. Shi, Y. Guo, X. Wang, A. J. Princep, D. Khalyavin, P. Manuel, Y. Michiue, A. Sato, K.Tsuda, S. Yu, M. Arai, Y. Shirako, M. Akaogi, N. Wang, K. Yamaura et A. T. Boothroyd; Nature Materials, Vol12; p.1024; 2013
- [Sinchenko2014] : A. A. Sinchenko, P. Lejay, O. Leynaud and P. Monceau, Solid State Comm. 188, 67; 2014
- [Sipos2008]: B. Sipos, A. F. Kusmartseva, A. Akrap, H. Berger, L. Forró& E. Tutis ; Nature Materials7, 960 - 965 (2008)
- [Smith1975] : T. F. Smith, R. N. Shelton and R.E. Schwall; J. Phys. F: Metal Phys. Vol 5; p.1713; 1975
- [Stojchevska2017] : L. Stojchevska, M. Borovsak, P. Foury-Leylekian, J.-P. Pouget, T. Mertelj, D. Mihailovic ; Physical Review B 96 ;035426 ; 2017.
- [Suderow2005] : H. Suderow, V.G. Tissen, J. P. Brison, J. L. Martinez and S. Vieira; Physical Review Letters 95; p.117006; 2005
- [Teweldemedhin1991] :Z.S. Teweldemedhin, K.V. Ramanujachary; Journal of Solid State Chemistry Vol 95, Issue 1, p.21-28, 1991
- [Teweldemedhin1992] :Z.S.Teweldemedhin, K.V.Ramanujachary, M. Greenblatt, Physical Review B46, p.7897; 1992
- [Toudic2015] : B.Toudic , Reflets de la Physique n°44-45, p.18-24 ; 2015
- [VanMeerssche1984] : M.VanMeerssche, J.Feneau-Dupont, *Introduction à la cristallographie et à la chimie structurale*, éditions Peeters, 1984.
- [VanSmaalen2007] : S.VanSmaalen,*IncommensurateCrystallography*, International Union of Crystallography Monographs on Crystallography, Oxford science publications; 2007 (traitement d'une modulation commensurable : Superstructures and the commensurate approximation: p.113-124)
- [Varma1983] : C.M.Varma et A.L.Simons; Phys. Rev. Lett. 51 ; p. 138–141 ; 1983
- [VonLaue1915]:M.Von Laue, *Concerning the detection of X-ray interferences*;Nobel Lecture, 1915.
- [Wang1987] :E.Wang, M.Greenblatt - Journal of Solid State Chemistry, Vol68, Issue 1; p.38-44; 1987
- [Wang1989] :E.Wang, M.Greenblatt, I.E.I. Rachidi, E.Canadell, S.Vadlamannati, Physical Review B39, Issue 17, 1989
- [Weber2011] :F. Weber, S. Rosenkranz, J.-P. Castellán, R. Osborn, R. Hott, R. Heid, K.-P.Bohnen, T. Egami, A.H. Said, and D. Reznik; Physical Review Letters 107; 2011
- [Whangbo1991] :M.H.Whangbo, E.Canadell, P.Foury, J.P.Pouget, Science Vol 252, Issue 5002, p.96-98; 1991
- [Witkowski1997] :N.Witkowski, M.Garnier, D.Purdie, Y.Baer, D.Malterre, D.Groult, Solid state Com., Vol103, n°8, p.471-475; 1997

- [Yamaoka2012] : H. Yamaoka, Y. Zekko, I. Jarrige, J.-F. Lin, N. Hiraoka, H. Ishii, K.-D. Tsuei and J. Mizuki; Journal Of Applied Physics 112, 124503; 2012.
- [Yamamoto1982] : A. Yamamoto ; Acta Cryst. A38, p.87-92 ; 1982
- [Yamamoto2001] : A. Yamamoto, Toward automatic analysis of modulated and composite crystals. Ferroelectrics 250, p.139-142; 2001
- [Yamamoto2005] : A. Yamamoto, Superspace Groups for One-, Two- and Three-Dimensionally Modulated Structures, Advanced Materials Laboratory, Tukuba, Japan; 2005,
<http://wcp-ap.eng.hokudai.ac.jp/yamamoto/spgr.html>;
- [Yan1995] : Y. Yan, M. Kleman, C. LeTouze, J. Marcus, C. Schlenker, P. A. Buffat, Europhysics Letters Vol30, n°1 ; 1995
- [Zettl1983] : A. Zettl, G. Grüner; Solid State Communications; Vol.46, n°1, p.29-32; 1983.
- [Zevin1995] : L. S. Zevin, G. Kimmel, *Quantitative X-Ray Diffractometry*, edited by I. Mureinik, 1995.
- [Zha2000] : C.-S. Zha, H. Mao, R. J. Hemley ; Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, vol. 97, n°25, 13494-13499; 2000
- [Zhu2001] : Z. T. Zhu, J. L. Musfeldt, Z. S. Teweldemedhin, M. Greenblatt, Chem Mater 13, P.2940-2944; 2001
- [Zhu2002] : Z. T. Zhu, J. L. Musfeldt, H. J. Koo, M. H. Whangbo, Z. S. Teweldemedhin, M. Greenblatt, Chem. Mater. 14, p.2607–2615, 2002

**Transitions vers des états électroniques complexes et des
structures super périodiques dans les Bronzes Mono
Phosphates de Tungstène**

ANNEXES

**Transitions vers des états électroniques complexes et des structures super périodiques dans les
Bronzes Mono Phosphates de Tungstène
ANNEXES**

Terme $m=6 : P_4W_{12}O_{44}$

Tableau 1-a: Paramètres de position du terme $m=6$ résolu à 72K

Les coefficients [s,1] et [c,1] sont les termes en sinus et cosinus du déplacement harmonique développé à l'ordre 1 pour l'onde caractérisée par le vecteur \mathbf{q}_a .

Atome		x	y	z	U_{eq} ou U_{iso} (\AA^2)
W1		0.25653(3)	0.08375(2)	0.530524(5)	0.00164(2)
	s,1	0.000580(12)	-0.002440(6)	0.000201(2)	
	c,1	-0.001524(8)	-0.000309(10)	0.000037(4)	
W2		0.26108(3)	-0.26139(2)	0.403017(4)	0.00125(3)
	s,1	0.000155(9)	-0.000438(5)	-0.000114(2)	
	c,1	0.002377(8)	0.000209(11)	-0.000059(4)	
W3		0.75663(2)	0.07666(2)	0.340535(5)	0.00095(3)
	s,1	0.000041(11)	0.000595(4)	-0.000301(2)	
	c,1	0.000457(7)	0	-0.000043(4)	
P1		0.26944(16)	-0.61970(16)	0.29557(3)	0.00093(11)
	s,1	0	0.00023(3)	-0.000158(11)	
	c,1	-0.00054(5)	0	-0.00006(2)	
O1		0.2276(5)	-0.5562(5)	0.23395(11)	0.0048(4)
	s,1	0	-0.00048(9)	-0.00015(3)	
	c,1	0	0	0	
O2		0.4761(4)	-0.0650(5)	0.36122(10)	0.0022(3)
	s,1	0	0.00069(11)	0	
	c,1	0	0	0	
O3		0.9710(5)	-0.1124(5)	0.37075(10)	0.0035(4)
	s,1	0	0.00064(11)	0	
	c,1	0	0	0	
O4		0.0588(5)	-0.7669(5)	0.31249(11)	0.0041(4)
	s,1	0	0	0	
	c,1	0	0	0	
O5		0.2605(6)	-0.0866(4)	0.46518(10)	0.0041(3)
	s,1	0	0	0	
	c,1	0	0	0	
O6		0.2582(5)	-0.4266(4)	0.33236(11)	0.0048(3)
	s,1	0	0.00068(9)	-0.00023(3)	
	c,1	0	0	0	
O7		0.5465(5)	-0.3943(5)	0.42924(10)	0.0030(3)
	s,1	0	0	-0.00014(4)	
	c,1	0	0	0	
O8		0.7530(6)	0.2416(4)	0.40245(9)	0.0040(3)
	s,1	0	0	0	
	c,1	0	0	0	
O9		0.0460(5)	-0.4429(5)	0.43835(11)	0.0029(3)
	s,1	0	0.00026(11)	0	

ANNEXES

	c,1	0.00063(16)	0.00045(11)	0	
O10		-0.0308(4)	0.2230(5)	0.50512(10)	0.0019(3)
	s,1	0	0	0	
	c,1	0	0	0	
O11		0.5305(5)	-0.7156(5)	0.30065(11)	0.0030(3)
	s,1	0	0.00070(11)	0	
	c,1	0	0	0	

Tableau 1-b : ADP (Å) du terme m=6 résolu à 72K

W1		0.00123(4)	0.00194(5)	0.00174(4)	-0.00001(5)	-0.00014(3)	-0.00037(3)
	s,1	0.000200(14)	0.000058(9)	0.000087(12)	0	-0.000013(18)	-0.000091(9)
	c,1	-0.000061(15)	-0.00006(2)	0.00029(2)	-0.000124(7)	0.000100(10)	0
W2		0.00053(4)	0.00147(6)	0.00175(4)	-0.00008(4)	-0.00002(3)	-0.00045(3)
	s,1	-0.000177(11)	-0.000118(7)	-0.000049(11)	-0.000019(12)	0.000045(14)	0.000137(8)
	c,1	0	0.000089(17)	0.00018(2)	0.000097(9)	-0.000088(11)	0.00002(2)
W3		0.00042(4)	0.00086(6)	0.00157(4)	0.00020(5)	0.00012(3)	-0.00005(3)
	s,1	0.000062(11)	0.000053(8)	0.000017(11)	0	-0.000061(15)	-0.000059(7)
	c,1	-0.000007(14)	0	0.00020(2)	0.000082(7)	0	0

Tableau 2 : Paramètres de position du terme m=6 résolu à 45K

Les coefficients [s,1,0], [c,1,0], [s,2,0], [c,2,0] sont les termes en sinus et cosinus du déplacement harmonique développé à l'ordre 1 et 2 pour l'onde caractérisée par le vecteur \mathbf{q}_a ; les coefficients [s,0,1], [c,0,1] sont les termes en sinus et cosinus du déplacement harmonique développé à l'ordre 1 pour l'onde caractérisée par le vecteur \mathbf{q}_{ab} .

Atome		x	y	z	U_{eq} ou U_{iso} (Å ²)
W1		0.99048(3)	-0.08569(4)	-0.5111(2)	-0.00013(7)
	s,1,0	0.00282(4)	0.00019(3)	0	
	c,1,0	-0.00175(3)	0.00411(3)	0.000293(8)	
	s,0,1	0.00176(3)	-0.00100(3)	0.000215(8)	
	c,0,1	0.00101(3)	-0.00215(3)	0.000054(9)	
	s,2,0	0.0032(2)	0.0119(3)	0.00120(11)	
	c,2,0	-0.0091(3)	0	0.00063(7)	
W2		0.50382(2)	0.41778(4)	-0.0722(2)	-0.00065(6)
	s,1,0	-0.00216(3)	0.00026(3)	-0.000060(8)	
	c,1,0	-0.00018(3)	-0.00428(3)	0.000365(7)	
	s,0,1	0.00249(3)	0	0.000169(8)	
	c,0,1	0.00189(3)	-0.00025(3)	0.000331(8)	
	s,2,0	0	0.0088(3)	0	
	c,2,0	-0.0051(5)	0.00135(19)	0	
W3		0.48795(3)	-0.76191(4)	-0.4442(2)	-0.00045(8)
	s,1,0	0.00385(4)	-0.0007	-0.000152(7)	

Transitions vers des états électroniques complexes et des structures super périodiques dans les
Bronzes Mono Phosphates de Tungstène

ANNEXES

	c,1,0	0	0.00072(3)	-0.000273(8)	
	s,0,1	-0.00065(3)	0.00106(3)	0.000170(8)	
	c,0,1	0.00031(3)	-0.00051(3)	-0.000220(8)	
	s,2,0	0	-0.0073(5)	-0.00172(13)	
	c,2,0	-0.0045(4)	-0.0034(4)	-0.00123(9)	
W4		0.99340(3)	-0.42516(3)	-0.3822(2)	-0.00268(16)
	s,1,0	0.00066(3)	0	0	
	c,1,0	0.00035(3)	-0.00106(3)	-0.000450(7)	
	s,0,1	-0.00016(3)	0	0.000177(8)	
	c,0,1	-0.00093(3)	0	0.000035(8)	
	s,2,0	-0.0088(6)	0	-0.00131(18)	
	c,2,0	0.0131(6)	0.0164(5)	-0.00083(13)	
W5		0.00942(3)	-0.26065(4)	-0.1382(2)	0.00033(6)
	s,1,0	-0.00408(4)	0	-0.000046(8)	
	c,1,0	0.00033(2)	-0.00100(3)	-0.000132(8)	
	s,0,1	-0.00067(3)	0.00089(3)	-0.000253(8)	
	c,0,1	0.00078(3)	-0.00058(3)	0.000152(8)	
	s,2,0	0	-0.0045(6)	0.00127(15)	
	c,2,0	-0.0027(4)	0	0	
W6		0.50613(3)	0.07857(3)	-0.2011(2)	-0.00146(13)
	s,1,0	-0.00094(3)	0.00033(3)	0.000032(8)	
	c,1,0	-0.00012(3)	0.00101(3)	-0.000537(7)	
	s,0,1	-0.00021(3)	0.00052(3)	-0.000142(8)	
	c,0,1	-0.00104(3)	0.00032(3)	-0.000068(8)	
	s,2,0	0	0	0	
	c,2,0	0.0106(7)	-0.0124(6)	-0.00078(13)	
P1		0.0199(2)	-0.6215(2)	-0.2473(2)	0.00021(15)
	s,1,0	0.00123(13)	0	0	
	c,1,0	0	0	-0.00036(5)	
	s,0,1	0.00072(19)	0.001	0.00003(5)	
	c,0,1	-0.00018(19)	0	0.00001(5)	
P2		0.4799(2)	-0.1169(2)	-0.3383(2)	0.00019(16)
	s,1,0	0	0	0.00015(5)	
	c,1,0	0	-0.00103(11)	-0.00024(5)	
	s,0,1	0.00064(19)	0	0	
	c,0,1	-0.00002(19)	0	0	
O1		0.2696(5)	-0.5605(6)	-0.4010(3)	0.0026(4)
	s,1,0	0	0	0	
	c,1,0	0	0	-0.00032(10)	
	s,0,1	0	0.001	0	
	c,0,1	0	0	-0.00003(15)	
O2		0.7219(6)	-0.1182(6)	-0.1730(3)	0.0040(5)
	s,0,1	0	0.001	0	
	c,0,1	0	0	0	
O3		0.7811(5)	-0.6053(5)	-0.4143(3)	0.0006(4)
	s,0,1	0	0.001	0	
	c,0,1	0.0017(5)	0	0	
O4		0.2251(5)	-0.0706(6)	-0.1788(3)	0.0005(4)
	s,0,1	0	0.001	0	
	c,0,1	0	0	0	
O5		0.8083(6)	-0.7632(6)	-0.2267(3)	0.0055(5)
	s,1,0	0	0	0	
	c,1,0	0	0.0026(4)	0	
	s,0,1	0	0.001	0	
	c,0,1	0	0	0	

Transitions vers des états électroniques complexes et des structures super périodiques dans les
Bronzes Mono Phosphates de Tungstène

ANNEXES

O6		0.0101(5)	-0.0828(6)	-0.07855(12)	0.0035(6)
	s,1,0	0	0.0044(6)	-0.00075(16)	
	c,1,0	0	0	0	
	s,0,1	0	0.0006(5)	-0.00009(16)	
	c,0,1	0	0	-0.0006	
O7		0.4961(6)	0.0756(5)	-0.3713(3)	0.0023(4)
	s,1,0	0	0.0037(5)	0	
	c,1,0	0	0	-0.00059(8)	
	s,0,1	0	0.001	0	
	c,0,1	0	0	-0.00053(15)	
O8		0.6922(5)	-0.2711(5)	-0.3529(3)	-0.0009(4)
	s,1,0	0	0	0.00004(8)	
	c,1,0	0	0.0016	-0.00005(9)	
	s,0,1	0	0.001	0	
	c,0,1	0	0	0	
O9		0.5231(6)	-0.0587(5)	-0.2737(3)	0.0013(4)
	s,1,0	0	-0.0001(5)	0	
	c,1,0	0	0	-0.0005	
	s,0,1	0	0.0008(5)	0	
	c,0,1	0	0	0	
O10		0.7030(5)	-0.9445(5)	-0.4807(3)	-0.0004(4)
	s,1,0	0	0	-0.00049(12)	
	c,1,0	0	0	0	
	s,0,1	0	0.001	0	
	c,0,1	0	0	0	
O11		0.2011(4)	-0.8981(5)	-0.4680(3)	-0.0007(3)
	s,1,0	0	0	0	
	c,1,0	0	0	-0.00055(9)	
	s,0,1	0	0.001	0	
	c,0,1	0	0	0	
O12		0.9829(7)	-0.5569(6)	-0.3056(3)	0.0048(5)
O13		0.2931(5)	-0.3918(5)	-0.1089(3)	0.0021(4)
	s,1,0	0	0.0026(4)	0	
	c,1,0	0	0	0	
	s,0,1	0	0.001	0	
	c,0,1	0	0	0	
O14		0.9997(5)	-0.2585(6)	-0.44588(18)	0.0019(4)
	s,1,0	0	0	0	
	c,1,0	-0.0025(6)	0	0	
	s,0,1	0	0.001	0	
	c,0,1	0	0.0021	0	
O15		0.2814(5)	-0.2196(5)	-0.5395(3)	-0.0012(4)
	s,0,1	0.0025(5)	0.001	0	
	c,0,1	0	0	0	
O16		0.5048(6)	0.2418(6)	-0.14112(19)	0.0026(5)
	s,1,0	0	0	-0.00044(15)	
	c,1,0	0.0026(5)	0	0	
	s,0,1	0	0.001	0	
	c,0,1	0	-0.004	0	
O17		0.2189(6)	-0.2190(6)	-0.3391(3)	0.0025(4)
O18		0.7949(6)	-0.4431(7)	-0.1051(3)	0.0059(5)
	s,1,0	0	0	-0.00051(15)	
	c,1,0	0	0	0	
O19		0.7779(5)	-0.2732(6)	-0.5493(3)	0.0005(4)
	s,1,0	0	0.0014	0	

ANNEXES

	c,1,0	0	0	0	
O20		0.2817(5)	-0.7141(5)	-0.2390(3)	0.0005(4)
	s,1,0	0	0	0	
	c,1,0	0	0.0024(3)	0	
O21		0.0120(5)	-0.4279(5)	-0.2061(2)	0.0025(4)
	s,1,0	0	0	0	
	c,1,0	-0.0014(5)	0.0019(3)	0	
	s,0,1	0.0024	0.001	0	
	c,0,1	-0.0025	-0.0044	0	
O22		0.4869(5)	-0.5906(6)	-0.5(10)	0.0004(4)
	s,1,0	0	-0.0025(5)	0	
	c,1,0	0	0	0	

Terme m= 2 : P₄W₄O₂₀

Tableau 3-a : Paramètres de position du terme m=2 résolu à 293K

Atome	x	y	z	U _{eq} ou U _{iso} (Å ²)
W1	0.92146(14)	0.66852(4)	0.06121(2)	0.00368(15)
P1	0.9246(9)	0.0303(3)	-0.15545(14)	0.0032(3)
O1	0.8946(19)	-0.1719(7)	-0.0881(9)	0.0099(15)
O2	0.9014(17)	-0.0220(10)	-0.2869(6)	0.0101(13)
O3	0.6994(17)	0.4760(10)	-0.0062(7)	0.0098(12)
O4	0.6538(16)	0.1214(13)	-0.1282(7)	0.0139(12)
O5	1.111(2)	0.1713(11)	-0.1183(12)	0.021(2)

Tableau 3-b : ADP (Å) du terme m=2 résolu à 293K

W1	0.0032(3)	0.0036(3)	0.00133(12)	0.00111(14)	-0.00042(5)
----	-----------	-----------	-------------	-------------	-------------

Tableau 3-c : Distances W-W, W-O et P-O calculées pour le terme m=2 à 293K.

Atome 1	Atome 2	d (Å)
W1	W1	3.6834
W1	O3	1.8389
W1	O3	1.8718
W1	O2	1.9548
W1	O1	1.9759
W1	O4	1.9817
W1	O5	2.0347
P1	O5	1.4043
P1	O2	1.5151
P1	O1	1.5315
P1	O4	1.5651

Tableau 4-a : Paramètres de position du terme m=2 résolu à 110K

ANNEXES

Les coefficients [s,1] et [c,1] sont les termes en sinus et cosinus du déplacement harmonique développé à l'ordre 1 pour l'onde caractérisée par le vecteur \mathbf{q} .

Atome		x	y	z	U_{eq} ou U_{iso} (\AA^2)
W1		0.92085(15)	0.66835(2)	0.061290(11)	0.00265(4)
	s,1	-0.00121(11)	-0.00881(4)	0.004087(16)	
	c,1	-0.00063(12)	-0.00431(4)	0.005499(16)	
P1		0.9189(6)	0.02971(17)	-0.15543(8)	0.0044(3)
	s,1	-0.0041(7)	-0.0088(2)	0.00711(11)	
	c,1	-0.0008(7)	0.0048(3)	-0.00442(11)	
O1		0.9387(17)	-0.1675(6)	-0.0846(3)	0.0129(12)
	s,1	0.0003(15)	-0.0138(7)	0.0029(4)	
	c,1	0.0161(17)	0.0195(8)	0.0149(4)	
O2		0.9159(14)	-0.0196(6)	-0.2873(2)	0.0104(9)
	s,1	0.0004(17)	-0.0083(7)	0.0078(3)	
	c,1	-0.0083(18)	-0.0288(8)	0.0008(3)	
O3		0.6520(15)	0.5227(11)	0.0052(7)	0.0088(13)
	s,1	0.0002(8)	-0.0126(8)	0.0071(3)	
	c,1	-0.0007(13)	-0.0007(12)	-0.0013(6)	
O4		0.6756(12)	0.1480(9)	-0.1308(5)	0.0211(18)
	s,1	-0.0230(15)	-0.0286(15)	0.0063(7)	
	c,1	0.0314(14)	0.0457(14)	-0.0150(6)	
O5		1.1496(13)	0.1499(10)	-0.1236(6)	0.037(2)
	s,1	-0.0231(19)	0.0133(16)	0.0023(8)	
	c,1	0.0343(18)	-0.0152(16)	-0.0165(8)	

Tableau 4-b : ADP (\AA) du terme m=2 résolu à 110K

W1	0.00233(5)	0.00346(9)	0.00216(7)	0.0008(2)	-0.00113(16)	-0.00003(5)
P1	0.0068(3)	0.0042(6)	0.0023(4)	-0.0073(10)	0.0032(10)	0.0002(3)
O1	0.025(2)	0.006(2)	0.0076(14)	0.010(2)	0.004(2)	0.0045(12)
O2	0.0190(14)	0.008(2)	0.0039(11)	-0.026(2)	-0.002(2)	-0.0012(12)
O3	0.016(2)	0.009(3)	0.0012(16)	-0.0056(19)	-0.0004(13)	-0.0053(17)
O4	0.030(3)	0.025(4)	0.008(2)	0.016(3)	0.025(2)	0.027(2)
O5	0.056(4)	0.038(5)	0.016(3)	-0.051(3)	-0.006(3)	-0.001(3)

Terme $m=8$: $P_4W_{16}O_{56}$

Tableau 5 : Paramètres de position du terme $m=8$ résolu à 100K

Les coefficients [s,1], [c,1], [s,2] et [c,2] sont les termes en sinus et cosinus du déplacement harmonique développé à l'ordre 1 et 2 pour l'onde caractérisée par le vecteur \mathbf{q} .

