



HAL
open science

Etude magnétique et calorimétrique des transitions isolant-métal dans (Ti_{1-x}V_x) 4O₇

Sultana Ahmed

► **To cite this version:**

Sultana Ahmed. Etude magnétique et calorimétrique des transitions isolant-métal dans (Ti_{1-x}V_x) 4O₇. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université scientifique et médicale et institut polytechnique de Grenoble, 1977. Français. NNT : . tel-03361368

HAL Id: tel-03361368

<https://theses.hal.science/tel-03361368>

Submitted on 1 Oct 2021

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.

To 256
1977/3e C

1977.5
(043)5e C

THÈSE

présentée à

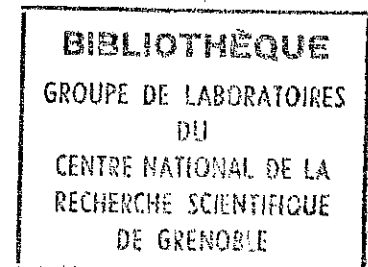
L'UNIVERSITE SCIENTIFIQUE ET MEDICALE
ET L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE
DE GRENOBLE

pour obtenir le grade

DOCTEUR DE 3^{ème} CYCLE

par

Sultana AHMED



SUJET

**Etude magnétique et calorimétrique
des transitions isolant - métal
dans $(Ti_{1-x}V_x)_4O_7$**

Soutenu le 21 octobre 1977 devant la commission d'Examen

M. G. AUBERT

Président

M. R. BUISSON

M. B.K. CHAKRAVERTY

M. D. KAPLAN

M. M. MAREZIO

Mme C. SCHLENKER

Examineurs



UNIVERSITE SCIENTIFIQUE
ET MEDICALE DE GRENOBLE

Monsieur Gabriel CAU : Président
Monsieur Pierre JULLIEN : Vice Président

MEMBRES DU CORPS ENSEIGNANT DE L'U.S.M.G.

PROFESSEURS TITULAIRES

MM	AMBLARD Pierre	Clinique de dermatologie
	ARNAUD Paul	Chimie
	ARVIEU Robert	I.S.N
	AUBERT Guy	Physique
	AYANT Yves	Physique approfondie
Mme	BARBIER Marie-Jeanne	Electrochimie
MM.	BARBIER Jean-Claude	Physique Expérimentale
	BARBIER Reynold	Géologie appliquée
	BARJON Robert	Physique nucléaire
	BARNOUD Fernand	Biosynthèse de la cellulose
	BARRA Jean-René	Statistiques
	BARRIE Joseph	Clinique chirurgicale
	BEAUDOING André	Clinique de Pédiatrie et Puériculture
	BELORIZKY Elie	Physique
	BERNARD Alain	Mathématiques Pures
Mme	BERTRANDIAS Françoise	Mathématiques Pures
MM.	BERTRANDIAS Jean-Paul	Mathématiques Pures
	BEZEZ Henri	Pathologie chirurgicale
	BLAMBERT Maurice	Mathématiques Pures
	BOLLIET Louis	Informatique (IUT B)
	BONNET Jean-Louis	Clinique ophtalmologique
	BONNET-EYMARDE Joseph	Clinique gastro-entérologique
Mme	BONNIER Marie-Jeanne	Chimie générale
MM.	BOUCHERLE André	Chimie et toxicologie
	BOUCHEZ Robert	Physique nucléaire
	BOUSSARD Jean-Claude	Mathématiques appliquées
	BOUTET DE MONTVEL Louis	Mathématiques Pures
	BRAVARD Yves	Géographie
	CABANEL Guy	Clinique rhumatologique et hydrologique
	CALAS François	Anatomie
	CARLIER Georges	Biologie végétale
	CARRAZ Gilbert	Biologie animale et pharmacodynamie
	CAU Gabriel	Médecine légale et toxicologie
	CAUQUIS Georges	Chimie organique
	CHABAUTY Claude	Mathématiques Pures
	CHARACHON Robert	Clinique Oto-rhino-laryngologique
	CHATEAU Robert	Clinique de neurologie
	CHIBON Pierre	Biologie animale
	COEUR André	Pharmacie chimique et chimie analytique
	CONTAMTIN Robert	Clinique gynécologique
	COUDERC Pierre	Anatomie pathologique
Mme	DEBELMAS Anne-Marie	Matière médicale
MM.	DEBELMAS Jacques	Géologie générale
	DEGRANGE Charles	Zoologie
	DELORMAS Pierre	Pneumophtisiologie