Atome		x	y	z	U_{eq} ou U_{iso} (\AA^2)
W1		0.05326(6)	0.92746(10)	0.56150(2)	0.00188(15)
	s,1	0.001	-0.00589(10)	0.000395(18)	
	c,1	0.00226(6)	-0.00332(10)	0.000345(18)	
	s,2	-0.0055	0.00521(11)	-0.000948(19)	
	c,2	0	0.00345(11)	-0.00026(2)	
W2		-0.22275(6)	1.26238(10)	0.51283(2)	0.00188(15)
	s,1	-0.00065(6)	-0.00532(10)	0.00046(2)	
	c,1	0.00257(6)	-0.00168(10)	-0.00009(2)	
	s,2	0	-0.00461(12)	-0.00030(2)	
	c,2	-0.00303(6)	0.00577(11)	-0.00133(2)	
W3		0.53866(6)	0.94580(11)	0.56036(2)	0.00188(16)
	s,1	0	-0.00233(11)	0.000335(19)	
	c,1	-0.00727(7)	0.00768(11)	-0.00208(2)	
	s,2	-0.00468(7)	0.00644(13)	-0.00024(2)	
	c,2	0.00188(7)	-0.00555(13)	0.00058(2)	
W4		0.09443(7)	1.28407(10)	0.66068(2)	0.00188(16)
	s,1	-0.00142(7)	-0.00245(10)	-0.000238(19)	
	c,1	-0.00388(6)	0.00491(10)	-0.001240(19)	
	s,2	0.00276(7)	0	0	
	c,2	-0.00084(7)	0.00425(11)	-0.00037(2)	
W5		-0.70039(7)	2.12067(11)	0.06248(2)	0.00188(16)
	s,1	0.00302(7)	-0.00652(11)	-0.00066(2)	
	c,1	-0.00038(7)	-0.00478(11)	-0.00010(2)	
	s,2	0.00510(8)	-0.00146(12)	-0.00097(2)	
	c,2	-0.00144(8)	0.00511(12)	0.00054(2)	
W6		-0.86590(6)	1.08464(9)	0.21405(2)	0.00188(15)
	s,1	-0.00255(6)	0.00118(9)	0.00069(2)	
	c,1	0.00041(6)	-0.00172(9)	-0.000496(19)	
	s,2	0.00114(7)	-0.00117(10)	-0.00040(2)	
	c,2	-0.00147(7)	0.00151(11)	0.00087(2)	
W7		-0.64082(7)	1.76082(11)	0.16055(2)	0.00188(17)
	s,1	-0.00230(7)	0.00119(11)	0.00129(2)	
	c,1	0.00068(7)	-0.00495(10)	0.00011(2)	
	s,2	-0.00170(7)	0.00368(12)	0.00021(2)	
	c,2	0.00130(7)	0.00224(12)	0.00058(2)	

Transitions vers des états électroniques complexes et des structures super périodiques dans les
Bronzes Mono Phosphates de Tungstène

ANNEXES

W8		-0.38884(6)	0.27167(9)	0.66423(2)	0.00188(14)
	s,1	0.00701(7)	-0.01212(11)	0.00142(2)	
	c,1	0.00326(6)	-0.00762(11)	0	
	s,2	0.00881(8)	-0.01002(12)	0.00232(2)	
	c,2	0.00262(7)	-0.00505(12)	0	
W9		0.52725(6)	0.77967(10)	1.01343(2)	0.00188(15)
	s,1	0.00234(6)	-0.00435(10)	0.00024(2)	
	c,1	-0.00103(6)	-0.00421(10)	-0.00064(2)	
	s,2	-0.00090(6)	0.00560(12)	0	
	c,2	-0.00214(7)	0.00319(11)	0.00133(2)	
W10		0.33162(6)	0.59996(10)	0.61517(2)	0.00188(14)
	s,1	0.00411(6)	-0.00805(11)	0.00118(2)	
	c,1	0.00549(6)	-0.00640(11)	0.000155(19)	
	s,2	0	0.00297(12)	0	
	c,2	0.00588(7)	-0.00795(12)	0.00203(2)	
W11		-0.09296(6)	0.42531(10)	0.26509(2)	0.00188(15)
	s,1	-0.00154(6)	-0.00084(10)	0.000678(19)	
	c,1	0.00043(6)	0	-0.000184(19)	
	s,2	0.00077(7)	-0.00193(11)	-0.00047(2)	
	c,2	-0.00081(7)	-0.00271(11)	-0.00036(2)	
W12		0.37359(7)	0.96078(10)	0.71403(2)	0.00188(15)
	s,1	-0.00135(7)	-0.00092(10)	0.00015(2)	
	c,1	-0.00407(7)	0.00158(10)	-0.00108(2)	
	s,2	-0.00191(7)	0.00270(11)	-0.00011(2)	
	c,2	0	0	0.00034(2)	
W13		-0.34798(7)	0.62094(11)	0.76497(2)	0.00188(16)
	s,1	-0.00149(7)	-0.00075(11)	-0.00074(2)	
	c,1	-0.00320(7)	-0.00126(11)	-0.00168(2)	
	s,2	-0.00059(7)	-0.00144(12)	0.00079(2)	
	c,2	0.00056(7)	-0.00316(12)	-0.00039(2)	
W14		-0.18408(8)	0.62233(12)	0.61032(2)	0.00188(18)
	s,1	-0.00094(8)	-0.00338(11)	0	
	c,1	-0.00533(7)	0.00355(11)	-0.00122(2)	
	s,2	0.00137(8)	-0.00612(13)	0.00049(2)	
	c,2	0.00343(8)	-0.00360(13)	0	
W15		-0.50325(6)	1.59318(10)	0.45994(2)	0.00188(16)
	s,1	0.00143(7)	-0.00141(10)	0.00025(2)	
	c,1	0	-0.00145(10)	-0.00049(2)	
	s,2	0.00435(7)	-0.00139(11)	0.00114(2)	
	c,2	0	-0.00259(11)	0.00059(2)	

Transitions vers des états électroniques complexes et des structures super périodiques dans les
Bronzes Mono Phosphates de Tungstène

ANNEXES

W16		0.81354(6)	1.09694(10)	1.06071(2)	0.00188(14)
	s,1	-0.00486(7)	0.00628(11)	0.00119(2)	
	c,1	0.00218(7)	-0.00534(10)	-0.00130(2)	
	s,2	0.00500(7)	-0.00743(12)	-0.00085(2)	
	c,2	0	-0.00408(12)	-0.00051(2)	
W17		-0.92482(6)	1.44514(11)	0.11470(2)	0.00188(15)
	s,1	0.00563(7)	-0.00857(11)	-0.00110(2)	
	c,1	0.00062(7)	-0.00429(11)	-0.00103(2)	
	s,2	0.00324(8)	-0.00805(13)	-0.00140(2)	
	c,2	0.00427(7)	-0.00677(13)	-0.00081(2)	
W18		0.22242(5)	0.93351(9)	0.409784(18)	0.00188(13)
	s,1	0.00005(5)	-0.00353(9)	0.000356(18)	
	c,1	0.00037(5)	0	-0.000627(17)	
	s,2	0	0	0	
	c,2	0.00292(6)	-0.00087(10)	0.00137(2)	
W19		0.98124(6)	2.11319(9)	0.90907(2)	0.00188(14)
	s,1	0.00065(6)	0	-0.000374(19)	
	c,1	-0.00031(6)	-0.00232(9)	-0.000437(18)	
	s,2	0	-0.00027(11)	0.00021(2)	
	c,2	0.00209(6)	-0.00201(10)	-0.00055(2)	
W20		0.75700(6)	1.45412(10)	0.96052(2)	0.00188(16)
	s,1	0.00076(7)	-0.00170(11)	-0.00074(2)	
	c,1	0.00064(6)	0	-0.00075(2)	
	s,2	-0.00350(7)	0.00418(12)	0.00082(2)	
	c,2	0	-0.00133(11)	0	
W21		-0.41357(7)	1.42280(11)	0.11257(2)	0.00188(17)
	s,1	-0.00490(7)	0.00085(11)	0.00146(2)	
	c,1	0.00105(7)	-0.00599(11)	-0.00063(2)	
	s,2	0.00079(8)	0.00370(12)	-0.00033(2)	
	c,2	0.00263(8)	-0.00724(12)	-0.00042(2)	
W22		0.15912(5)	0.60686(9)	0.766190(19)	0.00188(13)
	s,1	0.00580(6)	-0.01242(11)	0.00158(2)	
	c,1	-0.00172(6)	0.00247(10)	-0.000651(19)	
	s,2	-0.00384(7)	0.00496(11)	-0.00115(2)	
	c,2	-0.00477(7)	0.00737(11)	-0.00127(2)	
W23		-0.15556(6)	0.77150(10)	0.16401(2)	0.00188(14)
	s,1	0.00398(6)	-0.01021(11)	-0.00171(2)	
	c,1	0.00396(6)	-0.00568(10)	-0.00136(2)	
	s,2	-0.00280(7)	0.00478(12)	0.00072(2)	
	c,2	0.00621(7)	-0.01128(12)	-0.00171(2)	

Transitions vers des états électroniques complexes et des structures super périodiques dans les
Bronzes Mono Phosphates de Tungstène

ANNEXES

W24		0.26623(8)	1.27746(10)	0.51087(2)	0.00188(17)
	s,1	0.00370(8)	-0.00602(11)	0.00068(2)	
	c,1	-0.00853(8)	0.01013(11)	-0.00233(2)	
	s,2	-0.00585(9)	0.00713(13)	-0.00112(2)	
	c,2	-0.00653(9)	0.01070(12)	-0.00078(2)	
W25		-0.01171(6)	0.59887(9)	0.457714(18)	0.00188(13)
	s,1	0.00616(7)	-0.00891(11)	0.001711(19)	
	c,1	-0.00511(7)	0.00863(11)	-0.001669(19)	
	s,2	0.00456(7)	-0.00854(12)	0.00066(2)	
	c,2	-0.00684(7)	0.00978(12)	-0.00161(2)	
W26		-0.28411(6)	0.93786(9)	0.40774(2)	0.00188(15)
	s,1	0.00571(7)	-0.01011(11)	0.00178(2)	
	c,1	-0.00098(7)	0.00269(10)	-0.00037(2)	
	s,2	0.00542(8)	-0.01077(12)	0.00152(2)	
	c,2	0.00128(7)	-0.00536(12)	0	
W27		-0.11663(6)	0.94453(10)	0.71674(2)	0.00188(15)
	s,1	0.01017(8)	-0.01500(12)	0.00231(2)	
	c,1	0.00117(7)	-0.00260(11)	0	
	s,2	0.00440(8)	-0.00754(13)	0.00099(2)	
	c,2	-0.00704(8)	0.01019(13)	-0.00195(3)	
W28		-0.59990(6)	1.43966(9)	0.26631(2)	0.00188(14)
	s,1	0.00182(7)	-0.00567(11)	0.00038(2)	
	c,1	0.00522(7)	-0.01144(11)	-0.00128(2)	
	s,2	-0.00270(7)	0.00752(12)	0.00111(2)	
	c,2	-0.00309(7)	0.00844(12)	0.00223(2)	
W29		-0.73669(6)	2.44390(9)	-0.04258(2)	0.00188(14)
	s,1	-0.00321(6)	0.00573(11)	0.00132(2)	
	c,1	0.00574(7)	-0.01269(11)	-0.00184(2)	
	s,2	-0.00404(7)	0.00924(12)	0.00051(2)	
	c,2	-0.00515(7)	0.01111(12)	0.00165(2)	
W30		1.03796(7)	1.76796(10)	1.01024(2)	0.00188(16)
	s,1	-0.00525(8)	0.00915(11)	0.00170(2)	
	c,1	0.00471(8)	-0.00910(11)	-0.00183(2)	
	s,2	0.00297(9)	-0.00423(13)	-0.00107(2)	
	c,2	-0.00511(8)	0.01137(12)	0.00183(2)	
W31		0.48695(6)	1.10583(8)	0.908294(19)	0.00188(13)
	s,1	-0.00046(6)	0	0.00065(2)	
	c,1	0.00457(7)	-0.01247(10)	-0.00233(2)	
	s,2	-0.00545(7)	0.01274(12)	0.00080(2)	
	c,2	0	-0.00338(11)	0.00017(2)	

Transitions vers des états électroniques complexes et des structures super périodiques dans les
Bronzes Mono Phosphates de Tungstène

ANNEXES

W32		-0.37340(6)	1.10118(9)	0.21747(2)	0.00188(15)
	s,1	0.00482(7)	-0.00996(11)	-0.00042(2)	
	c,1	0.00573(7)	-0.01164(11)	-0.00220(2)	
	s,2	-0.00680(8)	0.01354(13)	0.00213(2)	
	c,2	0	0	0	
P1		0.2187	0.8126	0.8724	0.001882
	s,1	0.0019(4)	0.0002(7)	0.00099(15)	
	c,1	0.0000(4)	-0.0039(7)	-0.00003(15)	
	s,2	0.0015(5)	-0.0006(8)	-0.00149(16)	
	c,2	-0.0001(5)	-0.0014(8)	-0.00033(16)	
P2		0.6803	0.7345	0.3008	0.001882
	s,1	-0.0030(4)	0.0019(6)	0.00128(13)	
	c,1	0.0011(4)	-0.0008(6)	-0.00003(12)	
	s,2	0.0003(4)	0.0023(7)	-0.00015(14)	
	c,2	0.0042(4)	-0.0011(7)	0.00030(14)	
P3		0.7235	0.8057	0.8729	0.001882
	s,1	0.0002(4)	-0.0025(7)	-0.00161(15)	
	c,1	0.0030(4)	-0.0136(7)	-0.00076(15)	
	s,2	-0.0021(5)	-0.0002(8)	0.00050(16)	
	c,2	0.0019(5)	-0.0024(8)	-0.00020(16)	
P4		0.9169	0.3062	0.8018	0.001882
	s,1	-0.0017(4)	-0.0051(6)	-0.00104(13)	
	c,1	-0.0037(4)	0.0020(6)	-0.00210(13)	
	s,2	0.0030(4)	-0.0018(7)	0.00070(14)	
	c,2	-0.0019(4)	0.0056(7)	-0.00139(14)	
P5		0.1788	0.7455	0.2996	0.001882
	s,1	0.0006(4)	-0.0062(7)	0.00079(14)	
	c,1	0.0042(4)	-0.0066(7)	-0.00111(14)	
	s,2	0.0000(5)	-0.0013(8)	-0.00054(15)	
	c,2	-0.0027(5)	0.0062(8)	0.00124(15)	
P6		0.4172	0.3012	0.8004	0.001882
	s,1	0.0029(5)	-0.0064(7)	0.00051(15)	
	c,1	-0.0027(4)	0.0040(7)	-0.00164(15)	
	s,2	-0.0046(5)	0.0049(8)	-0.00114(16)	
	c,2	0.0011(5)	-0.0011(8)	-0.00017(16)	
P7		0.9504	0.2376	0.3737	0.001882
	s,1	0.0012(5)	-0.0022(7)	0.00072(15)	
	c,1	0.0011(5)	0.0069(8)	-0.00106(15)	
	s,2	-0.0022(5)	-0.0022(8)	-0.00146(17)	
	c,2	0.0018(5)	0.0039(8)	-0.00011(17)	

Transitions vers des états électroniques complexes et des structures super périodiques dans les
Bronzes Mono Phosphates de Tungstène

ANNEXES

P8		0.4443	0.2383	0.3732	0.001882
	s,1	0.0034(4)	-0.0097(7)	0.00129(14)	
	c,1	0.0042(4)	-0.0034(7)	0.00173(14)	
	s,2	-0.0013(5)	0.0029(8)	0.00008(16)	
	c,2	0.0038(5)	-0.0055(8)	-0.00036(16)	
O1		-0.9889	0.9119	0.1889	0.001882
	s,1	-0.0010(12)	-0.0032(19)	-0.0008(4)	
	c,1	0.0023(12)	-0.0009(19)	-0.0003(4)	
	s,2	-0.0034(13)	0.003(2)	-0.0012(4)	
	c,2	-0.0005(13)	0.000(2)	-0.0004(4)	
O2		0.6499	0.9567	1.0393	0.001882
	s,1	0.0001(13)	0.001(2)	-0.0007(4)	
	c,1	-0.0057(14)	0.002(2)	-0.0013(4)	
	s,2	-0.0024(15)	0.007(2)	0.0006(5)	
	c,2	-0.0006(15)	-0.002(2)	0.0010(5)	
O3		-0.488	0.9166	0.1874	0.001882
	s,1	0.0024(11)	-0.0128(17)	0.0018(3)	
	c,1	-0.0024(11)	-0.0010(17)	-0.0013(3)	
	s,2	0.0020(12)	0.002(2)	0.0009(4)	
	c,2	0.0014(12)	-0.002(2)	0.0006(4)	
O4		-0.7994	1.63	0.146	0.001882
	s,1	0.0000(11)	-0.0052(17)	-0.0001(3)	
	c,1	0.0013(11)	-0.0030(18)	-0.0008(4)	
	s,2	0.0032(12)	-0.0023(19)	0.0011(4)	
	c,2	0.0011(12)	-0.001(2)	0.0021(4)	
O5		-0.2826	1.2965	0.0909	0.001882
	s,1	-0.0015(11)	-0.0013(18)	0.0006(3)	
	c,1	-0.0009(11)	0.0050(18)	-0.0023(3)	
	s,2	-0.0005(13)	0.0055(19)	0.0000(4)	
	c,2	0.0034(12)	0.002(2)	0.0003(4)	
O6		-0.7841	2.3069	0.0904	0.001882
	s,1	-0.0001(10)	-0.0052(16)	-0.0004(3)	
	c,1	-0.0012(10)	0.0001(16)	0.0002(3)	
	s,2	-0.0001(11)	-0.0004(18)	0.0001(3)	
	c,2	0.0015(11)	0.0003(18)	0.0006(4)	
O7		-0.3034	0.6285	0.1459	0.001882
	s,1	0.0000(11)	-0.0003(18)	0.0006(4)	
	c,1	0.0006(11)	0.0055(18)	0.0002(4)	
	s,2	-0.0034(12)	0.002(2)	-0.0002(4)	
	c,2	0.0008(13)	0.000(2)	-0.0002(4)	

Transitions vers des états électroniques complexes et des structures super périodiques dans les
Bronzes Mono Phosphates de Tungstène

ANNEXES

O8		0.9118	1.5875	0.9782	0.001882
	s,1	-0.0028(12)	0.0022(19)	0.0002(4)	
	c,1	0.0018(11)	-0.0032(19)	0.0003(4)	
	s,2	-0.0008(13)	-0.006(2)	-0.0007(4)	
	c,2	-0.0004(13)	-0.009(2)	-0.0004(4)	
O9		1.1469	1.9646	1.039	0.001882
	s,1	-0.0046(11)	-0.0073(17)	0.0001(3)	
	c,1	0.0003(11)	0.0024(18)	-0.0003(4)	
	s,2	0.0002(12)	-0.010(2)	-0.0002(4)	
	c,2	-0.0003(12)	-0.001(2)	0.0002(4)	
O10		-0.4358	0.1242	0.6083	0.001882
	s,1	0.0002(13)	-0.014(2)	-0.0012(4)	
	c,1	-0.0011(13)	-0.008(2)	-0.0004(4)	
	s,2	-0.0031(15)	0.005(2)	0.0003(5)	
	c,2	-0.0010(14)	-0.008(2)	0.0014(5)	
O11		-0.5844	2.5892	-0.0222	0.001882
	s,1	-0.0002(11)	-0.0067(18)	0.0002(4)	
	c,1	-0.0051(11)	0.0036(18)	-0.0022(4)	
	s,2	-0.0013(13)	0.008(2)	0.0003(4)	
	c,2	0.0005(13)	0.002(2)	0.0007(4)	
O12		-0.8805	1.2708	0.1699	0.001882
	s,1	0.0026(12)	-0.009(2)	0.0014(4)	
	c,1	-0.0043(13)	0.000(2)	-0.0017(4)	
	s,2	0.0002(14)	-0.001(2)	-0.0019(5)	
	c,2	-0.0015(14)	-0.003(2)	0.0001(5)	
O13		0.0676	1.108	0.6112	0.001882
	s,1	0.0048(10)	-0.0066(15)	0.0005(3)	
	c,1	0.0053(11)	-0.0010(17)	-0.0008(3)	
	s,2	0.0019(12)	0.000(2)	0.0003(4)	
	c,2	0.0026(11)	0.0035(17)	-0.0012(3)	
O14		-0.3854	1.2842	0.1724	0.001882
	s,1	-0.0003(12)	-0.004(2)	0.0000(4)	
	c,1	0.0022(13)	-0.006(2)	-0.0019(4)	
	s,2	-0.0040(14)	0.001(2)	0.0017(4)	
	c,2	-0.0027(14)	-0.007(2)	0.0011(4)	
O15		-0.1466	0.7819	0.6659	0.001882
	s,1	-0.0039(12)	-0.0143(19)	-0.0012(4)	
	c,1	-0.0027(12)	0.006(2)	-0.0019(4)	
	s,2	-0.0022(14)	-0.003(2)	0.0002(4)	
	c,2	-0.0031(13)	-0.002(2)	-0.0010(4)	
O16		0.9026	0.912	1.0326	0.001882
	s,1	0.0041(11)	0.0074(18)	0.0013(4)	
	c,1	0.0009(12)	0.0051(19)	-0.0022(4)	
	s,2	-0.0013(13)	-0.006(2)	-0.0001(4)	
	c,2	0.0030(13)	-0.004(2)	-0.0007(4)	

**Transitions vers des états électroniques complexes et des structures super périodiques dans les
Bronzes Mono Phosphates de Tungstène**

ANNEXES

O17		-0.3737	0.4636	0.7159	0.001882
	s,1	0.0010(11)	-0.0101(17)	0.0003(3)	
	c,1	-0.0017(11)	-0.0051(17)	-0.0007(3)	
	s,2	0.0042(12)	-0.0021(18)	0.0005(4)	
	c,2	0.0006(12)	-0.0014(19)	0.0007(4)	
O18		0.7815	1.2845	1.0104	0.001882
	s,1	0.0004(13)	0.005(2)	0.0003(4)	
	c,1	0.0026(13)	-0.0029(19)	-0.0016(4)	
	s,2	0.0022(14)	0.004(2)	0.0011(5)	
	c,2	0.0034(14)	-0.002(2)	0.0008(4)	
O19		-0.2607	0.4189	0.6444	0.001882
	s,1	0.0012(11)	-0.0121(17)	0.0020(3)	
	c,1	0.0014(10)	-0.0003(17)	0.0003(3)	
	s,2	0.0007(12)	-0.0052(19)	0.0017(4)	
	c,2	-0.0073(12)	-0.0023(18)	-0.0014(4)	
O20		0.0172	0.7777	0.5063	0.001882
	s,1	0.0051(11)	-0.0054(17)	0.0005(3)	
	c,1	0.0009(11)	0.0016(18)	-0.0003(4)	
	s,2	0.0014(12)	0.002(2)	-0.0002(4)	
	c,2	-0.0003(12)	0.0073(19)	-0.0006(4)	
O21		-0.4793	1.7811	0.5068	0.001882
	s,1	0.0008(12)	-0.0011(18)	0.0001(4)	
	c,1	0.0017(12)	0.0045(19)	-0.0011(4)	
	s,2	-0.0024(13)	0.001(2)	0.0005(4)	
	c,2	-0.0008(13)	-0.004(2)	0.0009(4)	
O22		0.4176	0.8043	0.5852	0.001882
	s,1	-0.0010(10)	0.0067(17)	0.0004(3)	
	c,1	0.0001(10)	0.0015(15)	-0.0002(3)	
	s,2	0.0012(11)	-0.0004(18)	0.0005(3)	
	c,2	0.0016(11)	0.0030(17)	0.0003(4)	
O23		0.2883	1.7697	0.7508	0.001882
	s,1	0.0034(12)	-0.006(2)	0.0013(4)	
	c,1	-0.0005(12)	-0.001(2)	-0.0017(4)	
	s,2	0.0016(14)	0.002(2)	-0.0019(4)	
	c,2	0.0049(13)	0.004(2)	0.0004(4)	
O24		0.3595	0.7902	0.6669	0.001882
	s,1	-0.0036(13)	-0.011(2)	-0.0024(4)	
	c,1	0.0024(13)	0.002(2)	-0.0019(4)	
	s,2	0.0009(15)	0.005(2)	0.0002(5)	
	c,2	-0.0013(15)	-0.006(2)	0.0006(5)	

Transitions vers des états électroniques complexes et des structures super périodiques dans les
Bronzes Mono Phosphates de Tungstène