MM.	DEPORTES Charles	Chimie minérale
	DESRE Pierre	Métallurgie
	DESSAUX Georges	Physiologie animale
	DODU Jacques	Mécanique appliquée (IUT I)
	DOLIQUE Jean-Michel	Physique des plasmas
	DREYFUS Bernard	Thermodynamique
	DUCROS Pierre	Cristallographie
	GAGNAIRE Didier	Chimie Physique
	GALVANI Octave	Mathématiques Pures
	GASTINEL Noël	Analyse numérique
	GAVEND Michel	Pharmacologie
	GEINDRE Michel	Electroradiologie
	GERBER Robert	Mathématiques Pures
	GERMAIN Jean-Pierre	Mécanique
	GIRAUD Pierre	Géologie
	JANIN Bernard	Géographie
	KAHANE André	Physique généralé
	KLEIN Joseph	Mathématiques Pures
	KOSZUL Jean-Louis	Mathématiques Pures
	KRAVTCHEENKO Julien	Mécanique
	KUNTZMANN Jean	Mathématiques Appliquées
	LACAZE Albert	Thermodynamique
	LACHARME Jean	Biologie végétale
Mme	LAJZEROWICZ Janine	Physique
MM.	LAJZEROWICZ Joseph	Physique
	LATREILLE René	Chirurgie générale
	LATURAZE Jean	Biochimie Pharmaceutique
	LAURENT Pierre	Mathématiques Appliquées
	LEDRU Jean	Clinique médicale B
	LE ROY Philippe	Mécanique (IUT I)
	LLIBOUTRY Louis	Géophysique
	LOISEAUX Pierre	Sciences Nucléaires
	LONGEQUEUE Jean-Pierre	Physique Nucléaire
	LOUP Jean	Géographie
Melle	LUTZ Elisabeth	Mathématiques Pures
MM.	MALINAS Yves	Clinique Obstétricale
	MARTIN-NOEL Pierre	Clinique Cardiologique
	MAZARE Yves	Clinique Médicale A
	MICHEL Robert	Minéralogie et Pétrographie
	MICOUD Max	Clinique Maladies infectieuses
	MOURIQUAND Claude	Histologie
	MOUSSA André	Chimie Nucléaire
	NOZIERES Philippe	Spectrometrie Physique
	OZENDA Paul	Botanique
	PAYAN Jean-Jacques	Mathématiques Pures
	PEBAY-PEYROULA Jean-Claude	Physique
	PERRET Jean	Semeiologie Médicale (Neurologie)
	RASSAT André	Chimie systématique
	RENARD Michel	Thermodynamique
	REVOL Michel	Urologie
	RINALDI Renaud	Physique
	DE ROUGEMONT Jacques	Neuro-Chirurgie
	SEIGNEURIN Raymond	Microbiologie et Hygiène
	SENGEL Philippe	Zoologie
	SIBILLE Robert	Construction mécanique (IUT I)
	SOUTIF Michel	Physique générale
	TANCHE Maurice	Physiologie
	TRAYNARD Philippe	Chimie générale

MM.	VAILLANT François	Zoologie
	VALENTIN Jacques	Physique Nucléaire
	VAUQUOIS Bernard	Calcul électronique
Mme	VERAIN Alice	Pharmacie galénique
MM.	VERAIN André	Physique
	VEYRET Paul	Géographie
	VIGNAIS Pierre	Biochimie médicale

PROFESSEURS ASSOCIES

MM.	CRABBE Pierre	CERMO
	DEMBICKI Eugéniuz	Mécanique
	JOHNSON Thomas	Mathématiques appliquées
	PENNEY Thomas	Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

Mle	AGNIUS-DELORD Claudine	Physique pharmaceutique
	ALARY Josette	Chimie analytique
MM.	AMBROISE-THOMAS Pierre	Parasitologie
	ARMAND Gilbert	Géographie
	BENZAËN Claude	Mathématiques appliquées
	BJAREZ Jean-Pierre	Mécanique
	BILLET Jean	Géographie
	BOUCHET Yves	Anatomie
	BRUGEL Lucien	Energétique (IUT I)
	BUISSON René	Physique (IUT I)
	BUTEL Jean	Orthopédie
	COHEN ADDAD Pierre	Spectrométrie physique
	COLOMB Maurice	Biochimie
	CONTE René	Physique (IUT I)
	DELOBEL Claude	M.I.A.G.
	DEPASSEL Roger	Mécanique des fluides
	FONTAINE Jean-Marc	Mathématiques Pures
	GAUTRON René	Chimie
	GIDON Paul	Géologie et Minéralogie
	GLENAT René	Chimie organique
	GROULADE Joseph	Biochimie médicale
	HACQUES Gérard	Calcul numérique
	HOLLARD Daniel	Hématologie
	HUGONOT Robert	Hygiène et Médecine préventive
	IDELMAN Simon	Physiologie animale
	JOLY Jean-René	Mathématiques Pures
	JULLIEN Pierre	Mathématiques Appliquées
Mme	KAHANE Josette	Physique
MM.	KRACOWIAC Sacha	Mathématiques Appliquées
	KUHN Gérard	Physique (IUT I)
	LUU DUC Cuong	Chimie organique
	MAYNARD Roger	Physique du solide
Mme	MINIER Colette	Physique (IUT I)
MM.	PELMONT Jean	Biochimie
	PERRIAUX Jean-Jacques	Géologie et Minéralogie
	PFISTER Jean-Claude	Physique du solide
Mle	PIERY Yvette	Physiologie animale