ANNEXES

O25		0.5148	0.9635	0.9593	0.001882
	s,1	-0.0034(15)	0.004(2)	-0.0003(5)	
	c,1	0.0004(15)	-0.007(2)	-0.0045(5)	
	s,2	-0.0014(16)	0.002(3)	0.0023(6)	
	c,2	-0.0011(17)	-0.001(3)	0.0016(5)	
O26		0.2934	1.4475	0.559	0.001882
	s,1	-0.0003(12)	-0.0051(18)	0.0016(4)	
	c,1	0.0023(13)	0.009(2)	-0.0003(4)	
	s,2	-0.0045(13)	0.003(2)	-0.0008(4)	
	c,2	0.0018(14)	-0.002(2)	0.0004(4)	
O27		0.4862	0.4661	0.6344	0.001882
	s,1	0.0011(11)	0.0004(17)	0.0012(3)	
	c,1	-0.0014(11)	-0.0010(17)	0.0002(3)	
	s,2	0.0008(12)	-0.0010(19)	0.0008(4)	
	c,2	-0.0001(12)	-0.0019(19)	0.0002(4)	
O28		-0.2397	0.2988	0.2511	0.001882
	s,1	-0.0003(12)	-0.0021(19)	0.0010(4)	
	c,1	0.0020(11)	0.0034(18)	-0.0006(4)	
	s,2	0.0008(13)	0.010(2)	-0.0002(4)	
	c,2	0.0034(13)	-0.004(2)	0.0012(4)	
O29		-1.0571	1.577	0.1344	0.001882
	s,1	0.0002(12)	-0.0013(19)	0.0012(4)	
	c,1	-0.0006(12)	0.0003(19)	-0.0003(4)	
	s,2	-0.0021(13)	-0.002(2)	-0.0007(4)	
	c,2	-0.0024(13)	0.002(2)	-0.0001(4)	
O30		1.0095	1.9566	0.9569	0.001882
	s,1	-0.0019(14)	0.000(2)	-0.0010(5)	
	c,1	0.0026(14)	-0.004(2)	-0.0018(4)	
	s,2	0.0004(15)	0.002(2)	0.0000(5)	
	c,2	0.0015(15)	-0.002(2)	0.0004(5)	
O31		0.1272	1.4622	0.715	0.001882
	s,1	0.0126(14)	-0.008(2)	0.0017(4)	
	c,1	0.0029(13)	-0.001(2)	0.0010(4)	
	s,2	0.0010(15)	0.006(2)	-0.0005(5)	
	c,2	-0.0028(15)	0.004(2)	-0.0010(5)	
O32		0.3642	0.8039	0.4241	0.001882
	s,1	-0.0023(11)	0.0014(19)	-0.0001(4)	
	c,1	-0.0019(11)	-0.0034(18)	0.0007(4)	
	s,2	0.0023(13)	0.006(2)	0.0008(4)	
	c,2	-0.0035(13)	-0.006(2)	-0.0007(4)	

Transitions vers des états électroniques complexes et des structures super périodiques dans les
Bronzes Mono Phosphates de Tungstène

ANNEXES

O33		-0.7161	2.2789	0.0082	0.001882
	s,1	-0.0077(12)	0.0024(19)	0.0000(4)	
	c,1	0.0079(11)	-0.0058(17)	0.0000(3)	
	s,2	0.0034(13)	-0.001(2)	-0.0001(4)	
	c,2	-0.0050(13)	0.000(2)	0.0014(4)	
O34		0.3986	0.9132	1.0329	0.001882
	s,1	0.0001(11)	-0.0066(17)	-0.0002(3)	
	c,1	0.0022(11)	-0.0008(17)	0.0001(3)	
	s,2	0.0015(12)	0.0018(19)	0.0000(4)	
	c,2	-0.0015(12)	0.008(2)	-0.0001(4)	
O35		-0.2048	1.4393	0.5597	0.001882
	s,1	0.0028(12)	-0.0099(19)	-0.0005(4)	
	c,1	-0.0017(14)	0.002(2)	-0.0005(4)	
	s,2	0.0019(14)	-0.003(2)	0.0013(5)	
	c,2	-0.0038(16)	-0.011(3)	-0.0026(5)	
O36		-0.4705	0.8104	0.7411	0.001882
	s,1	0.0028(11)	-0.0014(19)	0.0002(4)	
	c,1	0.0037(12)	-0.0005(19)	-0.0014(4)	
	s,2	-0.0053(13)	0.002(2)	0.0004(4)	
	c,2	-0.0012(13)	-0.007(2)	-0.0008(4)	
O37		0.8504	2.264	0.9283	0.001882
	s,1	0.0048(11)	0.0007(18)	0.0007(4)	
	c,1	0.0041(12)	-0.0013(18)	0.0009(4)	
	s,2	-0.0031(13)	-0.003(2)	0.0007(4)	
	c,2	0.0016(13)	-0.001(2)	0.0000(4)	
O38		-0.7452	1.2956	0.2498	0.001882
	s,1	-0.0015(11)	-0.0038(18)	0.0015(4)	
	c,1	-0.0013(11)	-0.0124(18)	-0.0022(4)	
	s,2	0.0009(13)	0.001(2)	0.0006(4)	
	c,2	0.0005(13)	0.009(2)	0.0015(4)	
O39		-0.5307	2.2454	0.0845	0.001882
	s,1	0.0015(11)	-0.0013(18)	0.0007(4)	
	c,1	-0.0006(12)	0.0007(19)	-0.0010(4)	
	s,2	0.0014(13)	0.003(2)	-0.0001(4)	
	c,2	0.0004(13)	0.007(2)	0.0010(4)	
O40		-0.1198	0.6153	0.2181	0.001882
	s,1	-0.0047(14)	0.000(2)	0.0000(4)	
	c,1	0.0006(14)	0.004(2)	0.0003(4)	
	s,2	0.0008(15)	-0.002(2)	-0.0006(5)	
	c,2	0.0018(15)	0.003(2)	0.0001(5)	

Transitions vers des états électroniques complexes et des structures super périodiques dans les
Bronzes Mono Phosphates de Tungstène

ANNEXES

O41		-0.1377	0.8092	0.4251	0.001882
	s,1	-0.0025(12)	-0.0007(19)	0.0012(4)	
	c,1	0.0030(12)	-0.0022(19)	-0.0015(4)	
	s,2	0.0000(13)	-0.008(2)	0.0007(4)	
	c,2	0.0030(13)	0.000(2)	-0.0003(4)	
O42		0.355	1.259	0.9267	0.001882
	s,1	-0.0007(11)	0.0004(18)	-0.0001(4)	
	c,1	0.0021(12)	-0.0071(19)	-0.0011(4)	
	s,2	0.0004(13)	0.004(2)	-0.0007(4)	
	c,2	0.0018(13)	-0.003(2)	0.0005(4)	
O43		-0.0846	0.7966	0.5837	0.001882
	s,1	-0.0042(11)	-0.0026(18)	0.0005(4)	
	c,1	0.0044(11)	0.0007(17)	-0.0008(3)	
	s,2	-0.0055(12)	-0.0046(19)	-0.0005(4)	
	c,2	0.0006(12)	-0.0020(19)	-0.0012(4)	
O44		0.1916	1.076	0.5409	0.001882
	s,1	0.0017(11)	-0.0076(18)	0.0005(4)	
	c,1	-0.0028(11)	-0.0020(17)	-0.0008(3)	
	s,2	0.0007(12)	0.004(2)	-0.0009(4)	
	c,2	0.0016(12)	0.0017(19)	0.0000(4)	
O45		-0.0212	1.4656	0.6356	0.001882
	s,1	0.0008(11)	-0.0013(18)	0.0007(3)	
	c,1	0.0038(11)	-0.0046(18)	-0.0014(3)	
	s,2	0.0020(12)	0.004(2)	0.0002(4)	
	c,2	-0.0023(12)	0.009(2)	-0.0012(4)	
O46		-0.551	1.5805	0.1349	0.001882
	s,1	-0.0008(11)	-0.0036(19)	0.0016(4)	
	c,1	0.0021(12)	0.0010(19)	-0.0005(4)	
	s,2	0.0000(13)	0.006(2)	0.0004(4)	
	c,2	-0.0029(13)	-0.001(2)	0.0008(4)	
O47		0.1659	0.7425	0.5951	0.001882
	s,1	-0.0017(13)	-0.003(2)	0.0010(4)	
	c,1	0.0001(12)	-0.009(2)	-0.0012(4)	
	s,2	0.0014(14)	0.004(2)	-0.0001(4)	
	c,2	0.0019(14)	-0.003(2)	0.0006(4)	
O48		0.4267	1.142	0.5332	0.001882
	s,1	-0.0006(13)	-0.008(2)	-0.0003(4)	
	c,1	-0.0004(13)	-0.008(2)	-0.0019(4)	
	s,2	0.0015(14)	0.003(2)	-0.0002(4)	
	c,2	0.0006(14)	-0.003(2)	0.0003(5)	

Transitions vers des états électroniques complexes et des structures super périodiques dans les
Bronzes Mono Phosphates de Tungstène

ANNEXES

O49		1.1048	2.3027	0.9341	0.001882
	s,1	-0.0018(11)	0.0032(18)	-0.0014(4)	
	c,1	0.0015(11)	0.0067(19)	0.0012(4)	
	s,2	-0.0010(13)	-0.003(2)	-0.0004(4)	
	c,2	0.0001(13)	-0.002(2)	-0.0009(4)	
O50		-0.6127	1.6033	0.2159	0.001882
	s,1	-0.0016(11)	-0.0020(19)	0.0009(4)	
	c,1	-0.0047(12)	-0.0023(19)	-0.0009(4)	
	s,2	0.0009(13)	0.004(2)	-0.0001(4)	
	c,2	0.0038(13)	0.005(2)	0.0015(4)	
O51		-0.213	0.7648	0.7494	0.001882
	s,1	0.0002(11)	0.0039(17)	-0.0015(3)	
	c,1	0.0004(11)	0.0031(17)	-0.0012(3)	
	s,2	-0.0002(12)	0.0009(19)	-0.0002(4)	
	c,2	-0.0011(12)	0.0023(19)	-0.0007(4)	
O52		-0.021	1.1325	0.6924	0.001882
	s,1	-0.0004(11)	-0.0003(17)	-0.0008(3)	
	c,1	0.0022(11)	-0.0023(17)	-0.0010(3)	
	s,2	-0.0002(12)	0.0018(19)	0.0000(4)	
	c,2	0.0030(12)	0.0019(19)	0.0004(4)	
O53		0.0358	1.809	0.7417	0.001882
	s,1	0.0004(11)	0.0090(18)	-0.0010(4)	
	c,1	0.0015(12)	-0.0056(19)	0.0000(4)	
	s,2	0.0000(13)	-0.008(2)	-0.0001(4)	
	c,2	0.0020(12)	0.006(2)	-0.0013(4)	
O54		-0.3313	0.7436	0.5941	0.001882
	s,1	0.0016(14)	-0.002(2)	-0.0008(4)	
	c,1	0.0025(13)	-0.004(2)	-0.0010(4)	
	s,2	-0.0004(15)	0.000(2)	0.0001(5)	
	c,2	0.0057(15)	0.002(2)	0.0000(5)	
O55		0.6056	1.3032	0.9319	0.001882
	s,1	-0.0003(13)	-0.002(2)	0.0016(4)	
	c,1	-0.0030(14)	-0.004(2)	-0.0023(4)	
	s,2	-0.0033(15)	0.003(2)	0.0000(5)	
	c,2	-0.0009(15)	-0.002(2)	0.0020(5)	
O56		-0.2591	1.1115	0.4571	0.001882
	s,1	0.0056(12)	-0.0042(18)	0.0019(4)	
	c,1	-0.0006(12)	0.0002(19)	-0.0012(4)	
	s,2	-0.0009(13)	0.000(2)	0.0017(4)	
	c,2	-0.0019(13)	0.004(2)	-0.0006(4)	

Transitions vers des états électroniques complexes et des structures super périodiques dans les
Bronzes Mono Phosphates de Tungstène

ANNEXES

O57		0.2395	1.416	0.6424	0.001882
	s,1	0.0014(11)	0.0051(17)	-0.0004(3)	
	c,1	0.0009(10)	-0.0010(17)	-0.0021(3)	
	s,2	-0.0010(12)	0.0015(19)	-0.0002(4)	
	c,2	0.0013(12)	-0.0006(19)	0.0018(4)	
O58		-0.3124	1.0841	0.5394	0.001882
	s,1	-0.0039(12)	0.0067(18)	-0.0013(4)	
	c,1	0.0041(11)	-0.0009(18)	0.0000(4)	
	s,2	0.0027(13)	-0.006(2)	0.0008(4)	
	c,2	0.0010(12)	-0.005(2)	0.0000(4)	
O59		-0.3853	1.4071	0.4902	0.001882
	s,1	-0.0001(12)	0.0104(19)	0.0011(4)	
	c,1	0.0002(12)	-0.0095(19)	-0.0007(4)	
	s,2	-0.0058(13)	0.003(2)	-0.0003(4)	
	c,2	-0.0003(13)	-0.002(2)	-0.0004(4)	
O60		0.2439	1.1105	0.459	0.001882
	s,1	-0.0007(12)	-0.0060(19)	0.0008(4)	
	c,1	0.0044(12)	0.0029(19)	-0.0001(4)	
	s,2	-0.0009(13)	-0.006(2)	-0.0004(4)	
	c,2	0.0030(14)	0.005(2)	0.0011(4)	
O61		-0.0724	1.1323	0.5287	0.001882
	s,1	-0.0001(12)	0.006(2)	-0.0003(4)	
	c,1	-0.0020(12)	0.0002(19)	-0.0013(4)	
	s,2	0.0003(13)	-0.004(2)	0.0004(4)	
	c,2	0.0031(13)	-0.003(2)	0.0001(4)	
O62		0.0013	0.2504	0.2428	0.001882
	s,1	-0.0009(12)	-0.0064(19)	0.0020(4)	
	c,1	-0.0013(12)	-0.0004(19)	-0.0001(4)	
	s,2	0.0022(13)	0.001(2)	0.0010(4)	
	c,2	0.0028(13)	0.006(2)	-0.0002(4)	
O63		0.1157	0.4087	0.4898	0.001882
	s,1	0.0033(12)	0.0095(19)	-0.0007(4)	
	c,1	0.0014(11)	-0.0002(18)	-0.0011(4)	
	s,2	0.0026(13)	0.002(2)	-0.0009(4)	
	c,2	-0.0021(13)	0.000(2)	0.0014(4)	
O64		-1.0323	1.2417	0.0855	0.001882
	s,1	0.0045(11)	0.0139(18)	0.0014(4)	
	c,1	0.0007(12)	0.0030(19)	0.0005(4)	
	s,2	-0.0011(13)	-0.004(2)	0.0002(4)	
	c,2	-0.0045(13)	0.005(2)	0.0008(4)	

Transitions vers des états électroniques complexes et des structures super périodiques dans les
Bronzes Mono Phosphates de Tungstène

ANNEXES

O65		0.2264	1.0761	0.6971	0.001882
	s,1	0.0035(13)	0.000(2)	-0.0014(4)	
	c,1	0.0018(13)	0.001(2)	0.0005(4)	
	s,2	-0.0011(14)	0.002(2)	-0.0012(5)	
	c,2	-0.0009(14)	-0.003(2)	-0.0002(4)	
O66		0.9648	0.4406	0.4007	0.001882
	s,1	0.0043(12)	-0.0065(19)	0.0003(4)	
	c,1	-0.0012(12)	0.0056(19)	-0.0013(4)	
	s,2	0.0023(14)	0.005(2)	-0.0014(4)	
	c,2	0.0099(14)	-0.002(2)	0.0018(4)	
O67		0.4342	0.3146	0.3271	0.001882
	s,1	0.0027(11)	-0.0046(18)	0.0004(4)	
	c,1	0.0003(11)	0.0015(18)	0.0007(4)	
	s,2	-0.0037(12)	0.007(2)	0.0004(4)	
	c,2	0.0034(12)	0.006(2)	0.0002(4)	
O68		0.4623	0.44	0.399	0.001882
	s,1	-0.0030(13)	0.0014(19)	0.0003(4)	
	c,1	-0.0066(13)	-0.001(2)	-0.0015(4)	
	s,2	0.0014(14)	-0.005(2)	0.0003(4)	
	c,2	-0.0029(14)	0.000(2)	0.0011(4)	
O69		-0.5001	1.2401	0.2451	0.001882
	s,1	-0.0029(13)	0.003(2)	0.0018(4)	
	c,1	0.0011(13)	0.002(2)	-0.0010(4)	
	s,2	-0.0031(15)	-0.001(2)	0.0015(5)	
	c,2	-0.0014(15)	-0.001(2)	-0.0001(5)	
O70		-0.3747	0.7574	0.4333	0.001882
	s,1	0.0014(11)	-0.0016(17)	0.0020(3)	
	c,1	0.0019(10)	-0.0037(16)	0.0002(3)	
	s,2	-0.0013(12)	-0.0044(18)	0.0012(4)	
	c,2	-0.0008(12)	0.0035(18)	-0.0002(4)	
O71		0.4749	1.1318	0.6908	0.001882
	s,1	0.0030(11)	-0.0054(18)	0.0000(4)	
	c,1	0.0037(11)	-0.0091(18)	-0.0004(3)	
	s,2	0.0046(12)	-0.003(2)	0.0014(4)	
	c,2	-0.0031(12)	-0.002(2)	0.0008(4)	
O72		0.4055	0.1251	0.7698	0.001882
	s,1	-0.0024(12)	-0.0068(19)	0.0020(4)	
	c,1	-0.0017(12)	0.008(2)	-0.0025(4)	
	s,2	-0.0043(13)	0.000(2)	-0.0002(4)	
	c,2	0.0027(13)	-0.009(2)	0.0023(4)	

Transitions vers des états électroniques complexes et des structures super périodiques dans les
Bronzes Mono Phosphates de Tungstène

ANNEXES

O73		0.9485	0.2927	0.3271	0.001882
	s,1	0.0021(10)	0.0050(17)	0.0000(3)	
	c,1	-0.0015(10)	0.0037(17)	-0.0010(3)	
	s,2	-0.0028(12)	0.0026(18)	-0.0016(4)	
	c,2	0.0051(12)	-0.0069(19)	-0.0003(4)	
O74		1.0637	0.0864	0.3906	0.001882
	s,1	-0.0030(11)	0.0048(18)	0.0000(4)	
	c,1	-0.0006(12)	-0.0006(19)	-0.0011(4)	
	s,2	0.0003(13)	0.000(2)	0.0008(4)	
	c,2	0.0006(13)	0.007(2)	-0.0001(4)	
O75		-0.2746	1.0862	0.7008	0.001882
	s,1	0.0060(12)	0.003(2)	0.0012(4)	
	c,1	0.0055(12)	-0.007(2)	-0.0004(4)	
	s,2	-0.0033(14)	-0.002(2)	0.0003(4)	
	c,2	0.0001(14)	0.002(2)	-0.0017(4)	
O76		-0.1357	0.4552	0.4806	0.001882
	s,1	0.0029(11)	0.0001(18)	-0.0002(4)	
	c,1	0.0022(12)	0.0026(19)	-0.0005(4)	
	s,2	0.0010(13)	0.001(2)	-0.0003(4)	
	c,2	-0.0047(13)	-0.006(2)	-0.0015(4)	
O77		0.9601	0.2465	0.8548	0.001882
	s,1	-0.0035(14)	-0.004(2)	-0.0011(5)	
	c,1	0.0012(14)	-0.011(2)	-0.0020(5)	
	s,2	-0.0027(16)	0.001(3)	-0.0005(5)	
	c,2	0.0005(16)	0.000(3)	-0.0013(5)	
O78		0.9074	0.1242	0.7694	0.001882
	s,1	0.0022(13)	-0.006(2)	-0.0019(4)	
	c,1	0.0009(13)	0.003(2)	-0.0016(4)	
	s,2	0.0010(14)	-0.007(2)	-0.0001(5)	
	c,2	-0.0021(14)	0.006(2)	-0.0024(5)	
O79		0.1748	0.7402	0.8239	0.001882
	s,1	0.0020(11)	-0.0030(17)	-0.0009(4)	
	c,1	-0.0055(11)	-0.0062(17)	-0.0008(3)	
	s,2	0.0035(12)	0.0029(19)	0.0005(4)	
	c,2	0.0004(12)	0.0060(19)	-0.0008(4)	
O80		-0.6416	1.4552	0.4785	0.001882
	s,1	0.0000(10)	0.0033(17)	0.0004(3)	
	c,1	-0.0002(11)	0.0011(17)	-0.0012(3)	
	s,2	0.0008(12)	0.0065(19)	0.0002(4)	
	c,2	0.0033(12)	0.0011(19)	0.0015(4)	

Transitions vers des états électroniques complexes et des structures super périodiques dans les
Bronzes Mono Phosphates de Tungstène

ANNEXES

O81		0.1214	0.7567	0.4336	0.001882
	s,1	0.0021(12)	0.0021(19)	0.0000(4)	
	c,1	-0.0003(11)	0.0034(18)	-0.0011(4)	
	s,2	-0.0007(13)	-0.002(2)	-0.0002(4)	
	c,2	0.0025(13)	-0.003(2)	0.0012(4)	
O82		0.3124	0.6376	0.2966	0.001882
	s,1	0.0005(12)	0.003(2)	0.0000(4)	
	c,1	0.0004(12)	0.002(2)	-0.0016(4)	
	s,2	0.0053(14)	-0.003(2)	0.0022(4)	
	c,2	0.0023(14)	-0.001(2)	0.0014(5)	
O83		-0.7385	0.9621	0.1942	0.001882
	s,1	-0.0027(11)	-0.0041(18)	0.0016(4)	
	c,1	-0.0012(11)	0.0064(19)	-0.0015(4)	
	s,2	0.0003(13)	0.000(2)	-0.0001(4)	
	c,2	0.0014(13)	-0.006(2)	0.0014(4)	
O84		0.8081	0.6361	0.2971	0.001882
	s,1	0.0054(11)	-0.0012(17)	0.0015(3)	
	c,1	-0.0008(11)	0.0061(17)	0.0006(3)	
	s,2	-0.0047(12)	0.0021(19)	-0.0012(4)	
	c,2	-0.0015(12)	0.0064(19)	0.0001(4)	
O85		0.4574	0.2415	0.8521	0.001882
	s,1	0.0044(12)	-0.006(2)	-0.0018(4)	
	c,1	0.0041(12)	-0.004(2)	-0.0012(4)	
	s,2	-0.0038(14)	0.012(2)	0.0003(4)	
	c,2	-0.0021(14)	0.004(2)	-0.0013(4)	
O86		0.5577	0.599	1.0625	0.001882
	s,1	0.0033(13)	-0.007(2)	0.0000(4)	
	c,1	-0.0010(11)	0.0012(18)	-0.0007(4)	
	s,2	-0.0040(12)	0.006(2)	0.0011(4)	
	c,2	0.0002(15)	-0.006(2)	0.0002(5)	
O87		-0.2294	0.9719	0.1955	0.001882
	s,1	0.0056(11)	-0.0007(18)	-0.0009(4)	
	c,1	-0.0019(11)	-0.0066(19)	-0.0016(4)	
	s,2	0.0006(13)	-0.002(2)	0.0012(4)	
	c,2	-0.0024(13)	-0.004(2)	-0.0009(4)	
O88		0.7881	0.3987	0.8021	0.001882
	s,1	-0.0022(14)	0.003(2)	0.0004(4)	
	c,1	0.0002(14)	-0.003(2)	0.0010(4)	
	s,2	0.0001(15)	-0.001(2)	-0.0001(5)	
	c,2	0.0024(16)	0.010(2)	0.0013(5)	

Transitions vers des états électroniques complexes et des structures super périodiques dans les
Bronzes Mono Phosphates de Tungstène

ANNEXES

O89		0.6888	0.785	0.3499	0.001882
	s,1	-0.0006(12)	-0.0083(19)	0.0007(4)	
	c,1	-0.0024(12)	-0.0047(19)	-0.0002(4)	
	s,2	-0.0022(13)	0.003(2)	0.0007(4)	
	c,2	-0.0002(13)	-0.009(2)	-0.0007(4)	
O90		1.0588	1.6145	1.0644	0.001882
	s,1	0.0004(13)	0.003(2)	0.0002(4)	
	c,1	-0.0031(11)	-0.0107(18)	-0.0021(4)	
	s,2	0.0007(12)	-0.0052(19)	-0.0010(4)	
	c,2	0.0011(15)	0.004(2)	0.0008(4)	
O91		0.679	0.7339	0.8257	0.001882
	s,1	-0.0056(12)	-0.0027(19)	-0.0016(4)	
	c,1	0.0024(12)	0.0040(19)	-0.0010(4)	
	s,2	0.0016(13)	-0.002(2)	0.0003(4)	
	c,2	0.0062(13)	-0.007(2)	-0.0004(4)	
O92		0.6163	0.9568	0.8845	0.001882
	s,1	0.0004(14)	-0.002(2)	-0.0018(4)	
	c,1	0.0021(14)	0.003(2)	-0.0038(5)	
	s,2	-0.0034(15)	0.006(2)	0.0004(5)	
	c,2	-0.0035(16)	-0.002(2)	-0.0011(5)	
O93		0.1139	0.9692	0.8827	0.001882
	s,1	0.0006(12)	0.0054(19)	-0.0004(4)	
	c,1	0.0015(12)	0.0124(19)	0.0013(4)	
	s,2	0.0020(13)	-0.001(2)	-0.0002(4)	
	c,2	0.0040(14)	0.002(2)	-0.0007(4)	
O94		0.2871	0.3981	0.8036	0.001882
	s,1	0.0046(14)	0.000(2)	0.0013(5)	
	c,1	0.0035(14)	0.001(2)	0.0003(5)	
	s,2	0.0054(16)	0.002(3)	0.0004(5)	
	c,2	0.0019(16)	0.008(3)	0.0008(5)	
O95		0.5616	0.0929	0.3897	0.001882
	s,1	0.0014(12)	0.0032(19)	-0.0002(4)	
	c,1	0.0033(12)	-0.0030(19)	-0.0003(4)	
	s,2	-0.0048(13)	0.003(2)	0.0003(4)	
	c,2	0.0021(13)	-0.002(2)	-0.0012(4)	
O96		0.6651	1.6433	0.9849	0.001882
	s,1	0.0015(11)	-0.0038(17)	-0.0002(3)	
	c,1	-0.0003(11)	0.0034(17)	0.0000(3)	
	s,2	-0.0003(12)	-0.0043(19)	0.0006(4)	
	c,2	-0.0011(12)	-0.007(2)	-0.0001(4)	
O97		-0.8362	2.6352	-0.0159	0.001882
	s,1	0.0011(11)	0.0002(18)	0.0014(4)	
	c,1	-0.0004(11)	0.0004(18)	-0.0020(4)	
	s,2	0.0024(13)	-0.005(2)	-0.0007(4)	
	c,2	-0.0001(13)	0.006(2)	-0.0003(4)	

Transitions vers des états électroniques complexes et des structures super périodiques dans les
Bronzes Mono Phosphates de Tungstène

ANNEXES

O98		-0.6725	1.9575	0.1175	0.001882
	s,1	-0.0012(14)	-0.003(2)	-0.0004(4)	
	c,1	0.0028(12)	-0.004(2)	-0.0022(4)	
	s,2	-0.0059(15)	-0.003(2)	-0.0013(5)	
	c,2	0.0029(15)	0.004(2)	0.0000(5)	
O99		0.1814	0.7961	0.3497	0.001882
	s,1	0.0076(11)	-0.0029(17)	0.0026(4)	
	c,1	-0.0003(11)	0.0029(17)	-0.0007(3)	
	s,2	0.0044(12)	0.0061(19)	-0.0001(4)	
	c,2	-0.0004(12)	0.0053(19)	0.0017(4)	
O100		0.8389	0.9354	1.1164	0.001882
	s,1	-0.0035(16)	-0.003(3)	0.0011(5)	
	c,1	0.0008(14)	-0.008(2)	-0.0037(5)	
	s,2	-0.0004(17)	-0.004(3)	0.0003(6)	
	c,2	0.0021(16)	-0.014(3)	-0.0007(5)	
O101		0.826	0.1287	0.3799	0.001882
	s,1	0.0022(12)	0.0034(18)	0.0010(4)	
	c,1	0.0001(12)	-0.0021(18)	0.0011(4)	
	s,2	-0.0014(13)	-0.003(2)	-0.0020(4)	
	c,2	-0.0014(13)	-0.005(2)	0.0004(4)	
O102		0.7325	0.6162	0.9033	0.001882
	s,1	-0.0030(14)	-0.006(2)	-0.0016(5)	
	c,1	0.0002(14)	-0.012(2)	-0.0020(5)	
	s,2	0.0016(16)	0.003(3)	0.0000(5)	
	c,2	0.0014(15)	-0.009(3)	-0.0002(5)	
O103		0.2289	0.6387	0.9076	0.001882
	s,1	0.0021(14)	0.002(2)	-0.0001(4)	
	c,1	0.0045(14)	-0.003(2)	-0.0011(5)	
	s,2	0.0032(16)	-0.003(2)	-0.0001(5)	
	c,2	0.0004(15)	0.002(2)	-0.0010(5)	
O104		0.6666	0.9385	0.2731	0.001882
	s,1	0.0021(11)	-0.0038(18)	0.0011(4)	
	c,1	-0.0037(11)	0.0001(18)	-0.0012(4)	
	s,2	-0.0046(13)	0.002(2)	0.0011(4)	
	c,2	0.0001(13)	0.003(2)	-0.0011(4)	
O105		0.3226	0.132	0.3793	0.001882
	s,1	-0.0006(10)	-0.0066(16)	0.0006(3)	
	c,1	-0.0024(10)	-0.0001(16)	-0.0009(3)	
	s,2	-0.0038(11)	-0.0001(18)	-0.0004(4)	
	c,2	0.0023(12)	0.0005(18)	0.0000(4)	

Transitions vers des états électroniques complexes et des structures super périodiques dans les
Bronzes Mono Phosphates de Tungstène

ANNEXES

O106		0.5661	0.592	0.2876	0.001882
	s,1	0.0004(11)	-0.0030(18)	0.0007(3)	
	c,1	-0.0013(11)	0.0041(17)	-0.0004(3)	
	s,2	0.0056(12)	0.0061(19)	0.0016(4)	
	c,2	0.0040(12)	-0.0091(19)	0.0000(4)	
O107		0.1678	0.9445	0.2737	0.001882
	s,1	0.0002(13)	-0.003(2)	0.0012(4)	
	c,1	0.0046(13)	-0.002(2)	0.0007(4)	
	s,2	0.0020(14)	0.001(2)	-0.0011(5)	
	c,2	0.0012(14)	0.002(2)	0.0022(5)	
O108		0.0718	0.592	0.2885	0.001882
	s,1	-0.0015(10)	-0.0105(17)	-0.0002(3)	
	c,1	-0.0013(10)	0.0015(17)	0.0006(3)	
	s,2	0.0016(12)	0.0018(19)	0.0003(4)	
	c,2	-0.0001(12)	-0.0056(19)	-0.0003(4)	
O109		0.5208	0.4526	0.7879	0.001882
	s,1	0.0040(13)	-0.004(2)	-0.0008(4)	
	c,1	-0.0002(13)	0.011(2)	0.0006(4)	
	s,2	-0.0014(15)	0.000(2)	0.0010(5)	
	c,2	0.0025(14)	-0.004(2)	0.0004(5)	
O110		1.021	0.4443	0.7878	0.001882
	s,1	0.0030(12)	0.0046(19)	0.0016(4)	
	c,1	-0.0008(12)	-0.0118(19)	-0.0002(4)	
	s,2	-0.0004(13)	-0.008(2)	0.0006(4)	
	c,2	-0.0012(13)	0.007(2)	0.0008(4)	
O111		0.356	0.9144	0.8801	0.001882
	s,1	-0.0006(11)	0.0017(18)	0.0002(4)	
	c,1	-0.0034(11)	0.0055(18)	-0.0005(4)	
	s,2	0.0037(12)	0.006(2)	-0.0007(4)	
	c,2	-0.0024(12)	0.003(2)	-0.0004(4)	
O112		0.8537	0.9074	0.8784	0.001882
	s,1	0.0012(11)	-0.0010(17)	0.0008(3)	
	c,1	0.0053(11)	-0.0031(17)	0.0006(3)	
	s,2	-0.0007(12)	-0.0029(19)	0.0007(4)	
	c,2	0.0011(12)	-0.0017(19)	0.0003(4)	

ANNEXES

Tableau 6 : Distances W-O et P-O calculées pour le terme m=8 à 100K.

Atome 1	Atome 2	moyenne	min	max	Atome 1	Atome 2	moyenne	min	max
W1	O13	1,901	1,859	1,929	W17	O12	2,010	1,941	2,118
W1	O20	1,917	1,913	1,925	W17	O29	1,836	1,727	1,991
W1	O43	1,910	1,820	1,958	W17	O4	1,920	1,863	1,978
W1	O44	1,945	1,923	1,972	W17	O6	1,993	1,858	2,064
W1	O47	1,874	1,801	1,915	W17	O64	1,875	1,802	2,015
W1	O61	2,026	1,868	2,170	W17	O90	1,866	1,856	1,875
W2	O35	1,817	1,755	1,877	W18	O105	1,998	1,965	2,030
W2	O56	1,935	1,872	2,031	W18	O32	1,718	1,669	1,799
W2	O58	1,781	1,688	1,843	W18	O60	1,870	1,844	1,890
W2	O59	1,984	1,870	2,109	W18	O74	1,959	1,857	2,016
W2	O61	1,801	1,685	1,892	W18	O81	1,806	1,771	1,857
W2	O76	1,923	1,865	2,025	W18	O99	2,006	1,945	2,083
W3	O10	1,847	1,763	1,890	W19	O112	2,014	1,968	2,062
W3	O21	1,929	1,925	1,936	W19	O30	1,755	1,742	1,766
W3	O22	1,844	1,815	1,890	W19	O37	1,879	1,848	1,911
W3	O48	1,846	1,710	1,976	W19	O49	1,864	1,832	1,908
W3	O54	2,053	1,908	2,157	W19	O77	1,836	1,800	1,865
W3	O58	2,012	1,967	2,054	W19	O93	1,978	1,933	2,018
W4	O13	1,874	1,851	1,908	W20	O102	2,006	1,972	2,039
W4	O31	2,000	1,982	2,022	W20	O18	1,854	1,830	1,877
W4	O45	1,782	1,731	1,861	W20	O37	1,958	1,934	1,987
W4	O52	1,949	1,925	1,990	W20	O55	1,951	1,890	1,983
W4	O57	1,923	1,871	1,953	W20	O8	1,851	1,838	1,875
W4	O65	2,121	2,044	2,200	W20	O96	1,815	1,721	1,912
W5	O33	1,925	1,888	1,965	W21	O14	1,998	1,927	2,096
W5	O34	2,023	1,973	2,059	W21	O39	1,801	1,765	1,839
W5	O39	1,978	1,946	2,019	W21	O46	2,000	1,930	2,070
W5	O6	1,807	1,720	1,894	W21	O5	1,835	1,807	1,882
W5	O9	1,938	1,876	1,984	W21	O7	1,943	1,896	1,999
W5	O98	1,956	1,902	1,997	W21	O86	1,884	1,833	1,933
W6	O107	1,998	1,922	2,051	W22	O110	2,008	1,932	2,047
W6	O1	1,812	1,780	1,860	W22	O23	1,856	1,803	1,923
W6	O12	1,772	1,697	1,825	W22	O31	1,797	1,760	1,819
W6	O38	2,055	2,012	2,129	W22	O53	1,920	1,792	2,153
W6	O62	2,088	2,045	2,139	W22	O79	1,936	1,899	1,992
W6	O83	1,767	1,726	1,815	W22	O94	2,115	1,927	2,266

**Transitions vers des états électroniques complexes et des structures super périodiques dans les
Bronzes Mono Phosphates de Tungstène**

ANNEXES

Atome 1	Atome 2	moyenne	min	max	Atome 1	Atome 2	moyenne	min	max
W7	O3	1,965	1,947	1,979	W23	O100	1,790	1,757	1,831
W7	O4	1,866	1,830	1,917	W23	O1	2,016	2,007	2,029
W7	O46	1,782	1,773	1,797	W23	O29	1,964	1,787	2,132
W7	O50	1,944	1,909	1,992	W23	O40	1,916	1,906	1,922
W7	O83	2,058	2,026	2,109	W23	O7	1,826	1,806	1,858
W7	O98	1,822	1,787	1,881	W23	O87	1,877	1,794	1,997
W8	O10	1,941	1,876	2,044	W24	O26	1,820	1,789	1,853
W8	O17	1,993	1,953	2,027	W24	O44	1,857	1,808	1,905
W8	O19	1,846	1,796	1,915	W24	O48	1,935	1,780	2,155
W8	O27	1,944	1,794	2,102	W24	O60	1,902	1,883	1,927
W8	O71	1,992	1,963	2,047	W24	O63	1,829	1,630	2,007
W8	O75	1,926	1,818	2,130	W24	O80	1,898	1,890	1,914
W9	O11	1,917	1,886	1,947	W25	O20	1,866	1,823	1,891
W9	O2	1,813	1,800	1,822	W25	O41	2,051	1,849	2,213
W9	O25	2,016	1,925	2,090	W25	O63	1,966	1,813	2,172
W9	O34	1,806	1,793	1,819	W25	O66	1,999	1,965	2,046
W9	O86	1,881	1,837	1,920	W25	O76	1,846	1,785	1,878
W9	O96	2,031	1,976	2,118	W25	O81	1,988	1,956	2,008
W10	O22	1,932	1,841	1,987	W26	O101	1,993	1,886	2,064
W10	O24	1,985	1,921	2,101	W26	O41	1,765	1,633	1,944
W10	O26	1,954	1,943	1,974	W26	O56	1,859	1,783	1,929
W10	O27	1,862	1,763	1,977	W26	O70	1,782	1,742	1,819
W10	O47	1,990	1,874	2,063	W26	O89	1,996	1,978	2,030
W10	O57	1,833	1,792	1,906	W26	O95	1,924	1,714	2,042
W11	O108	2,073	2,016	2,145	W27	O15	1,857	1,804	1,923
W11	O28	1,745	1,729	1,771	W27	O51	1,941	1,860	1,986
W11	O40	1,871	1,856	1,883	W27	O52	1,834	1,798	1,874
W11	O62	1,736	1,714	1,777	W27	O53	1,887	1,611	2,060
W11	O73	2,040	2,038	2,043	W27	O75	1,903	1,706	2,057
W11	O84	2,078	1,981	2,142	W27	O78	1,965	1,946	1,992
W12	O23	1,990	1,913	2,044	W28	O106	2,030	1,971	2,070
W12	O24	1,800	1,687	1,870	W28	O38	1,797	1,754	1,833
W12	O36	1,976	1,911	2,032	W28	O50	1,848	1,832	1,878
W12	O65	1,730	1,655	1,775	W28	O67	1,987	1,939	2,043
W12	O71	1,780	1,749	1,804	W28	O69	1,868	1,763	1,992
W12	O72	1,984	1,945	2,029	W28	O82	1,922	1,808	2,019

**Transitions vers des états électroniques complexes et des structures super périodiques dans les
Bronzes Mono Phosphates de Tungstène**

ANNEXES

Atome 1	Atome 2	moyenne	min	max	Atome 1	Atome 2	moyenne	min	max
W13	O109	1,989	1,956	2,008	W29	O103	1,960	1,920	1,986
W13	O17	1,790	1,769	1,830	W29	O11	1,882	1,855	1,913
W13	O36	1,853	1,828	1,894	W29	O33	1,860	1,834	1,897
W13	O51	1,837	1,799	1,885	W29	O42	1,899	1,755	1,992
W13	O88	2,215	2,145	2,265	W29	O49	1,938	1,907	1,955
W13	O91	1,953	1,914	2,005	W29	O97	1,909	1,846	1,992
W14	O15	1,960	1,917	2,003	W30	O16	1,938	1,851	2,098
W14	O19	1,948	1,891	2,004	W30	O30	2,016	1,994	2,047
W14	O35	1,929	1,881	1,970	W30	O8	1,916	1,902	1,928
W14	O43	1,832	1,789	1,896	W30	O90	1,902	1,881	1,926
W14	O45	2,042	1,921	2,117	W30	O9	1,843	1,796	1,933
W14	O54	1,745	1,673	1,841	W30	O97	1,881	1,769	1,955
W15	O21	1,864	1,855	1,872	W31	O111	1,951	1,912	2,007
W15	O32	2,129	2,038	2,188	W31	O25	1,780	1,715	1,854
W15	O59	1,870	1,762	2,030	W31	O42	1,884	1,798	2,000
W15	O68	2,076	2,019	2,123	W31	O55	1,855	1,825	1,887
W15	O70	2,006	1,926	2,066	W31	O85	1,893	1,796	1,950
W15	O80	1,886	1,872	1,899	W31	O92	1,925	1,876	1,985
W16	O100	1,966	1,920	2,011	W32	O104	1,975	1,929	2,021
W16	O16	1,840	1,782	1,882	W32	O14	1,803	1,713	1,855
W16	O18	1,939	1,915	1,973	W32	O28	2,054	2,032	2,091
W16	O2	1,968	1,950	1,987	W32	O3	1,843	1,822	1,868
W16	O5	1,980	1,877	2,081	W32	O69	1,933	1,765	2,050
W16	O64	1,923	1,800	2,023	W32	O87	1,963	1,806	2,092
P1	O103	1,550	1,509	1,629	P5	O107	1,515	1,495	1,548
P1	O111	1,579	1,537	1,612	P5	O108	1,508	1,431	1,563
P1	O79	1,533	1,439	1,614	P5	O82	1,602	1,566	1,621
P1	O93	1,588	1,552	1,653	P5	O99	1,546	1,494	1,610
P2	O104	1,572	1,501	1,633	P6	O109	1,572	1,551	1,589
P2	O106	1,524	1,433	1,590	P6	O72	1,475	1,457	1,507
P2	O84	1,524	1,440	1,686	P6	O85	1,596	1,496	1,687
P2	O89	1,507	1,490	1,518	P6	O94	1,541	1,433	1,664
P3	O102	1,536	1,503	1,570	P7	O101	1,537	1,453	1,649
P3	O112	1,513	1,458	1,544	P7	O66	1,556	1,507	1,628
P3	O91	1,504	1,465	1,548	P7	O73	1,452	1,429	1,488
P3	O92	1,597	1,581	1,610	P7	O74	1,575	1,505	1,652
P4	O110	1,543	1,483	1,656	P8	O105	1,505	1,472	1,553
P4	O77	1,635	1,580	1,694	P8	O67	1,467	1,441	1,513
P4	O78	1,539	1,510	1,576	P8	O68	1,533	1,462	1,641
P4	O88	1,500	1,421	1,541	P8	O95	1,579	1,482	1,714

ANNEXES

Tableau 7 : Distances W-W calculées pour le terme m=8 à 100K.

Atome 1	Atome 2	moyenne(Å)	min(Å)	max(Å)	Atome 1	Atome 2	moyenne(Å)	min(Å)	max(Å)
W1	W2	3,772	3,735	3,792	W16	W9	3,744	3,726	3,758
W1	W4	3,769	3,767	3,772	W16	W17	3,734	3,730	3,741
W1	W10	3,781	3,720	3,885	W16	W20	3,790	3,782	3,803
W1	W14	3,707	3,699	3,723	W16	W21	3,764	3,724	3,828
W1	W24	3,741	3,704	3,793	W16	W23	3,747	3,738	3,757
W1	W25	3,731	3,704	3,790	W16	W30	3,734	3,681	3,809
W2	W1	3,759	3,704	3,793	W17	W5	3,745	3,696	3,812
W2	W3	3,739	3,704	3,758	W17	W6	3,785	3,779	3,788
W2	W14	3,743	3,724	3,755	W17	W7	3,711	3,702	3,722
W2	W15	3,796	3,704	3,838	W17	W16	3,734	3,730	3,741
W2	W25	3,727	3,706	3,752	W17	W23	3,754	3,724	3,803
W2	W26	3,786	3,760	3,809	W17	W30	3,764	3,748	3,780
W3	W2	3,711	3,652	3,758	W18	W15	3,770	3,755	3,795
W3	W8	3,770	3,761	3,786	W18	W24	3,765	3,763	3,767
W3	W10	3,731	3,716	3,740	W18	W25	3,778	3,755	3,805
W3	W14	3,726	3,686	3,807	W19	W20	3,794	3,770	3,829
W3	W15	3,783	3,773	3,790	W19	W29	3,769	3,746	3,781
W3	W24	3,745	3,652	3,807	W19	W30	3,766	3,749	3,788
W4	W1	3,759	3,711	3,810	W20	W9	3,800	3,764	3,823
W4	W10	3,696	3,687	3,706	W20	W16	3,790	3,782	3,803
W4	W12	3,789	3,753	3,849	W20	W19	3,794	3,770	3,829
W4	W14	3,785	3,753	3,849	W20	W30	3,710	3,705	3,720
W4	W22	3,791	3,779	3,813	W20	W31	3,777	3,757	3,798
W4	W27	3,755	3,750	3,760	W21	W5	3,716	3,696	3,731
W5	W7	3,752	3,733	3,772	W21	W7	3,751	3,706	3,794
W5	W9	3,782	3,733	3,841	W21	W9	3,764	3,751	3,772
W5	W17	3,745	3,696	3,812	W21	W16	3,764	3,724	3,828
W5	W21	3,716	3,696	3,731	W21	W23	3,687	3,676	3,699
W5	W29	3,778	3,749	3,803	W21	W32	3,768	3,738	3,785
W5	W30	3,737	3,726	3,755	W22	W4	3,791	3,779	3,813
W6	W7	3,768	3,734	3,801	W22	W12	3,770	3,734	3,810
W6	W11	3,807	3,788	3,842	W22	W27	3,765	3,698	3,833
W6	W17	3,785	3,779	3,788					
W6	W23	3,778	3,767	3,784					
W6	W28	3,775	3,732	3,811					

**Transitions vers des états électroniques complexes et des structures super périodiques dans les
Bronzes Mono Phosphates de Tungstène**

ANNEXES

Atome 1	Atome 2	moyenne(Å)	min(Å)	max(Å)	Atome 1	Atome 2	moyenne(Å)	min(Å)	max(Å)
W7	W5	3,752	3,733	3,772	W23	W6	3,778	3,767	3,784
W7	W6	3,768	3,734	3,801	W23	W11	3,769	3,754	3,788
W7	W17	3,711	3,702	3,722	W23	W16	3,747	3,738	3,757
W7	W21	3,751	3,706	3,794	W23	W17	3,754	3,724	3,803
W7	W28	3,785	3,761	3,809	W23	W21	3,687	3,676	3,699
W7	W32	3,772	3,762	3,784	W23	W32	3,735	3,688	3,787
W8	W3	3,770	3,761	3,786	W24	W1	3,724	3,712	3,730
W8	W10	3,755	3,720	3,819	W24	W3	3,717	3,652	3,807
W8	W12	3,747	3,736	3,759	W24	W10	3,766	3,751	3,790
W8	W13	3,778	3,767	3,791	W24	W15	3,725	3,711	3,746
W8	W14	3,719	3,709	3,730	W24	W18	3,765	3,763	3,767
W8	W27	3,723	3,658	3,767	W24	W25	3,751	3,714	3,783
W9	W5	3,782	3,733	3,841	W25	W1	3,772	3,735	3,791
W9	W16	3,744	3,726	3,758	W25	W2	3,734	3,706	3,757
W9	W20	3,800	3,764	3,823	W25	W18	3,778	3,755	3,805
W9	W21	3,764	3,751	3,772	W25	W24	3,744	3,706	3,783
W9	W29	3,720	3,710	3,738	W25	W26	3,749	3,700	3,795
W9	W31	3,788	3,766	3,802					
W10	W1	3,790	3,738	3,884	W26	W2	3,768	3,700	3,808
W10	W3	3,731	3,716	3,740	W26	W15	3,768	3,730	3,809
W10	W4	3,696	3,687	3,706	W26	W25	3,767	3,700	3,809
W10	W8	3,755	3,720	3,819	W27	W4	3,755	3,750	3,760
W10	W12	3,771	3,720	3,885	W27	W8	3,723	3,658	3,767
W10	W24	3,766	3,751	3,790	W27	W13	3,721	3,718	3,726
W11	W6	3,807	3,788	3,842	W27	W14	3,815	3,801	3,839
W11	W23	3,769	3,754	3,788	W27	W22	3,765	3,698	3,833
W11	W32	3,728	3,710	3,740	W28	W6	3,775	3,732	3,811
W12	W4	3,769	3,711	3,810	W28	W7	3,785	3,761	3,809
W12	W8	3,747	3,736	3,759	W28	W32	3,761	3,703	3,810
W12	W10	3,780	3,776	3,786	W29	W5	3,778	3,749	3,803
W12	W13	3,805	3,782	3,839	W29	W9	3,720	3,710	3,738
W12	W22	3,770	3,734	3,810	W29	W19	3,769	3,746	3,781
W13	W8	3,778	3,767	3,791	W29	W30	3,759	3,727	3,816
W13	W12	3,805	3,782	3,839	W29	W31	3,742	3,717	3,762
W13	W27	3,721	3,718	3,726					

ANNEXES

Atome 1	Atome 2	moyenne(Å)	min(Å)	max(Å)	Atome 1	Atome 2	moyenne(Å)	min(Å)	max(Å)
W14	W1	3,707	3,699	3,723	W30	W5	3,737	3,726	3,755
W14	W2	3,744	3,724	3,755	W30	W16	3,734	3,681	3,809
W14	W3	3,726	3,686	3,807	W30	W17	3,764	3,748	3,780
W14	W4	3,795	3,753	3,849	W30	W19	3,766	3,749	3,788
W14	W8	3,719	3,709	3,730	W30	W20	3,710	3,705	3,720
W14	W27	3,815	3,801	3,839	W30	W29	3,759	3,727	3,816
W15	W2	3,778	3,711	3,838	W31	W9	3,788	3,766	3,802
W15	W3	3,783	3,773	3,790	W31	W20	3,777	3,757	3,798
W15	W18	3,770	3,755	3,795	W31	W29	3,742	3,717	3,762
W15	W24	3,752	3,711	3,838	W32	W7	3,772	3,762	3,784
W15	W26	3,768	3,730	3,809	W32	W11	3,728	3,710	3,740
					W32	W21	3,768	3,738	3,785
					W32	W23	3,735	3,688	3,787
					W32	W28	3,761	3,703	3,810

Tableau 8 : Paramètres de position du terme m=8 résolu à 200K

Les coefficients [s,1], [c,1], [s,2], [c,2], [s,3], [c,3], [s,4] et [c,4] sont les termes en sinus et cosinus du déplacement harmonique développé à l'ordre 1, 2, 3 et 4 pour l'onde caractérisée par le vecteur \mathbf{q}_{11} .