MM.	RAYNAUD Hervé	M. I. A. G.
	REBECQ Jacques	Biologie (CUS)
	REYMOND Jean-Charles	Chirurgie générale
	RICHARD Lucien	Biologie végétale
Mme	RINAUDO Marguerite	Chimie macromoléculaire
MM.	ROBERT André	Chimie papetière
	SARRAZIN Roger	Anatomie et chirurgie
	SARROT-REYNAULD Jean	Géologie
	SIROT Louis	Chirurgie générale
Mme	SOUTIF Jeanne	Physique générale
MM.	STIEGLITZ Paul	Anesthésiologie
	VIALON Pierre	Géologie
	VAN CUTSEM Bernard	Mathématiques Appliquées

MAITRES DE CONFERENCES ET MAITRES DE CONFERENCES AGREGES

MM.	ARMAND Yves	Chimie (IUT I)
	BACHELCT Yvan	Endocrinologie
	BARGE Michel	Neuro chirurgie
	BEGUIN Claude	Chimie organique
Mme	BERIEL Hélène	Pharmacodynamie
MM.	BOST Michel	Pédiatrie
	BOUCHARLAT Jacques	Psychiatrie adultes
Mme	BOUCHE Liane	Mathématiques (CUS)
MM.	BRODEAU François	Mathématiques (IUT B) (Personne étrangère habilitée à être directeur de thèse)
	CHAMBAZ Edmond	Biochimie médicale
	CHAMPETIER Jean	Anatomie et organogénèse
	CHARDON Michel	Géographie
	CHERADAME Hervé	Chimie papetière
	CHIAVERINA Jean	Biologie appliquée (EFP)
	CONTAMIN Charles	Chirurgie thoracique et cardio-vasculaire
	CORDONNIER Daniel	Néphrologie
	COULOMB Max	Radiologie
	CROUZET Guy	Radiologie
	CYROT Michel	Physique du solide
	DENIS Bernard	Cardiologie
	DOUCE Roland	Physiologie végétale
	DUSSAUD René	Mathématiques (CUS)
Mme	ETERRADCSSI Jacqueline	Physiologie
MM.	FAURE Jacques	Médecine légale
	FAURE Gilbert	Urologie
	GAUTIER Robert	Chirurgie générale
	GIDON Maurice	Géologie
	GROS Yves	Physique (IUT I)
	GUIGNIER Michel	Thérapeutique
	GUITTON Jacques	Chimie
	HICTER Pierre	Chimie
	JALBERT Pierre	Histologie
	JUNIEN-LAVILLAVROY Claude	O. R. L.
	KOLGDIE Lucien	Hématologie
	LE NOC Pierre	Bactériologie-virologie
	MACHE Régis	Physiologie végétale
	MAGNIN Robert	Hygiène et médecine préventive
	MALLION Jean-Michel	Médecine du travail

MM. MARECHAL Jean
MARTIN-BOUYER Michel
MICHOUlier Jean
NEGRE Robert
NEMOZ Alain
NOUGARET Marcel
PARAMELLE Bernard
PECCOUD François

PEFFEN René
PERRIER Guy
PHELIP Xavier
RACHAIL Michel
RACINET Claude
RAMBAUD André
RAMBAUD Pierre
RAPHAEL Bernard

Mme RENAUDET Jacqueline
MM ROBERT Jean-Bernard
ROMIER Guy

SCHAERER René
SHOM Jean-Claude
STOEBNER Pierre
VROUSOS Constantin

Mécanique (IUT I)
Chimie (CUS)
Physique (IUT I)
Mécanique (IUT I)
Thermodynamique
Automatique (IUT I)
Pneumologie
Analyse (IUT B) (Personnalité étrangère
habilitée à être directeur
de thèse)