Atome		x	y	z	U_{eq} ou U_{iso} (Å ²)
W1		0.01894(7)	0.40701(6)	0.275890(9)	0.00399(6)
	s,1	0.01215(9)	0.00846(7)	-0.000931(14)	
	c,1	-0.01163(8)	-0.01478(7)	0.001784(13)	
	s,2	-0.00350(8)	0.00030(8)	0.000138(15)	
	c,2	-0.00538(7)	-0.01267(6)	-0.000014(11)	
	s,3	0.01204(7)	0.00588(7)	-0.000895(12)	
	c,3	0.00344(10)	0.00304(8)	-0.000413(15)	
	s,4	-0.00122(9)	0.00268(7)	-0.000005(14)	
	c,4	0.00012(9)	0.00015(6)	-0.000171(14)	
W2		-0.88573(6)	-0.25140(5)	0.378199(8)	0.00399(5)
	s,1	-0.00485(8)	-0.00641(7)	0.001575(13)	
	c,1	0.00767(8)	0.01028(7)	-0.001704(12)	
	s,2	0.00340(7)	0.01066(7)	-0.000289(13)	
	c,2	-0.00717(7)	-0.01202(6)	0.000631(11)	
	s,3	-0.00750(8)	-0.00780(7)	0.001363(12)	
	c,3	-0.00555(9)	-0.00221(6)	0.000526(13)	
	s,4	0.00460(8)	0.00440(6)	-0.000473(13)	
	c,4	0.00317(9)	0.00476(7)	-0.000672(13)	

Transitions vers des états électroniques complexes et des structures super périodiques dans les
Bronzes Mono Phosphates de Tungstène

ANNEXES

W3		-0.17790(6)	-0.26682(5)	0.071392(9)	0.00399(6)
	s,1	0.00572(9)	0.00731(7)	-0.001360(14)	
	c,1	-0.00914(9)	-0.00726(8)	0.000934(15)	
	s,2	-0.01083(8)	-0.01452(8)	0.000248(12)	
	c,2	0.00501(8)	-0.00275(8)	0.000351(14)	
	s,3	0.00817(9)	0.00396(8)	-0.000561(14)	
	c,3	-0.00001(9)	0.00126(8)	-0.000716(14)	
	s,4	-0.00135(9)	-0.00211(7)	0.000144(14)	
	c,4	-0.00026(9)	-0.00043(7)	0.000119(15)	
W4		-0.07322(6)	0.06819(5)	0.174230(9)	0.00399(6)
	s,1	-0.01436(9)	-0.00805(7)	0.001452(13)	
	c,1	0.01333(9)	0.00923(7)	-0.001865(14)	
	s,2	-0.00934(8)	-0.01124(7)	0.000467(14)	
	c,2	-0.00093(8)	-0.00952(7)	0.000024(13)	
	s,3	-0.00812(9)	-0.00714(7)	0.001256(13)	
	c,3	-0.00255(9)	-0.00151(7)	0.000513(14)	
	s,4	-0.00311(9)	-0.00188(7)	0.000179(15)	
	c,4	-0.00261(9)	-0.00312(7)	0.000346(15)	
W5		-0.33146(5)	0.40969(5)	0.428254(7)	0.00399(5)
	s,1	0.00622(8)	0.00563(7)	-0.001180(13)	
	c,1	0.00713(8)	0.00392(7)	-0.000471(14)	
	s,2	-0.00447(8)	-0.01338(7)	-0.000024(11)	
	c,2	0.00486(8)	0.00710(6)	-0.000416(13)	
	s,3	0.00282(9)	0.00265(7)	-0.000410(13)	
	c,3	-0.00739(8)	-0.00452(7)	0.001010(12)	
	s,4	0.00434(9)	0.00195(6)	-0.000146(13)	
	c,4	0.00422(8)	0.00552(6)	-0.000364(13)	
W6		-0.53042(7)	0.73152(5)	0.223942(9)	0.00399(6)
	s,1	0.01899(9)	0.01210(7)	-0.001159(15)	
	c,1	0.01141(8)	0.01163(7)	-0.001188(15)	
	s,2	0.00715(8)	0.00534(8)	-0.000412(15)	
	c,2	0.00109(8)	0.01061(7)	0.000379(11)	
	s,3	0.00457(9)	0.00109(8)	-0.000264(14)	
	c,3	-0.01009(8)	-0.00719(7)	0.000988(13)	
	s,4	-0.00187(9)	-0.00151(7)	0.000001(14)	
	c,4	-0.00063(9)	-0.00426(6)	-0.000018(14)	
W7		-0.43170(6)	0.07578(5)	0.324629(8)	0.00399(5)
	s,1	-0.01815(8)	-0.00687(7)	0.001039(12)	
	c,1	-0.01036(8)	-0.00476(8)	0.001527(13)	
	s,2	-0.00077(7)	-0.00602(8)	0.000070(13)	
	c,2	0.00859(7)	0.01230(6)	0.000258(11)	
	s,3	-0.00193(9)	-0.00368(7)	0.000672(13)	
	c,3	0.01018(8)	0.00702(7)	-0.000834(13)	
	s,4	0.00318(8)	0.00398(7)	-0.000015(13)	
	c,4	0.00402(8)	0.00155(7)	-0.000320(14)	

Transitions vers des états électroniques complexes et des structures super périodiques dans les
Bronzes Mono Phosphates de Tungstène

ANNEXES

W8		-0.63066(6)	0.39212(5)	0.121575(9)	0.00399(6)
	s,1	-0.01364(8)	-0.00885(7)	0.001793(15)	
	c,1	-0.00962(9)	-0.00719(8)	0.001472(14)	
	s,2	0.01323(8)	0.01321(7)	-0.000319(13)	
	c,2	-0.00075(8)	0.00411(7)	0.000458(13)	
	s,3	0.00008(10)	-0.00018(7)	0.000260(15)	
	c,3	0.00825(9)	0.00664(7)	-0.001112(14)	
	s,4	-0.00381(9)	-0.00237(7)	0.000071(15)	
	c,4	-0.00335(9)	-0.00337(7)	0.000168(15)	
P1		0.1857(4)	0.1021(3)	0.46340(6)	0.0040(3)
	s,1	0.0059(4)	0.0026(4)	-0.00064(9)	
	c,1	-0.0057(5)	-0.0042(4)	0.00041(8)	
P2		0.2763(4)	0.0363(3)	0.03625(5)	0.0040(2)
	s,1	0.0054(4)	0.0051(4)	0.00035(8)	
	c,1	0.0018(4)	0.0036(4)	-0.00024(8)	
O1		-0.9245(10)	-0.4285(8)	0.33036(13)	0.0040(7)
	s,1	-0.0148(13)	-0.0057(11)	0.0016(2)	
	c,1	0.0081(14)	0.0092(13)	-0.0013(2)	
O2		-0.7991(11)	0.5949(10)	0.24632(17)	0.0040(8)
	s,1	0.0111(12)	0.0106(10)	0.00188(18)	
	c,1	-0.0062(11)	-0.0013(11)	-0.00053(19)	
O3		-0.5776(13)	0.5619(10)	0.17042(18)	0.0040(9)
	s,1	0.0068(17)	0.0012(13)	-0.0008(3)	
	c,1	0.0111(16)	-0.0060(14)	0.0009(3)	
O4		-0.1631(15)	0.2123(12)	0.3061(2)	0.0040(11)
	s,1	-0.0036(14)	-0.0010(12)	-0.0008(2)	
	c,1	-0.0074(14)	-0.0050(11)	0.0019(2)	
O5		-0.3676(13)	0.2386(12)	0.3781(2)	0.0040(13)
	s,1	-0.0140(19)	0.0045(15)	-0.0021(3)	
	c,1	0.0001(19)	-0.0087(16)	0.0007(3)	
O6		-0.1328(10)	-0.1091(9)	0.11989(15)	0.0040(8)
	s,1	-0.0120(14)	0.0002(12)	0.0002(2)	
	c,1	0.0010(14)	0.0044(12)	-0.0009(2)	
O7		-0.2698(14)	-0.1172(12)	0.2030(2)	0.0040(11)
	s,1	-0.0007(14)	0.0010(12)	0.0000(2)	
	c,1	0.0044(14)	0.0016(11)	-0.0025(2)	
O8		-0.0276(10)	0.2321(8)	0.22381(14)	0.0040(7)
	s,1	0.0088(14)	0.0070(11)	-0.0012(2)	
	c,1	-0.0065(13)	-0.0141(11)	0.0027(2)	
O9		-0.0722(11)	0.5508(9)	0.41193(17)	0.0040(8)
	s,1	0.0023(12)	0.0010(9)	0.00040(18)	
	c,1	0.0001(11)	-0.0024(9)	-0.00249(19)	

Transitions vers des états électroniques complexes et des structures super périodiques dans les
Bronzes Mono Phosphates de Tungstène

ANNEXES

O10		-0.4682(16)	-0.1051(12)	0.2757(2)	0.0040(12)
	s,1	0.011(2)	-0.0044(15)	0.0013(3)	
	c,1	-0.0152(18)	0.0050(15)	0.0000(3)	
O11		-0.3807(16)	0.2058(13)	0.1492(2)	0.0040(12)
	s,1	-0.0039(15)	0.0055(12)	0.0002(2)	
	c,1	0.0044(14)	0.0002(11)	-0.0003(2)	
O12		-0.3856(13)	-0.4631(10)	0.09616(19)	0.0040(9)
	s,1	-0.0023(13)	0.0012(10)	-0.0002(2)	
	c,1	0.0019(13)	0.0008(9)	0.0017(2)	
O13		-0.1770(15)	-0.1122(12)	0.3600(2)	0.0040(12)
	s,1	0.0011(14)	0.0050(11)	0.0015(2)	
	c,1	-0.0035(15)	0.0027(11)	0.0002(2)	
O14		0.2249(11)	-0.0675(9)	0.19398(17)	0.0040(8)
	s,1	0.0002(11)	0.0009(9)	-0.00037(18)	
	c,1	-0.0071(11)	-0.0030(9)	-0.00157(17)	
O15		-0.7002(11)	-0.0762(9)	0.35095(16)	0.0040(7)
	s,1	-0.0141(11)	-0.0057(9)	-0.00115(18)	
	c,1	0.0009(12)	0.0020(9)	0.00047(17)	
O16		0.2740(12)	0.0357(9)	0.51171(17)	0.0040(8)
	s,1	0.0106(13)	-0.0020(11)	-0.0004(2)	
	c,1	-0.0067(14)	0.0043(11)	0.0003(2)	
O17		-0.9039(12)	0.2598(11)	0.1418(2)	0.0040(9)
	s,1	-0.0040(13)	-0.0065(10)	-0.0013(2)	
	c,1	0.0044(12)	0.0025(10)	0.00019(20)	
O18		0.0088(14)	-0.0659(12)	0.0412(2)	0.0040(11)
	s,1	0.0018(13)	0.0081(11)	-0.0004(2)	
	c,1	-0.0052(13)	-0.0030(10)	0.0000(2)	
O19		0.2575(13)	0.0921(11)	-0.01333(19)	0.0040(9)
	s,1	0.0090(14)	0.0012(13)	0.0002(2)	
	c,1	0.0140(14)	-0.0043(13)	-0.0009(3)	
O20		-0.5662(11)	0.5896(9)	0.40514(17)	0.0040(8)
	s,1	0.0040(11)	0.0061(9)	-0.00083(17)	
	c,1	0.0004(10)	-0.0022(9)	-0.00092(17)	
O21		0.3041(14)	0.2202(12)	0.0660(2)	0.0040(11)
	s,1	-0.0053(17)	0.0042(14)	-0.0010(3)	
	c,1	-0.0078(17)	0.0056(14)	-0.0012(3)	
O22		-0.6739(10)	0.2669(8)	0.29864(15)	0.0040(6)
	s,1	-0.0017(10)	-0.0010(8)	0.00016(16)	
	c,1	0.0088(10)	0.0012(8)	0.00131(16)	
O23		0.3899(14)	0.2483(12)	0.4507(2)	0.0040(11)
	s,1	0.0097(14)	0.0112(11)	0.0001(2)	
	c,1	-0.0037(14)	-0.0012(11)	0.0002(2)	

ANNEXES

O24		0.1863(12)	-0.0980(10)	0.43541(16)	0.0040(8)
	s,1	0.0114(15)	0.0070(12)	-0.0001(3)	
	c,1	-0.0059(15)	-0.0069(12)	0.0023(2)	
O25		0.1181(12)	-0.4158(11)	0.08743(19)	0.0040(9)
	s,1	0.0038(12)	0.0020(10)	0.00064(19)	
	c,1	0.0069(12)	0.0015(10)	0.00079(19)	
O26		-0.2906(13)	0.5420(11)	0.25362(19)	0.0040(10)
	s,1	0.0044(14)	-0.0084(11)	-0.0010(2)	
	c,1	-0.0037(13)	-0.0022(11)	-0.0002(2)	
O27		-0.0605(13)	0.2027(12)	0.4594(2)	0.0040(11)
	s,1	-0.0047(13)	-0.0030(10)	-0.0021(2)	
	c,1	0.0033(13)	-0.0014(10)	-0.0005(2)	
O28		0.4920(13)	-0.1057(11)	0.0495(2)	0.0040(10)
	s,1	0.0022(13)	-0.0013(10)	-0.0003(2)	
	c,1	-0.0004(13)	0.0041(10)	0.0024(2)	

Tableau 9 : Distances W-O et P-O calculées pour le terme m=8 à 200K

Atome 1	Atome 2	moyenne (Å)	min (Å)	max (Å)	Atome 1	Atome 2	moyenne (Å)	min (Å)	max (Å)
W1	O1	1,961	1,895	2,030	W5	O16	1,972	1,933	2,032
W1	O2	1,906	1,765	2,029	W5	O20	1,773	1,714	1,833
W1	O22	1,872	1,716	2,065	W5	O23	2,028	1,857	2,163
W1	O26	1,897	1,841	1,972	W5	O27	2,085	2,006	2,143
W1	O4	1,925	1,769	2,073	W5	O5	1,875	1,801	1,943
W1	O8	1,932	1,852	1,993	W5	O9	1,797	1,711	2,028
W2	O1	1,794	1,772	1,832	W6	O10	1,887	1,844	1,955
W2	O13	1,832	1,738	1,901	W6	O14	1,966	1,933	2,051
W2	O15	1,824	1,657	2,071	W6	O2	1,915	1,784	2,113
W2	O20	2,044	1,996	2,081	W6	O26	1,890	1,816	1,938
W2	O24	1,990	1,922	2,059	W6	O3	1,949	1,854	2,017
W2	O9	2,013	1,731	2,139	W6	O7	1,899	1,689	2,028
W3	O12	1,929	1,836	2,156	W7	O10	1,886	1,816	1,939
W3	O18	1,966	1,786	2,077	W7	O13	2,004	1,964	2,040
W3	O19	1,968	1,914	2,021	W7	O15	2,012	1,797	2,136
W3	O25	1,846	1,797	1,918	W7	O22	1,874	1,803	1,917
W3	O28	2,059	2,002	2,115	W7	O4	1,850	1,729	2,050
W3	O6	1,783	1,717	1,831	W7	O5	1,923	1,834	2,023

ANNEXES

Atome 1	Atome 2	moyenne (Å)	min (Å)	max (Å)	Atome 1	Atome 2	moyenne (Å)	min (Å)	max (Å)
W4	O11	1,909	1,871	1,974	W8	O11	1,896	1,856	1,941
W4	O14	1,830	1,787	1,855	W8	O12	1,878	1,588	2,002
W4	O17	1,913	1,659	2,053	W8	O17	1,880	1,774	2,156
W4	O6	1,997	1,947	2,041	W8	O21	2,010	1,942	2,089
W4	O7	1,907	1,769	2,129	W8	O25	1,995	1,962	2,039
W4	O8	1,842	1,783	1,894	W8	O3	1,840	1,762	1,906
P1	O27	1,451	1,404	1,499	P2	O28	1,477	1,472	1,485
P1	O16	1,519	1,494	1,544	P2	O21	1,500	1,478	1,528
P1	O23	1,541	1,518	1,570	P2	O19	1,530	1,519	1,544
P1	O24	1,568	1,531	1,597	P2	O18	1,599	1,583	1,614

Tableau 10 : Distances W-W calculées pour le terme m=8 à 200K

Atome 1	Atome 2	moyenne (Å)	min (Å)	max (Å)	Atome 1	Atome 2	moyenne (Å)	min (Å)	max (Å)
W1	W2	3,790	3,769	3,819	W5	W2-1	3,793	3,758	3,845
W1	W4	3,765	3,742	3,776	W5	W2-2	3,749	3,696	3,827
W1	W6-1	3,740	3,721	3,756	W5	W7	3,789	3,761	3,812
W1	W6-2	3,742	3,682	3,826	W6	W1-1	3,744	3,682	3,826
W1	W7-1	3,725	3,681	3,801	W6	W1-2	3,738	3,721	3,756
W1	W7-2	3,731	3,694	3,758	W6	W4-1	3,749	3,719	3,794
W2	W1	3,790	3,769	3,819	W6	W4-2	3,772	3,739	3,841
W2	W5-1	3,758	3,696	3,845	W6	W7	3,763	3,739	3,788
W2	W5-2	3,784	3,758	3,818	W6	W8	3,784	3,750	3,831
W2	W7-1	3,759	3,701	3,857	W7	W1-1	3,732	3,694	3,758
W2	W7-2	3,781	3,761	3,828	W7	W1-2	3,723	3,681	3,801
W3	W4	3,776	3,757	3,793	W7	W2-1	3,792	3,761	3,857
W3	W8-1	3,784	3,718	3,866	W7	W2-2	3,749	3,701	3,783
W3	W8-2	3,779	3,742	3,823	W7	W5	3,789	3,761	3,812
W4	W1	3,768	3,755	3,776	W7	W6	3,763	3,739	3,788
W4	W3	3,777	3,757	3,793	W8	W3-1	3,781	3,742	3,823
W4	W6-1	3,781	3,742	3,841	W8	W3-2	3,782	3,718	3,866
W4	W6-2	3,745	3,719	3,758	W8	W4-1	3,725	3,681	3,785
W4	W8-1	3,771	3,743	3,792	W8	W4-2	3,769	3,743	3,805
W4	W8-2	3,717	3,681	3,771	W8	W6	3,784	3,750	3,831

Terme m= 10: P₄W₂₀O₆₈

Tableau 11-a : Paramètres de position du terme m=10 résolu à 673K

Atome	x	y	z	U _{eq} ou U _{iso} (Å ²)
W1	0.25619(12)	0.24321(5)	0.436667(10)	0.01518(12)
W2	0.25328(13)	0.58410(5)	0.520757(10)	0.01608(12)
W3	0.75078(11)	0.57584(5)	0.395070(10)	0.01409(11)
W4	0.25772(11)	-0.09512(5)	0.351238(10)	0.01202(11)
W5	0.75258(11)	0.24556(5)	0.309105(10)	0.00907(10)
P1	0.2643(7)	0.5524(3)	0.28013(7)	0.0077(6)
O1	0.238(2)	0.7430(10)	0.3045(2)	0.032(3)
O2	0.2294(19)	0.6208(11)	0.2396(2)	0.021(2)
O3	0.5277(17)	0.1040(17)	0.4535(3)	0.023(3)
O4	0.2563(19)	0.0811(9)	0.3903(2)	0.024(2)
O5	0.0271(19)	0.0562(17)	0.4588(3)	0.029(3)
O6	-0.0133(18)	0.733(3)	0.5027(4)	0.026(3)
O7	0.253(2)	0.4125(10)	0.47846(19)	0.026(3)
O8	0.9845(17)	0.394(2)	0.4161(3)	0.028(4)
O9	0.4824(17)	0.4353(19)	0.4112(3)	0.023(3)
O10	0.0376(17)	0.419(2)	0.2906(4)	0.035(4)
O11	0.5066(17)	0.445(2)	0.2849(3)	0.025(3)
O12	0.0176(18)	-0.271(2)	0.3715(4)	0.034(4)
O13	0.754(2)	0.7478(9)	0.4354(2)	0.029(3)
O14	0.7634(19)	0.4101(10)	0.3501(2)	0.026(2)
O15	0.5217(17)	-0.234(2)	0.3675(3)	0.026(3)
O16	0.9925(15)	0.069(2)	0.3269(4)	0.031(4)
O17	0.4976(16)	0.089(2)	0.3241(3)	0.019(3)

ANNEXES

Tableau 11-b : ADP (Å) du terme m=10 résolu à 673K.

W1	0.0146(2)	0.0148(2)	-0.0002(4)	0.0016(3)	-0.00232(14)
W2	0.0159(2)	0.0147(2)	0.0010(4)	0.0018(3)	-0.00263(14)
W3	0.01329(18)	0.0128(2)	0.0008(4)	-0.0009(3)	-0.00321(13)
W4	0.01132(18)	0.0122(2)	0.0014(4)	0.0003(3)	-0.00259(13)
W5	0.00947(17)	0.00780(18)	0.0005(4)	-0.0008(3)	-0.00102(12)
P1	0.0082(8)	0.0057(10)	-0.0027(16)	-0.0020(14)	0.0013(7)
O1	0.021(4)	0.021(4)	0.006(7)	-0.040(6)	-0.010(3)
O2	0.027(3)	0.010(4)	-0.003(5)	0.014(5)	0.006(3)
O3	0.007(5)	0.026(6)	0.009(4)	-0.014(4)	0.007(4)
O4	0.022(4)	0.024(4)	0.007(7)	-0.021(5)	-0.010(3)
O5	0.007(5)	0.038(7)	-0.013(4)	0.015(5)	0.008(4)
O6	0.020(6)	0.033(6)	0.009(4)	-0.018(4)	0.002(4)
O7	0.022(4)	0.020(4)	-0.011(7)	-0.019(6)	-0.009(3)
O8	0.014(6)	0.041(7)	0.013(5)	-0.018(5)	0.003(5)
O9	0.011(5)	0.026(6)	-0.004(4)	0.015(4)	0.004(4)
O10	0.033(6)	0.050(8)	-0.010(5)	0.023(5)	0.012(6)
O11	0.029(6)	0.022(6)	0.013(5)	0.007(4)	0.008(4)
O12	0.014(5)	0.053(9)	-0.005(5)	0.024(6)	0.011(5)
O13	0.024(4)	0.028(5)	-0.010(8)	0.031(6)	-0.014(4)
O14	0.022(4)	0.024(4)	-0.005(6)	0.035(5)	-0.013(3)
O15	0.016(5)	0.028(6)	0.012(5)	-0.008(4)	0.001(5)
O16	0.024(6)	0.055(9)	0.011(5)	-0.026(5)	-0.008(6)
O17	0.019(5)	0.012(5)	-0.007(5)	0.001(4)	0.002(4)

Tableau 12 : Distances W-O et P-O calculées pour le terme m=10 résolu à 673K.

Atome1	Atome2	d(Å)	Atome1	Atome2	d(Å)	Atome1	Atome2	d(Å)
W1	O3	1.810(10)	W3	O8	1.882(11)	W5	O2	1.932(7)
W1	O4	1.976(7)	W3	O9	1.793(10)	W5	O10	2.007(12)
W1	O5	1.902(11)	W3	O12	1.934(12)	W5	O11	2.042(12)
W1	O7	1.867(7)	W3	O13	1.836(7)	W5	O14	1.825(7)
W1	O8	1.897(11)	W3	O14	1.948(7)	W5	O16	1.835(12)
W1	O9	1.967(11)	W3	O15	2.006(12)	W5	O17	1.783(11)
W2	O3	1.953(10)	W4	O1	1.989(8)	P1	O1	1.532(8)
W2	O5	1.870(11)	W4	O4	1.817(7)	P1	O2	1.535(8)
W2	O6	1.837(14)	W4	O12	1.865(12)	P1	O10	1.535(12)
W2	O6-2	1.921(15)	W4	O15	1.769(11)	P1	O11	1.478(11)
W2	O7	1.890(7)	W4	O16	1.978(11)			
W2	O13	1.922(7)	W4	O17	2.008(11)			

ANNEXES

Tableau 13 : Paramètres de position du terme $m=10$ résolu à 293K ; état ①

Les coefficients $[s,1]$, $[c,1]$, $[s,2]$, $[c,2]$, $[s,3]$ et $[c,3]$ sont les termes en sinus et cosinus du déplacement harmonique développé à l'ordre 1, 2 et 3 pour l'onde caractérisée par le vecteur \mathbf{q}_1 .

Atome		x	y	z	U_{eq} ou U_{iso} (Å^2)
W1		-0.0106	0.2488	-0.2646	0.007269
	s,1	-0.0005	-0.0012	0.0006	
	c,1	0.0124	-0.0139	-0.0015	
	s,2	-0.002	-0.0005	0.0006	
	c,2	-0.0082	0.0074	0.0017	
	s,3	-0.004	0.0011	0.0002	
	c,3	0.0087	-0.0055	-0.0009	
W2		-0.0102	0.579	-0.3504	0.009373
	s,1	0.0083	-0.0085	-0.0004	
	c,1	-0.0231	0.0154	0.0029	
	s,2	0.0027	-0.0054	-0.0004	
	c,2	-0.0097	0.0101	0.0019	
	s,3	0.0066	-0.0042	-0.0015	
	c,3	0.0007	-0.0032	-0.0001	
W3		-0.5215	0.7478	-0.1465	0.008345
	s,1	0	0	0.0005	
	c,1	-0.0147	0.012	-0.0013	
	s,2	-0.0019	-0.0024	-0.0004	
	c,2	-0.0098	0.0066	-0.0018	
	s,3	0.0038	-0.0019	0.0001	
	c,3	-0.0033	0.0048	0	
W4		0.4934	-0.0923	-0.3068	0.007272
	s,1	0.0222	-0.0124	-0.002	
	c,1	0.0043	-0.0029	0.0001	
	s,2	-0.0011	0.0029	0	
	c,2	0.0135	-0.0079	-0.0017	
	s,3	-0.0063	0.004	0.0017	
	c,3	-0.0112	0.0057	0.0013	
W5		-0.0258	0.4077	-0.1045	0.008873
	s,1	-0.0178	0.0151	-0.0024	
	c,1	-0.0066	0.0039	-0.0003	
	s,2	-0.0023	0.0062	-0.0004	
	c,2	0.0129	-0.0105	0.0022	
	s,3	-0.0011	-0.0054	0	
	c,3	0.0053	-0.0115	0.0007	

Transitions vers des états électroniques complexes et des structures super périodiques dans les
Bronzes Mono Phosphates de Tungstène

ANNEXES

W6		0.0029	-0.0827	-0.4347	0.010576
	s,1	-0.0174	0.0123	0.0022	
	c,1	0.0223	-0.019	-0.0018	
	s,2	0.0017	-0.0009	-0.0001	
	c,2	-0.0017	0.0063	0.0012	
	s,3	0	0.0009	-0.0005	
	c,3	-0.0012	0	0.0005	
W7		-0.5157	0.0775	-0.0605	0.00995
	s,1	-0.0113	0.0078	-0.0008	
	c,1	0.028	-0.0115	0.0023	
	s,2	0.0062	-0.0071	0.0006	
	c,2	-0.0113	0.0077	-0.0017	
	s,3	-0.008	0.0035	-0.0006	
	c,3	-0.0026	0.0031	-0.0004	
W8		-1.0165	0.7445	-0.0188	0.009978
	s,1	0.0205	-0.0192	0.0019	
	c,1	0.0154	-0.0094	0.0019	
	s,2	-0.0036	0.007	-0.0007	
	c,2	0.0046	-0.0074	0.0014	
	s,3	0.0052	-0.0034	0.0005	
	c,3	-0.0024	0.0025	0.0001	
W9		0.4997	0.2457	-0.3922	0.010064
	s,1	-0.0264	0.0159	0.0017	
	c,1	-0.0162	0.0067	0.0015	
	s,2	-0.0054	0.0039	0.0003	
	c,2	0.0053	-0.0073	-0.0014	
	s,3	-0.0042	0	0.0005	
	c,3	0.0038	0	0.0002	
W10		-0.5085	0.4157	0.0237	0.010535
	s,1	0.0228	-0.0121	0.0019	
	c,1	-0.025	0.0159	-0.0011	
	s,2	0.0022	-0.0029	0.0003	
	c,2	-0.0012	0.0059	-0.0012	
	s,3	-0.0013	-0.0019	0	
	c,3	0.0019	0	0.0002	
P1		0.4972	0.4427	-0.7359	0.008447
	s,1	-0.0076	0.0072	-0.0005	
	c,1	0	0.0055	0	
	s,2	0.0028	-0.0015	0.0006	
	c,2	-0.0027	0.0041	-0.001	
	s,3	0.0048	-0.0024	0.0003	
	c,3	-0.0012	-0.0014	0.0009	

Transitions vers des états électroniques complexes et des structures super périodiques dans les
Bronzes Mono Phosphates de Tungstène

ANNEXES

P2		0.9711	0.0499	-0.1746	0.010132
	s,1	0.0067	-0.0056	0	
	c,1	-0.0001	0.0044	0	
	s,2	0.0031	0	0.0011	
	c,2	0.0051	-0.0038	0.0009	
	s,3	-0.0036	0.0067	0.0008	
	c,3	-0.001	0.0007	-0.0001	
O1		0.5053	0.2622	-0.7615	0.020265
	s,1	0.0076	0.009	0	
	c,1	0	0	0	
	s,2	0	0	0.0013	
	c,2	0	0.0053	-0.0014	
	s,3	-0.0055	-0.0017	-0.0011	
	c,3	-0.0001	-0.0058	0.0008	
O2		0.9856	0.2465	-0.152	0.024242
	s,1	-0.011	-0.001	0.0008	
	c,1	0	0.0143	0	
	s,2	0	0	0	
	c,2	0	-0.0062	0.0021	
	s,3	-0.0059	-0.001	-0.0002	
	c,3	-0.005	0.0073	-0.0001	
O3		-0.0119	0.5739	-0.0651	0.013153
	s,1	0.0059	0	0	
	c,1	0	-0.0071	0.0013	
	s,2	0	0	0	
	c,2	0	0	0.0016	
	s,3	-0.017	0.0156	-0.0024	
	c,3	0.007	-0.0043	0.0002	
O4		-0.0043	0.4146	-0.3049	0.018281
	s,1	-0.0109	0	0	
	c,1	0	-0.0088	-0.0026	
	s,2	0	0	0.0016	
	c,2	0	0	0.0012	
	s,3	-0.0063	0.0129	0.0003	
	c,3	0.0158	-0.0032	0.0006	
O5		-0.0084	0.9138	0.0239	0.019519
	s,1	-0.0114	-0.0087	0.0012	
	c,1	0	0.0069	0	
	s,2	0	0	0	
	c,2	0	-0.0078	0.0024	
	s,3	-0.0055	-0.0028	-0.0033	
	c,3	0.002	0.0029	0.0029	

Transitions vers des états électroniques complexes et des structures super périodiques dans les
Bronzes Mono Phosphates de Tungstène

ANNEXES

O6		-0.5184	0.9068	-0.105	0.013549
	s,1	0.0148	0	0	
	c,1	0	0.0085	-0.0009	
	s,2	0	0	0	
	c,2	0	0	-0.0009	
	s,3	-0.0024	0.02	-0.0004	
	c,3	0.0094	0.0056	0.0004	
O7		0.5283	0.3817	-0.6964	0.010751
	s,1	-0.0168	0	0	
	c,1	0.0052	0	0	
	s,2	0	0	0	
	c,2	-0.0063	0	-0.0019	
	s,3	0.0025	-0.0089	0.0002	
	c,3	-0.0011	-0.0007	-0.0001	
O8		0.5054	0.4076	-0.4332	0.014171
	s,1	0.0092	0	0	
	c,1	0	-0.009	-0.0007	
	s,2	0	0	0	
	c,2	0	-0.0048	-0.0015	
	s,3	-0.0026	-0.0014	0.0032	
	c,3	0.0071	-0.0108	-0.0009	
O9		1.002	0.1142	-0.2164	0.016758
	s,1	0.0176	0	0.0006	
	c,1	0.0042	0	0	
	s,2	0	0	0.0011	
	c,2	0	0.0039	0.0012	
	s,3	0.0047	-0.0055	0.0001	
	c,3	0.0012	0.0059	-0.0002	
O10		-0.5104	0.2509	-0.0215	0.016483
	s,1	-0.0099	0	0.0008	
	c,1	0	-0.0075	0.0008	
	s,2	0	0	0	
	c,2	0	0.0101	-0.0023	
	s,3	0.0177	-0.0012	0.0003	
	c,3	-0.0018	-0.0011	-0.0004	
O11		0.49	0.0826	-0.3448	0.022786
	s,1	0	0	0	
	c,1	0	0	0	
	s,2	0	0	-0.001	
	c,2	0	0	-0.002	
	s,3	-0.01	0.0016	0.0004	
	c,3	-0.0046	0.013	0.0023	

Transitions vers des états électroniques complexes et des structures super périodiques dans les
Bronzes Mono Phosphates de Tungstène

ANNEXES

O12		0.0017	0.7401	-0.3914	0.020985
	s,1	0.0103	0	0.0008	
	c,1	0	0	0.001	
	s,2	0	0	0	
	c,2	0	0	0.001	
	s,3	0.0152	-0.0048	-0.0001	
	c,3	-0.0018	-0.0158	0.0002	
O13		-0.2417	0.5998	-0.1324	0.011263
	s,1	0	0	-0.0007	
	c,1	0	0.0056	0	
	s,2	0.0036	0.006	-0.0016	
	c,2	0	0	0	
	s,3	-0.0041	0.0016	-0.001	
	c,3	-0.0072	-0.0045	-0.0026	
O14		-0.2128	0.2717	0.0404	0.007552
	s,1	-0.0011	0	0	
	c,1	-0.0059	0.0052	0	
	s,2	0	0.0047	-0.0015	
	c,2	0.004	0	0	
	s,3	0.013	-0.0167	-0.0001	
	c,3	0.0009	-0.0059	-0.0009	
O15		0.2122	0.0604	-0.2841	0.012665
	s,1	0.0044	0	-0.0006	
	c,1	0	-0.0086	0	
	s,2	0	0	0.001	
	c,2	-0.0015	0	0	
	s,3	0.0112	-0.0124	-0.0021	
	c,3	-0.0082	-0.0111	0.0004	
O16		0.2395	0.5452	-0.7404	0.014852
	s,1	0	0	-0.0017	
	c,1	-0.003	0	-0.0006	
	s,2	0	-0.0062	0.0011	
	c,2	0	0	0.0014	
	s,3	-0.0008	0.0022	0.0019	
	c,3	-0.019	0.0099	-0.0018	
O17		-0.74	0.5582	-0.1278	0.01832
	s,1	0	0	0	
	c,1	0	0.0091	0	
	s,2	-0.0052	-0.0045	0.0009	
	c,2	0	0	-0.0012	
	s,3	0.0105	-0.0032	0.0011	
	c,3	-0.0081	0.0033	0.0004	

Transitions vers des états électroniques complexes et des structures super périodiques dans les
Bronzes Mono Phosphates de Tungstène

ANNEXES

O18		0.7108	-0.0444	-0.1718	0.018115
	s,1	0	-0.01	-0.0021	
	c,1	0.0017	0	-0.0007	
	s,2	0	0.0069	0	
	c,2	0	0	0	
	s,3	0.0051	0.0005	-0.0013	
	c,3	-0.0091	0.0198	-0.0001	
O19		-1.3015	0.612	-0.0036	0.008106
	s,1	0	-0.0081	-0.001	
	c,1	0	0	0	
	s,2	0	0.0048	-0.0016	
	c,2	0	0.0044	0	
	s,3	-0.0034	0.0092	0.001	
	c,3	0.0042	0.0049	0.0012	
O20		-0.2856	0.1055	-0.2774	0.011757
	s,1	0	0	0.0009	
	c,1	0	-0.012	0.0017	
	s,2	0	-0.0042	-0.0019	
	c,2	0	0	0	
	s,3	0.0013	0.0003	0.0002	
	c,3	0.0065	-0.007	-0.0006	
O21		-0.7159	0.2182	0.0487	0.008462
	s,1	0	0	0	
	c,1	0	0.0056	0.0014	
	s,2	0	-0.006	0.0018	
	c,2	0	0	0	
	s,3	-0.0002	0.0092	-0.0004	
	c,3	0.0018	-0.01	-0.0007	
O22		0.1859	-0.0843	-0.1654	0.015317
	s,1	0	0	0.0025	
	c,1	0	0.011	0.0008	
	s,2	0.0049	0	0.0014	
	c,2	0	0	-0.0014	
	s,3	-0.0047	-0.0016	-0.001	
	c,3	0.0047	0.0024	0.0013	
O23		-0.7243	-0.1097	-0.039	0.009963
	s,1	0	0	0	
	c,1	0	-0.0034	-0.0015	
	s,2	0	-0.0035	0.0012	
	c,2	0	0	0	
	s,3	-0.0122	-0.0068	0.0001	
	c,3	-0.0017	-0.0032	0.0005	

Transitions vers des états électroniques complexes et des structures super périodiques dans les
Bronzes Mono Phosphates de Tungstène

ANNEXES

O24		0.2928	0.0499	-0.4156	0.010859
	s,1	0	0.0071	-0.0006	
	c,1	0	0	0	
	s,2	0	0.0045	0.0013	
	c,2	0	0	0	
	s,3	0.0099	-0.0103	0.0005	
	c,3	0.003	-0.0014	-0.0001	
O25		0.711	0.5843	-0.7455	0.007159
	s,1	0	0.0072	0.0014	
	c,1	0	0.005	0	
	s,2	0	0	0	
	c,2	0	0	0	
	s,3	-0.0023	-0.0012	0.0003	
	c,3	-0.0117	0.0083	0.001	
O26		0.2799	-0.2794	-0.3277	0.017251
	s,1	0.0025	-0.008	0.0014	
	c,1	0	0	0	
	s,2	0	0	0.0016	
	c,2	0	0	0	
	s,3	-0.0104	-0.0056	0.0012	
	c,3	-0.0041	-0.005	0.0015	
O27		-0.8005	0.5511	0.0045	0.01452
	s,1	0.0077	0	0.0009	
	c,1	0	0	0.0008	
	s,2	0	-0.0051	0.0017	
	c,2	0	0	0	
	s,3	0.0113	-0.0018	-0.0005	
	c,3	0.0062	-0.0118	0.0016	
O28		-0.3074	0.2695	-0.0902	0.009182
	s,1	0	0.006	0.001	
	c,1	-0.0017	0	0	
	s,2	0	0	-0.0016	
	c,2	0	0	0	
	s,3	0.0014	-0.0152	0.0009	
	c,3	-0.0038	-0.0163	0.0024	
O29		-0.2978	0.4475	-0.3649	0.00937
	s,1	0.0037	0	0	
	c,1	0	0.0062	-0.0014	
	s,2	0	-0.0067	-0.0013	
	c,2	0	0	0	
	s,3	-0.0024	-0.0006	0.0024	
	c,3	-0.0069	0.0141	0.0007	

Transitions vers des états électroniques complexes et des structures super périodiques dans les
Bronzes Mono Phosphates de Tungstène

ANNEXES

O30		0.7798	-0.2182	-0.3218	0.012358
	s,1	0	0	-0.0007	
	c,1	0	0	0	
	s,2	0	-0.0081	-0.0023	
	c,2	0	0	0.0009	
	s,3	-0.0073	0.0191	-0.0014	
	c,3	-0.0059	0.006	-0.0006	
O31		-0.2232	-0.0555	-0.0455	0.00931
	s,1	0	0.0013	0	
	c,1	0.0052	-0.0087	-0.0008	
	s,2	0	0.0066	-0.0012	
	c,2	0	0	0.0007	
	s,3	-0.0019	0.0003	-0.0029	
	c,3	0.0036	0.0123	0.0017	
O32		0.2061	0.3893	-0.3734	0.006992
	s,1	0	0	0	
	c,1	-0.0059	0.0075	-0.0014	
	s,2	0	0.0032	0.0015	
	c,2	-0.0058	0	0	
	s,3	-0.0094	-0.0001	-0.0006	
	c,3	0.0106	-0.0019	-0.0014	
O33		0.1975	0.222	-0.082	0.011045
	s,1	-0.0073	0	-0.0003	
	c,1	0	0	-0.0006	
	s,2	0	0	0.0014	
	c,2	0.004	0	0	
	s,3	-0.0009	0.0065	0.0034	
	c,3	-0.0029	-0.0129	0.0016	
O34		0.7918	0.11	-0.4079	0.004353
	s,1	-0.0052	0	0.0006	
	c,1	0	0	0	
	s,2	0	-0.0054	-0.0019	
	c,2	0	0	0	
	s,3	0.0076	-0.0002	-0.0012	
	c,3	0.0072	-0.0076	0.0021	

ANNEXES

Tableau 13-b : ADP (Å) pour le terme m=10 résolu à 293K, à l'état ①

W1		0.004088	0.011361	0.00636	0.000154	-0.000195	0.000304
	s,1	-0.001325	0	-0.001923	0.000795	0.001517	0
	c,1	-0.000978	-0.00212	-0.000425	0.00149	0.000418	0
W2		0.007185	0.013965	0.00696	-0.000375	-0.000277	0.0012
	s,1	0	0.001714	0.001793	0	-0.000932	0.002027
	c,1	0.002152	0.002132	0.003475	-0.00308	-0.00285	0.002926
W3		0.006289	0.014009	0.004737	0.000055	0.001147	-0.001405
	s,1	0	0	0	0	0	-0.000879
	c,1	0.001688	0	0	-0.001214	0.0009	0
W4		0.005578	0.011144	0.005096	0.000115	0.00029	0.000278
	s,1	-0.003447	-0.001716	-0.002199	0.002591	0.002927	-0.001669
	c,1	0.002743	0.000739	0.001944	-0.001511	-0.002334	0.001241
W5		0.006701	0.013218	0.006691	-0.000336	0.000955	-0.001505
	s,1	0.001647	0.001585	0.00056	-0.001293	0.001109	-0.000565
	c,1	-0.000652	-0.001915	0	0.001884	-0.000239	0.001523
W6		0.00747	0.015873	0.008376	-0.000282	-0.001147	0.000942
	s,1	0.000668	0	0	0	-0.000347	0
	c,1	0	-0.001306	-0.001395	0.001015	0.00132	-0.001377
W7		0.007498	0.0155	0.006843	-0.000247	0.001508	-0.000818
	s,1	0	0	0.000017	0.001155	-0.000436	0
	c,1	-0.003379	-0.00158	0	0.001402	-0.001026	0.000615
W8		0.007249	0.015759	0.006918	-0.000304	0.001131	-0.00127
	s,1	-0.001156	-0.002799	0	0.001607	-0.000876	0.001303
	c,1	0	-0.000521	0.000003	0.000569	0.000358	-0.000426
W9		0.007271	0.014289	0.008613	-0.000881	-0.001199	0.000261
	s,1	0.002057	0.001354	0.001384	-0.001515	-0.001436	0.001065
	c,1	0.000631	0	0	0	0	0
W10		0.008282	0.015642	0.007663	-0.000718	0.000945	-0.000867
	s,1	-0.000325	0	0	0	0	0
	c,1	0	0	-0.000102	0	-0.000435	0
P1		0.004318	0.017874	0.003136	-0.00054	0.001985	-0.000297
P2		0.004927	0.018612	0.006835	-0.000914	0.000443	0.003798
O1		0.037978	0.019228	0.003831	0.012083	0.010688	-0.012932
O2		0.016616	0.02606	0.029891	-0.007538	-0.010737	0.008639
O3		0.013762	0.019518	0.006261	0.004204	0.003361	-0.001786
O4		0.020492	0.029018	0.005231	-0.004692	0.000765	0.005298
O5		0.031822	0.025588	0.001086	-0.002618	-0.005335	-0.006073
O6		0.015973	-0.002557	0.027219	-0.000456	0.004664	0.005839
O7		0.012253	-0.002667	0.022577	-0.004311	0.008294	-0.010598
O8		0.015071	0.014808	0.012458	-0.008365	-0.000031	0.006318
O9		0.030238	0.036742	-0.016439	0.013394	-0.011916	0.014585

**Transitions vers des états électroniques complexes et des structures super périodiques dans les
Bronzes Mono Phosphates de Tungstène**

ANNEXES

O10		0.019369	0.007643	0.022346	-0.004238	-0.00652	-0.005702
O11		0.038819	-0.005224	0.03447	-0.014071	0.002172	-0.003138
O12		0.032984	0.035398	-0.005496	-0.003066	-0.004559	-0.001678
O13		0.000402	0.028844	0.004732	0.009395	-0.006273	-0.000937
O14		-0.005412	0.016964	0.011106	0.000105	0.001861	-0.004041
O15		0.004736	0.025917	0.0075	0.007889	-0.002874	0.003886
O16		0.001233	0.033421	0.010012	0.005518	-0.003591	-0.000901
O17		0.009561	0.027986	0.017254	-0.007552	-0.002467	-0.005119
O18		0.009159	0.031597	0.01358	-0.000193	0.002348	0.016029
O19		0.004403	0.012876	0.007133	0.00468	-0.002075	-0.002027
O20		0.014845	0.020312	0.000076	-0.001695	-0.004612	-0.00524
O21		0.010579	0.009709	0.005203	0.005248	-0.003356	-0.000276
O22		0.015378	0.014915	0.015733	0.003862	0.00057	0.006007
O23		0.003655	0.019462	0.006698	-0.003461	0.00102	-0.004721
O24		-0.000277	0.013131	0.019859	0.006722	-0.001908	-0.001461
O25		0.015212	0.004014	0.002229	-0.000991	0.00306	-0.006633
O26		0.002008	0.027271	0.022529	0.002822	0.001162	-0.011847
O27		0.004341	0.023317	0.015751	-0.007214	-0.00242	0.009048
O28		0.001995	0.016465	0.009106	0.001089	-0.001044	0.012968
O29		0.002269	0.022734	0.003309	0.009955	-0.004695	-0.011513
O30		0.003962	0.016574	0.016613	0.003713	0.00137	0.000381
O31		-0.000815	0.022493	0.006222	-0.001387	0.000717	0.003322
O32		0.003845	0.00656	0.010387	-0.0089	0.000751	-0.004442
O33		0.00871	0.017081	0.007275	-0.003224	0.001656	0.020205
O34		0.005082	-0.002861	0.010931	0.004572	-0.000964	0.00458

Tableau 14 : Distances W-O et P-O calculées pour le terme m=10 résolu à 293K, à l'état ①

Atome 1	Atome 2	moyenne (Å)	min(Å)	max(Å)	Atome 1	Atome 2	moyenne (Å)	min(Å)	max(Å)
W1	O4	1,812	1,700	1,888	W6	O5	1,861	1,732	1,979
W1	O9	1,947	1,912	1,984	W6	O12	1,951	1,897	2,025
W1	O15	1,858	1,741	1,992	W6	O14	1,899	1,624	2,135
W1	O16	2,022	1,767	2,229	W6	O21	1,862	1,825	1,903
W1	O20	1,792	1,755	1,837	W6	O24	1,897	1,863	1,938
W1	O25	2,044	2,002	2,101	W6	O34	1,952	1,748	2,151
W2	O4	1,973	1,895	2,078	W7	O6	1,962	1,902	2,041
W2	O12	1,816	1,761	1,874	W7	O10	1,811	1,768	1,854
W2	O26	1,974	1,920	2,023	W7	O23	1,824	1,750	1,887
W2	O29	1,830	1,790	1,861	W7	O28	1,986	1,821	2,137
W2	O30	2,024	1,744	2,271	W7	O31	1,872	1,710	2,110
W2	O32	1,893	1,681	2,141	W7	O33	1,962	1,681	2,134
W3	O6	1,820	1,751	1,898	W8	O3	2,013	1,984	2,076
W3	O7	1,986	1,947	2,035	W8	O5	1,900	1,790	2,019
W3	O13	1,854	1,788	2,030	W8	O19	1,828	1,802	1,859
W3	O17	1,822	1,785	1,891	W8	O23	1,961	1,889	2,035
W3	O18	2,048	1,974	2,133	W8	O27	1,911	1,697	2,209
W3	O22	2,031	1,914	2,095	W8	O31	1,968	1,730	2,188
W4	O1	1,975	1,926	2,024	W9	O8	1,824	1,747	1,913
W4	O11	1,787	1,734	1,865	W9	O11	2,015	1,939	2,074
W4	O15	1,981	1,793	2,122	W9	O24	1,886	1,858	1,912
W4	O20	2,039	1,998	2,105	W9	O29	1,967	1,897	2,047
W4	O26	1,831	1,796	1,876	W9	O32	1,949	1,728	2,188
W4	O30	1,822	1,590	2,088	W9	O34	1,884	1,723	2,132
W5	O2	2,014	1,921	2,090	W10	O8	1,938	1,828	2,013
W5	O3	1,796	1,760	1,844	W10	O10	1,960	1,924	2,017
W5	O13	1,984	1,738	2,104	W10	O14	1,935	1,739	2,251
W5	O17	1,993	1,872	2,081	W10	O19	1,957	1,928	1,985
W5	O28	1,825	1,724	1,957	W10	O21	1,920	1,857	1,962
W5	O33	1,892	1,737	2,159	W10	O27	1,923	1,688	2,173
P1	O1	1,501	1,444	1,538	P2	O2	1,525	1,445	1,636
P1	O7	1,481	1,415	1,533	P2	O9	1,567	1,554	1,590
P1	O16	1,542	1,392	1,730	P2	O18	1,515	1,439	1,555
P1	O25	1,502	1,477	1,527	P2	O22	1,487	1,444	1,519

ANNEXES

Tableau 15 : Distances W-W calculées pour terme m=10 résolu à 293K, à l'état ①

Atome 1	Atome 2	moyenne (Å)	min (Å)	max (Å)	Atome 1	Atome 2	moyenne (Å)	min (Å)	max (Å)
W1	W2	3,771	3,728	3,821	W3	W5	3,776	3,706	3,847
W1	W4	3,793	3,721	3,871	W3	W5	3,787	3,706	3,847
W1	W4	3,784	3,721	3,870	W3	W7	3,771	3,727	3,788
W2	W1	3,771	3,728	3,821	W10	W64	3,753	3,712	3,823
W2	W4	3,760	3,692	3,840	W10	W6	3,751	3,695	3,823
W2	W4	3,768	3,724	3,840	W10	W7	3,759	3,745	3,781
W2	W6	3,761	3,735	3,775	W10	W8	3,750	3,676	3,841
W2	W9	3,757	3,679	3,853	W10	W8	3,750	3,676	3,841
W2	W9	3,753	3,679	3,853	W10	W9	3,757	3,732	3,770
W4	W1	3,794	3,721	3,871	W5	W3	3,777	3,706	3,846
W4	W1	3,784	3,721	3,871	W5	W3	3,786	3,706	3,847
W4	W2	3,763	3,692	3,840	W5	W7	3,778	3,692	3,862
W4	W2	3,765	3,692	3,840	W5	W7	3,771	3,666	3,862
W4	W9	3,789	3,762	3,811	W5	W8	3,792	3,735	3,851
W6	W104	3,751	3,695	3,820	W7	W10	3,759	3,745	3,781
W6	W10	3,753	3,695	3,823	W7	W3	3,771	3,727	3,788
W6	W2	3,761	3,735	3,775	W7	W5	3,771	3,666	3,862
W6	W8	3,756	3,742	3,776	W7	W5	3,778	3,666	3,862
W6	W9	3,740	3,702	3,823	W7	W8	3,753	3,697	3,806
W6	W9	3,756	3,702	3,823	W7	W8	3,753	3,697	3,806
W8	W10	3,746	3,676	3,841	W9	W10	3,757	3,732	3,770
W8	W10	3,755	3,676	3,841	W9	W2	3,752	3,679	3,853
W8	W5	3,792	3,735	3,851	W9	W2	3,758	3,679	3,853
W8	W64	3,756	3,742	3,776	W9	W4	3,789	3,762	3,811
W8	W7	3,757	3,697	3,806	W9	W6	3,757	3,702	3,823
W8	W7	3,750	3,697	3,802	W9	W6	3,740	3,702	3,823

**Transitions vers des états électroniques complexes et des structures super périodiques dans les
Bronzes Mono Phosphates de Tungstène
ANNEXES**

Tableau 16-a : Paramètres de position du terme $m=10$ résolu à 150K ; état ②

Les coefficients [s,1], [c,1], [s,2] et [c,2] sont les termes en sinus et cosinus du déplacement harmonique développé à l'ordre 1 et 2 pour l'onde caractérisée par le vecteur \mathbf{q}_2 .

Atome		x	y	z	U_{eq} ou U_{iso} (Å ²)
W1		0.3858	0.6204	-0.731	0.004397
	s,1	0.0084	-0.0101	-0.0029	
	c,1	-0.0032	0.0169	-0.0012	
	s,2	-0.0018	0.002	0.0016	
	c,2	0.0013	-0.0026	0	
W2		0.6387	1.2861	-0.7712	0.006599
	s,1	0.012	-0.0127	-0.0022	
	c,1	-0.0052	0.0221	-0.001	
	s,2	0	0.0009	-0.0007	
	c,2	0.0017	-0.0012	-0.0004	
W3		0.8777	1.2893	-0.647	0.008756
	s,1	0.0043	-0.0023	-0.0024	
	c,1	-0.0037	0.0186	-0.0008	
	s,2	-0.0021	0.0041	0.0007	
	c,2	0.0003	0	0.0004	
W4		0.8795	1.3208	-0.8982	0.004923
	s,1	-0.0007	0.0031	0.0002	
	c,1	-0.0025	0.0168	-0.0008	
	s,2	-0.001	0.0018	0	
	c,2	0.0016	-0.0018	-0.0002	
W5		0.3749	-0.0154	-0.8114	0.005383
	s,1	-0.0052	0.0088	0.0004	
	c,1	-0.0017	0.0141	-0.0004	
	s,2	-0.0018	0.0035	0.0009	
	c,2	0.0016	0.0015	0.001	
W6		0.8915	1.9607	-0.8152	0.007107
	s,1	0.0079	-0.0124	-0.0027	
	c,1	-0.0088	0.0293	0.0008	
	s,2	0.0022	-0.0013	-0.0005	
	c,2	-0.0006	0.0006	0.0006	
W7		0.1358	0.9505	-0.6878	0.010583
	s,1	0.007	-0.0044	-0.0018	
	c,1	-0.0022	0.015	-0.0004	
	s,2	-0.0027	0.0025	0.0005	
	c,2	0.0022	-0.0017	0.0008	

Transitions vers des états électroniques complexes et des structures super périodiques dans les
Bronzes Mono Phosphates de Tungstène

ANNEXES

W8		0.6169	0.9696	-0.6845	0.010009
	s,1	-0.012	0.0148	0.0009	
	c,1	-0.0076	0.0259	-0.0004	
	s,2	0.0032	-0.0004	-0.0003	
	c,2	0.0029	-0.0015	-0.0003	
W9		0.6249	1.6459	-0.8534	0.007717
	s,1	-0.003	0.0024	0.0002	
	c,1	0.0001	0.018	-0.0007	
	s,2	-0.0007	0.0042	-0.0001	
	c,2	0.0016	-0.0002	0.0001	
W10		1.1408	1.6298	-0.8555	0.006475
	s,1	0.0096	-0.0123	-0.0012	
	c,1	-0.0144	0.0295	0.0004	
	s,2	0.0005	-0.0012	0	
	c,2	-0.0021	0.0049	0.0006	
W11		0.1199	0.3119	-0.7693	0.011833
	s,1	-0.0082	0.0083	0.0002	
	c,1	-0.0022	0.0191	0.0003	
	s,2	0	0.0011	0.0001	
	c,2	-0.0022	0.0017	0.0007	
W12		0.1299	0.9758	-0.9395	0.005233
	s,1	0.0013	-0.0003	0.0002	
	c,1	-0.0004	0.0167	-0.0007	
	s,2	0	0.0001	0.0003	
	c,2	0.0018	-0.0012	0.0002	
W13		-0.1315	0.6482	-0.7278	0.010177
	s,1	-0.0071	0.0161	0.0005	
	c,1	-0.0056	0.0233	-0.0005	
	s,2	0.0035	-0.0014	-0.0002	
	c,2	-0.001	0.0009	0.0003	
W14		0.3767	-0.0398	-0.5602	0.01089
	s,1	0.0004	0.0007	-0.0021	
	c,1	-0.0004	0.0183	-0.001	
	s,2	-0.0004	-0.0012	0.0002	
	c,2	0.0001	0.0003	0.0002	
W15		0.1182	0.633	-0.6006	0.012342
	s,1	-0.0071	0.0117	-0.0002	
	c,1	-0.0134	0.0293	0.002	
	s,2	-0.0041	0.0025	0.0011	
	c,2	0.0037	-0.0047	-0.0004	
W16		0.3657	0.3053	-0.6435	0.011242
	s,1	-0.0078	0.017	0.0007	
	c,1	-0.0124	0.0316	0.0008	
	s,2	0.0005	-0.0017	0.0002	
	c,2	0.0054	-0.0072	-0.0007	

Transitions vers des états électroniques complexes et des structures super périodiques dans les
Bronzes Mono Phosphates de Tungstène

ANNEXES

W17		0.6312	0.6133	-0.6017	0.012728
	s,1	0.0022	0.0005	-0.0016	
	c,1	-0.0015	0.0153	-0.001	
	s,2	-0.0014	0.0008	-0.0002	
	c,2	-0.0008	0.0015	0.0001	
W18		0.393	1.2973	-0.8999	0.003992
	s,1	0.0048	-0.0064	-0.0012	
	c,1	-0.0129	0.0342	0.0026	
	s,2	-0.0004	0.0017	0	
	c,2	-0.0029	0.0053	0.0014	
W19		0.6352	0.9613	-0.9418	0.006881
	s,1	0.0033	-0.0027	-0.0001	
	c,1	-0.0107	0.0322	0.0016	
	s,2	-0.0021	0.0035	0.0005	
	c,2	-0.0017	0.0016	0	
W20		0.8714	0.9726	-0.5581	0.011626
	s,1	-0.0035	0.0057	-0.0014	
	c,1	-0.0081	0.0352	0.0015	
	s,2	-0.0029	0.0058	0	
	c,2	0.0007	-0.0016	-0.0001	
P1		0.6291	1.2698	-0.5297	0.012217
	s,1	-0.0012	0.0042	-0.0027	
	c,1	-0.0057	0.0283	0.0003	
P2		0.1379	1.2638	-0.5319	0.008531
	s,1	0.0019	0.0016	-0.0016	
	c,1	0.0037	0.0159	-0.0011	
P3		0.6202	1.1647	-1.0294	0.005225
	s,1	0.0041	0.0011	0.0013	
	c,1	0.0022	0.0183	-0.0004	
P4		0.8904	1.651	-0.9702	0.005094
	s,1	-0.0005	-0.0002	0.0007	
	c,1	-0.006	0.0278	0.0004	
O1		0.4778	1.0869	-0.6618	0.00521
	s,1	-0.0062	-0.0028	-0.0005	
	c,1	-0.0015	0.0185	0.0026	
O2		-0.0174	0.4166	-0.7486	0.011814
	s,1	-0.0011	-0.0061	0.0022	
	c,1	-0.0021	0.0204	0.0016	
O3		0.6404	0.7862	-0.6408	0.002657
	s,1	0.002	0.0009	-0.001	
	c,1	-0.0068	0.0195	0.001	

Transitions vers des états électroniques complexes et des structures super périodiques dans les
Bronzes Mono Phosphates de Tungstène

ANNEXES

O4		0.5285	1.4341	-0.882	0.009518
	s,1	0.0037	0.0002	-0.0013	
	c,1	-0.0077	0.0249	-0.0005	
O5		0.1427	0.1163	-0.7283	0.002361
	s,1	0.0001	-0.0009	-0.0021	
	c,1	0.0002	0.0171	0.0002	
O6		1.023	1.4425	-0.8831	0.008424
	s,1	0.0014	-0.0041	0	
	c,1	0.0007	0.0156	0.0009	
O7		0.7589	1.1853	-0.5376	0.015294
	s,1	-0.001	0.0041	-0.0026	
	c,1	-0.0021	0.0311	0.001	
O8		1.2375	1.8204	-0.8307	0.010998
	s,1	0.0022	-0.0011	0.0006	
	c,1	0.0047	0.0189	-0.0016	
O9		0.6415	1.0834	-0.9912	0.01221
	s,1	0.0008	0.0045	0.002	
	c,1	-0.0062	0.0358	0.0023	
O10		0.8745	1.615	-1.0118	0.005553
	s,1	-0.002	-0.0014	-0.0003	
	c,1	-0.0017	0.0267	0.0006	
O11		0.2711	0.1711	-0.7946	0.008908
	s,1	0.0035	0.0056	-0.0004	
	c,1	-0.0026	0.0151	0.0003	
O12		0.1435	0.7918	-0.8989	0.012976
	s,1	0.0021	-0.0086	-0.0015	
	c,1	-0.0105	0.0196	0.0015	
O13		0.3953	1.1201	-0.8633	0.028902
	s,1	-0.0009	-0.014	-0.0023	
	c,1	0.0021	0.0269	0.0056	
O14		0.232	0.1547	-0.6618	0.009741
	s,1	-0.0031	0.0068	0.0018	
	c,1	-0.0024	0.025	0.0022	
O15		0.4874	0.4494	-0.7586	0.009116
	s,1	0.0032	-0.003	-0.0022	
	c,1	-0.0022	0.0192	0.0022	
O16		0.3723	-0.1766	-0.766	0.012569
	s,1	0.0023	0.0061	-0.0007	
	c,1	-0.0085	0.0149	-0.0006	
O17		0.9823	0.7546	-0.5758	0.013441
	s,1	-0.0094	-0.0018	-0.0007	
	c,1	-0.0015	0.017	0	
O18		0.6122	1.1383	-0.7246	0.013637
	s,1	-0.0032	0.0142	0.0024	
	c,1	-0.0048	0.0096	0.0014	

Transitions vers des états électroniques complexes et des structures super périodiques dans les
Bronzes Mono Phosphates de Tungstène

ANNEXES

O19		0.4845	-0.2224	-0.5832	0.00647
	s,1	-0.0005	0.0024	-0.0019	
	c,1	-0.0012	0.0171	0.0009	
O20		0.7317	1.157	-0.6629	0.011646
	s,1	-0.0022	0.0042	-0.0004	
	c,1	-0.0081	0.0171	0.0017	
O21		0.8732	1.1607	-0.8556	0.015975
	s,1	0.0048	0.0018	0.001	
	c,1	0.0088	0.0143	-0.0026	
O22		0.112	0.8111	-0.6401	-0.001471
	s,1	-0.0048	0.0035	-0.0017	
	c,1	-0.0042	0.0224	-0.0001	
O23		0.9879	1.7854	-0.8457	0.011058
	s,1	0.008	-0.0029	-0.0009	
	c,1	-0.0048	0.022	0.0011	
O24		0.7755	1.7787	-0.9591	0.014709
	s,1	0.001	-0.0009	-0.0009	
	c,1	-0.0018	0.0273	0.0024	
O25		0.4865	1.7527	-0.8353	0.01218
	s,1	0.0016	-0.007	0.0021	
	c,1	0.0041	0.0195	0.0019	
O26		0.7773	1.1385	-0.7858	0.011552
	s,1	0.0052	-0.0021	0.0005	
	c,1	-0.0029	0.0221	-0.0003	
O27		0.7385	1.8223	-0.8339	0.006745
	s,1	0.0044	-0.0032	-0.0003	
	c,1	0	0.0134	0.0009	
O28		0.1145	0.4873	-0.8098	0.006614
	s,1	-0.0009	0.0014	0	
	c,1	0.0032	0.01	0.0004	
O29		0.6493	1.4623	-0.8157	0.007996
	s,1	0.0054	-0.0055	0.0015	
	c,1	-0.0062	0.0153	-0.0004	
O30		0.3882	0.4493	-0.6854	0.015416
	s,1	-0.0055	0.003	-0.0034	
	c,1	-0.0029	0.0359	-0.0022	
O31		0.1421	1.4475	-0.5589	0.028929
	s,1	0.0015	0.0012	-0.0016	
	c,1	0.0143	0.0148	0.0004	
O32		0.2327	0.4828	-0.7475	0.006214
	s,1	0.0013	0.0002	-0.0004	
	c,1	0	0.013	0.0007	

Transitions vers des états électroniques complexes et des structures super périodiques dans les
Bronzes Mono Phosphates de Tungstène

ANNEXES

O33		1.0181	1.758	-0.9628	0.009273
	s,1	0.0002	0.0028	0	
	c,1	-0.0058	0.0281	-0.0016	
O34		1.274	1.4667	-0.8727	0.014717
	s,1	0.0077	-0.0054	0.0009	
	c,1	-0.0027	0.0184	0.0035	
O35		0.6182	1.4737	-0.5486	0.017839
	s,1	-0.0052	-0.0013	-0.0019	
	c,1	0.0104	0.0291	-0.0003	
O36		-0.0089	1.0968	-0.924	0.012514
	s,1	0.0019	-0.0046	0.0019	
	c,1	0.0058	0.028	-0.0012	
O37		0.4849	1.2562	-1.0341	0.008758
	s,1	0.0035	-0.0005	0.0006	
	c,1	-0.0002	0.0168	-0.0015	
O38		0.3661	0.1385	-0.5957	0.00968
	s,1	-0.0033	-0.0027	-0.0029	
	c,1	0.0051	0.0141	-0.0013	
O39		0.614	1.3185	-0.487	0.011489
	s,1	-0.0139	-0.0025	-0.0012	
	c,1	-0.0117	0.0196	-0.0003	
O40		0.5212	0.4333	-0.6226	0.009319
	s,1	-0.0037	-0.0002	-0.0024	
	c,1	0.007	0.0101	0.0003	
O41		0.7171	1.3237	-1.038	0.019517
	s,1	0.0074	-0.0027	0.0013	
	c,1	-0.0018	0.0076	-0.0002	
O42		0.4923	1.125	-0.9312	0.008216
	s,1	0.0061	0.0014	0.0013	
	c,1	-0.0012	0.0243	0.0041	
O43		-0.1151	0.7832	-0.7719	0.007748
	s,1	0.0016	-0.0015	0.0012	
	c,1	0.0029	0.0317	0.0015	
O44		0.0193	0.4334	-0.6229	0.00916
	s,1	-0.0022	-0.0018	0	
	c,1	-0.0047	0.018	-0.0007	
O45		0.9827	1.1133	-0.6693	0.012155
	s,1	0.0003	0.0033	-0.001	
	c,1	-0.0037	0.0192	0.0008	
O46		0.6182	0.811	-0.8981	0.017906
	s,1	0.0021	0.003	0.0026	
	c,1	0.004	0.0282	0.0016	

Transitions vers des états électroniques complexes et des structures super périodiques dans les
Bronzes Mono Phosphates de Tungstène

ANNEXES

O47		0.8668	1.4884	-0.6819	0.004667
	s,1	-0.0014	0.005	0.0005	
	c,1	-0.0025	0.0116	0.0002	
O48		0.1133	1.3484	-0.492	0.017743
	s,1	-0.0041	-0.0038	0.0005	
	c,1	0.0034	0.0149	0.0025	
O49		0.274	0.8033	-0.6988	0.009298
	s,1	0.0045	-0.0024	-0.0015	
	c,1	0.0005	0.0163	0.0006	
O50		0.6364	0.9881	-1.0593	0.006668
	s,1	0.0066	0.0024	0.0019	
	c,1	0.004	0.008	0.0039	
O51		0.7677	1.4984	-0.8825	0.014004
	s,1	0.0062	0.0051	0.0004	
	c,1	0.0039	0.0156	0.0024	
O52		-0.2679	0.4828	-0.7462	0.009073
	s,1	0.0002	0.0018	0.0012	
	c,1	0.0057	0.0218	0.0012	
O53		0.2678	0.5048	-0.6218	0.017033
	s,1	-0.0055	0.0094	-0.0011	
	c,1	0.0004	0.0339	0.0003	
O54		0.8822	1.1045	-0.6019	0.013668
	s,1	-0.007	0.0022	0.0003	
	c,1	0.0024	0.0217	0.0007	
O55		0.0256	0.1005	-0.7964	0.010166
	s,1	0.005	-0.0015	0.0003	
	c,1	-0.005	0.0242	-0.0011	
O56		0.8895	1.4521	-0.9454	0.002722
	s,1	-0.0022	-0.0024	0.0001	
	c,1	-0.0044	0.0284	0.0007	
O57		0.7395	0.8123	-0.5717	0.013021
	s,1	-0.0035	0.0038	-0.0002	
	c,1	0.0003	0.0239	0.0015	
O58		-0.2335	0.8325	-0.7077	0.012055
	s,1	-0.0037	0.0132	-0.0021	
	c,1	0.0013	0.0263	0.0017	
O59		0.5217	1.1047	-0.7967	0.014122
	s,1	-0.0009	0	0.0001	
	c,1	0.0018	0.0193	0.0014	
O60		0.237	-0.1874	-0.5744	0.013477
	s,1	-0.0042	0.0002	-0.001	
	c,1	0.0003	0.0184	0.0009	

**Transitions vers des états électroniques complexes et des structures super périodiques dans les
Bronzes Mono Phosphates de Tungstène**

ANNEXES

O61		0.2588	1.1473	-0.5303	0.015164
	s,1	-0.001	0.0066	-0.0033	
	c,1	-0.0007	0.0157	0.0025	
O62		0.7708	0.4665	-0.6117	0.010875
	s,1	-0.001	0.0046	-0.0017	
	c,1	0.0022	0.0215	0.0014	
O63		0.2424	1.1547	-0.9219	0.013126
	s,1	0.0039	0.0007	0.0003	
	c,1	-0.002	0.0137	0.0007	
O64		0.5216	0.7555	-0.7077	0.01024
	s,1	0.0008	0.0008	0.0015	
	c,1	-0.0038	0.0198	0.0005	
O65		0.741	1.1426	-0.9236	0.012435
	s,1	0.0075	-0.0003	0.0032	
	c,1	0.0016	0.0296	-0.0001	
O66		0.5232	1.1144	-0.5406	0.01028
	s,1	0.0004	-0.0036	-0.0011	
	c,1	0.0034	0.0242	-0.0018	
O67		0.018	0.7606	-0.7103	0.016066
	s,1	-0.001	-0.0051	-0.0022	
	c,1	-0.0014	0.0115	0.0024	
O68		0.026	1.1258	-0.5413	0.010727
	s,1	-0.0013	-0.0004	-0.0029	
	c,1	0.0029	0.0143	-0.0004	

**Transitions vers des états électroniques complexes et des structures super périodiques dans les
Bronzes Mono Phosphates de Tungstène
ANNEXES**

Tableau 16-b : ADP (Å) du terme m=10 résolu à 150K ; état ②

W1	0.01124	0.011243	-0.009297	0.000451	0.001793	-0.00116
W2	0.009615	0.00663	0.00355	0.001509	0.00063	-0.000039
W3	0.007054	0.012981	0.006232	0.00036	0.000352	0.000942
W4	0.011354	-0.001641	0.005047	0.000613	0.002538	-0.002017
W5	0.011468	0.002713	0.001973	0.000756	-0.00128	-0.001238
W6	0.013308	0.004783	0.00322	0.000774	0.00297	-0.001271
W7	0.007296	0.011446	0.01301	0.000576	-0.000706	0.000531
W8	0.008403	0.010614	0.01102	-0.000664	-0.003502	0.001706
W9	0.014853	0.000275	0.008021	-0.000403	0.00095	-0.000383
W10	0.013642	0.00153	0.004253	0.00024	0.000255	-0.001527
W11	0.012435	0.003031	0.020036	0.000562	-0.001019	0.001552
W12	0.011544	-0.001643	0.005791	0.000389	0.00185	0.001327
W13	0.009547	0.008721	0.012267	-0.000189	-0.000992	-0.000357
W14	0.007817	0.016232	0.008628	0.000686	-0.002682	-0.001425
W15	0.005773	0.014497	0.016767	-0.000021	-0.003353	0.002435
W16	0.0076	0.014709	0.011422	-0.000606	-0.001207	0.002337
W17	0.009105	0.015811	0.013274	-0.000468	-0.002065	0.002313
W18	0.011095	0.002032	-0.001159	-0.000596	0.002424	-0.000547
W19	0.0134	-0.001144	0.008383	-0.001893	0.001271	0.002978
W20	0.008067	0.019422	0.007398	0.001151	-0.003126	-0.001967

Tableau 17 : Distances W-O et P-O calculées pour le terme m=10 résolu à 150K ; état ②

Atome 1	Atome 2	moyenne (Å)	min (Å)	max (Å)	Atome 1	Atome 2	moyenne (Å)	min (Å)	max (Å)
W1	O15	1,841	1,792	1,967	W11	O11	2,059	1,927	2,155
W1	O16	1,833	1,765	1,860	W11	O2	1,773	1,715	1,851
W1	O30	1,981	1,824	2,068	W11	O28	1,851	1,807	1,896
W1	O32	1,951	1,920	1,984	W11	O32	1,814	1,801	1,830
W1	O49	2,040	1,897	2,128	W11	O5	1,965	1,940	1,998
W1	O64	1,887	1,840	1,926	W11	O55	1,962	1,927	1,987
W2	O15	1,980	1,829	2,082	W12	O10	1,966	1,940	2,007
W2	O18	1,960	1,846	2,114	W12	O12	1,896	1,856	1,937
W2	O26	1,835	1,747	1,957	W12	O33	2,032	2,009	2,050
W2	O29	1,968	1,854	2,062	W12	O36	1,761	1,737	1,800
W2	O52	1,860	1,756	1,964	W12	O41	2,066	2,023	2,117
W2	O59	1,948	1,874	2,017	W12	O63	1,785	1,772	1,809

**Transitions vers des états électroniques complexes et des structures super périodiques dans les
Bronzes Mono Phosphates de Tungstène**

ANNEXES

Atome 1	Atome 2	moyenne (Å)	min (Å)	max (Å)	Atome 1	Atome 2	moyenne (Å)	min (Å)	max (Å)
W3	O20	1,866	1,844	1,884	W13	O2	2,077	1,936	2,198
W3	O44	1,973	1,954	1,994	W13	O43	1,822	1,735	1,883
W3	O45	1,789	1,725	1,875	W13	O47	1,946	1,871	2,013
W3	O47	1,810	1,743	1,879	W13	O52	1,924	1,823	2,048
W3	O54	2,018	1,954	2,087	W13	O58	1,774	1,710	1,832
W3	O62	2,054	1,955	2,138	W13	O67	1,862	1,819	1,912
W4	O21	1,852	1,798	1,896	W14	O19	1,844	1,820	1,876
W4	O36	2,098	2,075	2,156	W14	O38	1,727	1,700	1,746
W4	O51	1,755	1,698	1,782	W14	O39	1,934	1,890	1,967
W4	O56	1,898	1,874	1,915	W14	O60	1,840	1,810	1,879
W4	O6	1,801	1,755	1,837	W14	O61	2,052	1,994	2,113
W4	O65	2,083	1,947	2,197	W14	O66	1,981	1,938	2,013
W5	O11	1,749	1,698	1,851	W15	O17	1,871	1,724	2,097
W5	O13	2,078	1,940	2,256	W15	O22	1,834	1,806	1,874
W5	O16	1,938	1,894	1,970	W15	O31	1,953	1,890	1,996
W5	O25	2,106	1,975	2,187	W15	O44	1,857	1,815	1,897
W5	O59	1,822	1,732	1,873	W15	O53	1,948	1,790	2,086
W5	O8	1,938	1,873	2,005	W15	O60	1,964	1,920	2,017
W6	O21	1,970	1,925	2,000	W16	O1	1,942	1,818	2,164
W6	O23	1,883	1,822	1,971	W16	O14	1,876	1,776	1,963
W6	O26	1,979	1,841	2,100	W16	O30	1,792	1,677	1,933
W6	O27	1,977	1,938	2,023	W16	O38	2,039	2,010	2,066
W6	O43	1,941	1,882	2,027	W16	O40	2,004	1,896	2,109
W6	O55	1,821	1,783	1,863	W16	O53	1,840	1,719	1,983
W7	O14	1,924	1,835	2,001	W17	O19	2,003	1,954	2,045
W7	O22	1,955	1,914	1,982	W17	O3	1,865	1,752	2,096
W7	O45	2,050	1,905	2,142	W17	O35	2,054	1,775	2,146
W7	O49	1,797	1,728	1,834	W17	O40	1,819	1,753	1,892
W7	O5	1,812	1,770	1,842	W17	O57	2,042	1,954	2,119
W7	O67	1,938	1,862	2,011	W17	O62	1,801	1,759	1,831
W8	O1	1,852	1,729	1,943	W18	O13	1,752	1,627	1,853
W8	O18	1,810	1,684	1,930	W18	O34	1,941	1,826	2,064
W8	O20	1,895	1,868	1,919	W18	O4	1,879	1,794	1,991
W8	O3	1,990	1,919	2,054	W18	O42	1,842	1,779	1,998
W8	O58	2,002	1,882	2,153	W18	O50	1,958	1,879	2,052
W8	O64	1,919	1,889	1,942	W18	O63	2,015	1,966	2,047

**Transitions vers des états électroniques complexes et des structures super périodiques dans les
Bronzes Mono Phosphates de Tungstène**

ANNEXES

Atome 1	Atome 2	moyenne (Å)	min (Å)	max (Å)	Atome 1	Atome 2	moyenne (Å)	min (Å)	max (Å)
W9	O25	1,752	1,717	1,788	W19	O24	2,005	1,935	2,107
W9	O27	1,809	1,789	1,834	W19	O37	2,042	2,003	2,085
W9	O29	1,826	1,755	1,913	W19	O42	1,894	1,819	1,994
W9	O4	2,003	1,979	2,017	W19	O46	1,861	1,792	1,920
W9	O46	1,931	1,842	1,995	W19	O65	1,761	1,682	1,841
W9	O51	2,076	2,013	2,136	W19	O9	1,943	1,903	1,999
W10	O12	1,881	1,818	1,947	W20	O17	1,971	1,809	2,068
W10	O23	1,945	1,834	2,047	W20	O48	1,981	1,895	2,066
W10	O28	1,911	1,869	1,945	W20	O54	1,783	1,719	1,821
W10	O34	1,877	1,790	2,019	W20	O57	1,807	1,782	1,846
W10	O6	2,013	1,976	2,068	W20	O68	2,014	1,992	2,042
W10	O8	1,849	1,805	1,893	W20	O7	1,964	1,883	2,052
P1	O35	1,50272	1,4671	1,5353	P3	O41	1,49428	1,4251	1,5686
P1	O66	1,56516	1,5349	1,602	P3	O9	1,48624	1,4535	1,5216
P1	O7	1,50956	1,4816	1,5399	P3	O50	1,58738	1,5397	1,6458
P1	O39	1,57392	1,5203	1,6354	P3	O37	1,56292	1,5314	1,5945
P2	O61	1,49492	1,4508	1,5455	P4	O24	1,5297	1,5115	1,5492
P2	O31	1,54314	1,5111	1,5745	P4	O10	1,51724	1,4791	1,551
P2	O68	1,52716	1,4999	1,5606	P4	O33	1,54748	1,5366	1,5586
P2	O48	1,55456	1,4246	1,6795	P4	O56	1,57294	1,5687	1,5764

Tableau 18 : Distances W-W calculées pour le terme m=10 résolu à 150K ; état ②

Atome 1	Atome 2	moyenne (Å)	min (Å)	max (Å)	Atome 1	Atome 2	moyenne (Å)	min (Å)	max (Å)
W1	W11	3,730	3,683	3,772	W10	W11	3,730	3,696	3,762
W1	W16	3,759	3,727	3,798	W10	W12	3,767	3,735	3,787
W1	W2	3,745	3,688	3,818	W10	W18	3,793	3,766	3,830
W1	W5	3,738	3,693	3,787	W10	W4	3,757	3,735	3,783
W1	W7	3,750	3,666	3,835	W10	W5	3,748	3,722	3,778
W1	W8	3,743	3,718	3,757	W10	W6	3,706	3,660	3,774
W2	W1	3,747	3,723	3,818	W11	W10	3,730	3,696	3,762
W2	W13	3,737	3,688	3,782	W11	W1	3,751	3,704	3,816
W2	W5	3,715	3,687	3,774	W11	W13	3,739	3,683	3,772
W2	W6	3,765	3,698	3,793	W11	W5	3,762	3,703	3,795
W2	W8	3,743	3,732	3,762	W11	W6	3,722	3,706	3,730
W2	W9	3,770	3,739	3,795	W11	W7	3,757	3,739	3,773

**Transitions vers des états électroniques complexes et des structures super périodiques dans les
Bronzes Mono Phosphates de Tungstène**

ANNEXES

Atome 1	Atome 2	moyenne (Å)	min (Å)	max (Å)	Atome 1	Atome 2	moyenne (Å)	min (Å)	max (Å)
W3	W13	3,726	3,720	3,739	W12	W10	3,767	3,735	3,787
W3	W15	3,783	3,763	3,801	W12	W18	3,772	3,739	3,813
W3	W17	3,732	3,680	3,813	W12	W4	3,782	3,738	3,840
W3	W20	3,796	3,760	3,812	W13	W11	3,759	3,704	3,816
W3	W7	3,810	3,743	3,876	W13	W2	3,739	3,723	3,775
W3	W8	3,720	3,708	3,756	W13	W3	3,726	3,720	3,739
W4	W10	3,757	3,735	3,783	W13	W6	3,748	3,715	3,763
W4	W12	3,782	3,738	3,840	W13	W7	3,742	3,704	3,780
W4	W19	3,829	3,787	3,872	W13	W8	3,730	3,669	3,815
W4	W6	3,795	3,770	3,810	W14	W15	3,768	3,749	3,791
W4	W9	3,790	3,756	3,836	W14	W16	3,742	3,735	3,751
W5	W10	3,748	3,722	3,778	W14	W17	3,822	3,796	3,856
W5	W1	3,750	3,703	3,795	W15	W14	3,768	3,749	3,791
W5	W11	3,755	3,693	3,787	W15	W16	3,717	3,655	3,742
W5	W18	3,770	3,741	3,803	W15	W20	3,753	3,716	3,822
W5	W2	3,715	3,687	3,774	W15	W3	3,783	3,763	3,801
W5	W9	3,765	3,699	3,819	W15	W7	3,755	3,690	3,793
W6	W10	3,706	3,660	3,774	W16	W1	3,745	3,737	3,751
W6	W11	3,722	3,706	3,730	W16	W14	3,718	3,655	3,742
W6	W13	3,748	3,715	3,763	W16	W15	3,755	3,727	3,781
W6	W2	3,765	3,698	3,793	W16	W17	3,775	3,744	3,798
W6	W4	3,795	3,770	3,810	W16	W7	3,722	3,689	3,756
W6	W9	3,756	3,723	3,782	W16	W8	3,748	3,688	3,806
W7	W1	3,759	3,739	3,781	W17	W14	3,822	3,796	3,856
W7	W11	3,743	3,704	3,780	W17	W16	3,773	3,748	3,792
W7	W13	3,757	3,690	3,793	W17	W20	3,800	3,720	3,862
W7	W15	3,730	3,689	3,761	W17	W3	3,732	3,680	3,813
W7	W16	3,738	3,666	3,835	W17	W8	3,773	3,743	3,794
W7	W3	3,810	3,743	3,876	W18	W10	3,793	3,766	3,830
W8	W1	3,724	3,669	3,815	W18	W12	3,772	3,739	3,813
W8	W13	3,753	3,688	3,806	W18	W19	3,695	3,623	3,766
W8	W16	3,749	3,718	3,768	W18	W5	3,777	3,745	3,803
W8	W17	3,769	3,739	3,794	W18	W9	3,744	3,706	3,770
W8	W2	3,743	3,732	3,762					
W8	W3	3,720	3,708	3,756					

**Transitions vers des états électroniques complexes et des structures super périodiques dans les
Bronzes Mono Phosphates de Tungstène**

ANNEXES

Atome 1	Atome 2	moyenne (Å)	min (Å)	max (Å)	Atome 1	Atome 2	moyenne (Å)	min (Å)	max (Å)
W9	W18	3,744	3,706	3,770	W19	W18	3,695	3,623	3,766
W9	W19	3,778	3,736	3,801	W19	W4	3,829	3,787	3,872
W9	W2	3,770	3,739	3,795	W19	W9	3,778	3,736	3,801
W9	W4	3,790	3,756	3,836					
W9	W5	3,765	3,699	3,819	W20	W15	3,752	3,716	3,822
W9	W6	3,756	3,723	3,782	W20	W17	3,808	3,720	3,862
					W20	W3	3,798	3,760	3,812

Mesures sous pression : Stratégie de collecte

La cellule à enclumes de diamant est particulièrement volumineuse et seuls les rayons X diffractés par le cristal passant à travers les enclumes de diamants peuvent être détectés, ce qui nécessite une stratégie de collecte adaptée afin de collecter un maximum d'informations. Le détail de cette stratégie vous est présenté ci-dessous.

L'aire de l'espace réciproque accessible pour la mesure DRX est déterminée par les angles d'ouverture de la cellule sous pression 2Ψ et l'angle d'ouverture du détecteur Δ à une distance donnée. Pour une orientation de la cellule, la région accessible est $\Sigma = 2\Psi - \Delta$ avant que le support d'acier de la cellule commence à obscurcir le détecteur (voir figure 37).

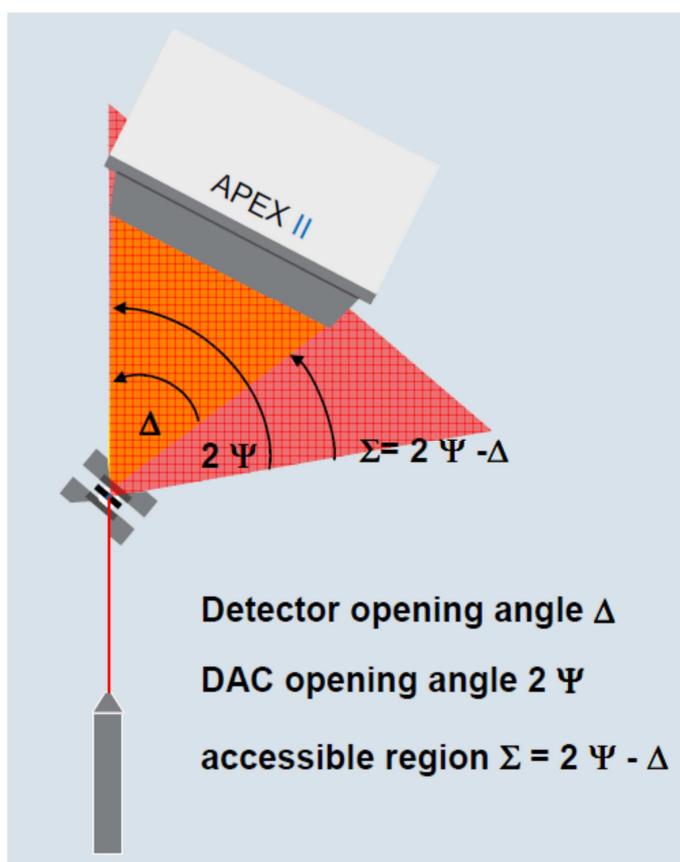


Figure 1 : Représentation de l'espace accessible pour la collecte de données de diffraction des rayons X

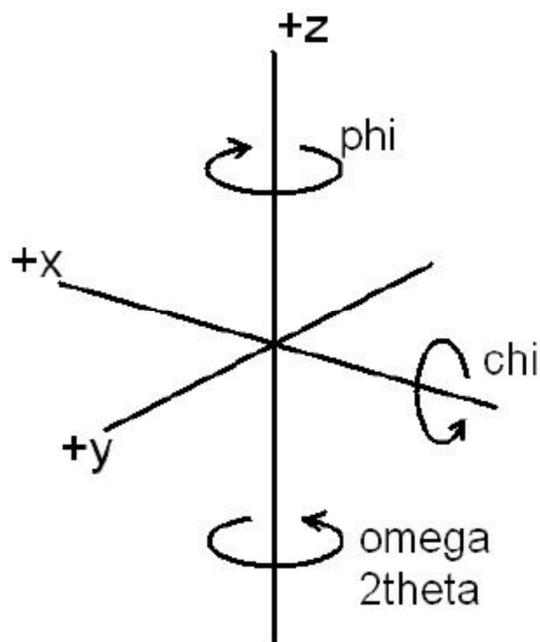


Figure 2 : Définitions des angles de rotation du goniomètre Kappa

Pour cette expérience, un diffractomètre Apex II est utilisé. Il est composé d'un détecteur CCD dont les caractéristiques sont les suivantes : 4096x4096 pixels de $15 \times 15 \mu\text{m}^2$ soit une zone de détection de $61,44 \times 61,44 \text{ mm}^2$. L'angle Δ couvert par le détecteur, à une distance D de l'échantillon, est donné par :

$$\Delta = 2 \tan^{-1} \left(\frac{\text{dimension}/2}{D} \right)$$

Si on place le détecteur à une distance D de 60 mm, Δ est alors égal à $54,6^\circ$ en largeur et hauteur et $71,8^\circ$ en diagonale. L'angle d'ouverture de la cellule utilisée est de $2\Psi=85^\circ$.

On a alors les conditions suivantes sur les angles du goniomètre Kappa, avec les sens de rotation donnés par la figure 38 :

- 1) $|\omega-\Phi|\leq\Psi$ modulo 180° , ceci en ne tenant compte que du cône d'ouverture de la DAC.
- 2) On peut considérer qu'une image sera encore utile si pas plus de la moitié est masquée par l'ombre du joint en acier placé entre les deux diamants.
- 3) Pour un couple (ω,Φ) donné à χ quelconque, le détecteur sera parallèle à la DAC pour $2\theta=\omega-\Phi$, en couvrant un angle Δ . Pour une meilleure intégration, les scans partent de cette position.

Un Φ -scan ou un ω -scan seront donc limités par les deux conditions:

- Une amplitude maximale de $\pm\Psi$ pour respecter la condition 2
- $|\omega-\Phi|\leq\Psi$ modulo 180° , pour respecter la condition 1

L'absence de collision est alors vérifiée pour chaque scan puis la collecte est effectuée avec une résolution limitée à 55° .

On obtient alors la stratégie de collecte suivante pour une distance détecteur-échantillon de 60mm, correspondant à un angle $\Delta=54,2^\circ$:

- 2θ est varié de avec un pas de 20° en partant de $\pm 30^\circ$, permettant de collecter jusqu'à 57°
- Pour chaque nouvelle position en 2θ , la mesure est commencée en $|\omega-\Phi|=2\theta$. Un Φ -scan ou un ω -scan, d'amplitude maximale de 42° , limité par la condition $|\omega-\Phi|\leq\Psi$ est effectué.
- La même stratégie est reprise avec $\chi=90^\circ$ et $\chi=55^\circ$ en limitant les amplitudes de scan, sans chercher à récupérer au maximum l'espace réciproque non mesuré, afin de prévenir des collisions éventuelles.
- Pour chaque changement de la valeur de χ , on évite toute collision en éloignant d'abord le détecteur, puis en passant par $\omega, \Phi = 0$ avant d'ajuster χ .

En suivant ces principes, on obtient la stratégie présentée tableau 5 où les positions adaptées en fonction des situations de collision sont en couleur.

Les images collectées sont ensuite analysées à l'aide du logiciel CrysAlis Pro [Agilent2014] : les paramètres de maille du cristal sont déterminés et le plan (h0l)* reconstitué pour chaque pression appliquée au cristal.

ANNEXES

2Φ	ω	Φ	χ	Scan	Amplitude
30	0	-30	0	Φ	-12
30	0	-30	0	Φ	+42
10	0	-10	0	Φ	-32
10	0	-10	0	Φ	+42
-10	0	10	0	Φ	-42
-10	0	10	0	Φ	+32
-30	0	30	0	Φ	-42
-30	0	30	0	Φ	+12
30	0	-30	55	Φ	-12
30	0	-30	55	Φ	+42
10	0	-10	55	Φ	-32
10	0	-10	55	Φ	+42
-10	0	10	55	Φ	-42
-10	0	10	55	Φ	+32
-30	0	30	55	Φ	-42
-30	0	30	55	Φ	+12
-30	-30	0	55	ω	-12
-30	-30	0	55	ω	+22
-10	-10	0	55	ω	-32
-10	-10	0	55	ω	+22
10	10	0	55	ω	-42
10	10	0	55	ω	+22
30	30	0	55	ω	-42
30	30	0	55	ω	+12
27	0	-27	90	Φ	-15
27	0	-27	90	Φ	+42
12	0	-12	90	Φ	-30
12	0	-12	90	Φ	+42
-3	0	3	90	Φ	-42
-3	0	3	90	Φ	+39
-18	0	18	90	Φ	-42
-18	0	18	90	Φ	+24
-30	-30	0	90	ω	-12
-30	-30	0	90	ω	+18
-10	-10	0	90	ω	-32
-10	-10	0	90	ω	+18
10	10	0	90	ω	-42
10	10	0	90	ω	+18
30	30	0	90	ω	-42
30	30	0	90	ω	+12

Tableau 19 : Stratégie de collecte utilisée pour chaque mesure DRX sous pression effectuée.

Résumé :

Les matériaux conducteurs de basse dimensionnalité électronique peuvent présenter des transitions vers des états électroniques complexes tels que la supraconduction, les Ondes de Densité de Spins (ODS) et les Ondes de Densité de Charges (ODC). La coexistence de plusieurs de ces instabilités au sein d'un même matériau a donné lieu à une recherche active de nouveaux systèmes conducteurs quasi-bidimensionnels. Dans cette thèse nous avons choisi de nous intéresser à la famille des Bronzes MonoPhosphate de Tungstène à tunnels pentagonaux (MPTBp), de formule chimique $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$; l'un des principaux intérêts réside dans la possibilité de contrôler directement la dimensionnalité du matériau et sa densité de porteurs en faisant varier la valeur de m ($2 \leq m \leq 14$). Dans la littérature il a été montré que certains termes de cette famille ($m=4, 5, 6$) admettent des états ODC successifs alors que d'autres ($m=10$) présentent des ordres de type ferro électrique ; l'objectif de cette thèse est alors de montrer l'effet de la dimensionnalité du matériau sur l'apparition et la stabilité de ces états électroniques dans les MPTBp. Pour cela, des mesures de transport électronique, des études des structures modulées incommensurables et commensurables par diffraction des rayons X avant et après chaque transition et des mesures de diffusion inélastique ont été effectuées sur plusieurs termes à valeur de m pair. Dans ce travail nous avons pu montrer l'existence d'un état ODC pour les termes $m=2, 4, 6, 8$ et 10 , caractérisé par la formation d'amas de tungstène dans certaines régions du matériau, accompagné, pour les $m=8$ et 10 , de l'installation progressive d'une mise en ordre de type anti-ferroélectrique des déplacements des atomes de tungstène. Un phénomène de dépiégeage d'ODC a été observé pour le terme quasi-unidimensionnel $m=2$, ce qui n'avait encore jamais été reporté chez les MPTBp. Un couplage électron-phonon fort a pu être mis en évidence pour les hauts termes ($m \geq 8$) à la fois via les analyses structurales, l'observation de transitions résistives du premier ordre mais également par des mesures de diffusion inélastique des rayons X. Pour ces hauts termes, une transition de type ordre-désordre est alors à envisager.

Mots clés : Bronzes monophosphate de tungstène MTPB, Oxydes fonctionnels, Onde de densité de charges, Cristallographie, Apériodicité, Mesures de transport, Résistivité, Ferroélectricité.

Abstract :

Conductive materials with low electronic dimensionality can present some transitions toward complex electronic states as superconductivity, Spin Density Waves (SDW) and Charge Density Waves (CDW). The coexistence of several of these instabilities in the same material leads to bustling investigations on new quasi-bidimensional conductors. In this thesis, we chose to study the MonoPhosphate Tungsten Bronzes with pentagonal channels family (MPTBp), of chemical formula $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$; one of the main interests of this family is the possibility to directly control the compound's dimensionality and its carriers density by varying m value ($2 \leq m \leq 14$). In the literature, it's been shown that some MPTBp members ($m=4, 5, 6$) present successive CDW states whereas others ($m=10$) show ferroelectric-type orders. The aim of this thesis is thus to bring into light the effect of the material's dimensionality on the appearance and the stability of these electronic states in the MPTBp family. In this way, transport measurements, X-Rays diffraction studies of the commensurate and incommensurate modulated structures below and above each transition and inelastic scattering measurements were done on several members with even value of m . In this work we reveal the existence of a CDW state for the $m=2, 4, 6, 8$ and 10 members, characterized by the formation of tungsten clusters in some areas of the crystal. For the $m=8$ and 10 members, the CDW is accompanied by a gradual installation of an anti-ferroelectric-like ordering of the tungsten atoms displacements. A CDW depinning phenomenon was observed for the quasi-unidimensional $m=2$ member, which has never been reported before in the MPTBp family. A strong electron-phonon coupling was evidenced for the high terms of the family ($m \geq 8$) by structural analysis, first order resistive transitions observation and by X-Rays inelastic scattering measurements. For these high terms, an order-disorder transition must be considered.

Keywords: Monophosphate tungsten bronze MTPB, Functional Oxides, Charge density wave, Crystallography, Aperiodicity, Transport measurements, Resistivity, Ferroelectricity.