Métallurgie (IUT I)
Géophysique-Glaciologie
Rhumatologie
Médecine Interne
Gynécologie et Obstétrique
Hygiène et Hydrologie (Pharmacie)
Pédiatrie
Stomatologie
Bactériologie (Pharmacie)
Chimie Physique
Mathématiques (IUT B) (Personnalité étrangère
habilité à être direc-
cteur de thèse)

Cancérologie
Chimie Générale
Anatomie Pathologie
Radiologie

MAITRESDE CONFERENCESASSOCIES

MM. DEVINE Roderick
HODGES Christopher

Spectro Physique
Transition de Phases

Fait à SAINT MARTIN D'HERES, NOVEMBRE 1976

A la mémoire de mon père,

A ma mère, A Ather.

REMERCIEMENTS

Cette étude a été effectuée au Groupe des Transitions de Phases du Centre National de la Recherche Scientifique de Grenoble.

J'exprime toute ma profonde gratitude à Madame C. SCHLENKER pour son aide, ses conseils quotidiens, sa patience et ses nombreux encouragements tout au long de ce travail. Elle est pour moi un exemple de rigueur et de précision. Les mots sont bien insuffisants pour lui exprimer toute ma gratitude et mon profond respect.

J'adresse toute ma reconnaissance à Monsieur B.K. CHAKRAVERTY, Directeur de Recherche au C.N.R.S. et Directeur du Groupe des Transitions de Phases, pour m'avoir accueillie dans son laboratoire et pour le grand intérêt qu'il a toujours accordé au développement de mes recherches. Je lui exprime ma profonde gratitude pour avoir accepté de faire partie de mon Jury.

Je remercie très sincèrement Monsieur le Professeur G. AUBERT qui a bien voulu présider ce Jury d'examen. Je remercie également Monsieur le Professeur R. BUISSON, Monsieur D. KAPLAN du Laboratoire Central de Recherches Thomson-CSF Orsay et Monsieur M. MAREZIO, Directeur de Recherche pour avoir accepté de siéger dans le Jury d'examen.

Je remercie vivement Monsieur J. DUMAS pour son aide amicale et précieuse.

Monsieur R. BUDER, ingénieur, m'a familiarisée aux différentes techniques expérimentales et je lui suis reconnaissante du temps qu'il m'a consacré au cours des expériences que nous avons effectuées ensemble. Je lui

exprime mes sincères remerciements.

Je remercie également Monsieur J. MERCIER pour les discussions que nous avons eues ensemble et qui m'ont été d'une aide efficace. Je suis reconnaissante à Monsieur J.J. SINCE et Madame C. CAPPOËN pour leur collaboration à la préparation des cristaux.

Il m'est impossible de mentionner tous les Chercheurs et Techniciens qui m'ont apporté une aide amicale pendant ce travail. Je pense en particulier à Messieurs M. GOURMALA et J.L. HODEAU et Madame M. GORDON. Que tous trouvent ici le signe de ma profonde amitié.

Je tiens aussi à remercier Mademoiselle E. LANTERME qui a effectué avec beaucoup de goût, de soin et de patience, la frappe de ce mémoire et Madame TREVISSON qui en a assuré le tirage.

Enfin, je tiens à exprimer ma sympathie à tout le Personnel du Groupe des Transitions de Phases pour son esprit de coopération.

TABLE DES MATIERES

	Pages
<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>CHAPITRE I : LES TRANSITIONS ISOLANT-METAL ET LES PROPRIETES DE</u> <u>Ti₄O₇ PUR</u>	7
I.1 <u>Les transitions isolant-métal</u>	9
I.1.1 Modèles ne tenant compte que des corrélations électroniques	9
I.1.2 Modèles tenant compte des interactions électrons - réseau	13
I.2 <u>Propriétés de Ti₄O₇</u>	21
I.2.1 Structure de Ti ₄ O ₇	21
I.2.2 Rappel des propriétés physiques de Ti ₄ O ₇	25
I.3 <u>Discussion des trois phases de Ti₄O₇ pur</u>	35
I.3.1 Phase basse température	36
I.3.2 Phase intermédiaire	37
I.3.3 Phase haute température	39
<u>CHAPITRE II : PREPARATION DES CRISTAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES</u>	41
II.1 <u>Préparation des matériaux</u>	43
II.1.1 Introduction	43
II.1.2 Transport en phase vapeur	44

II.1.3	Préparation des poudres de départ	46
II.1.4	Préparation des cristaux de Ti_4O_7 et $(Ti_{1-x}V_x)_4O_7$	48
II.1.5	Caractérisation et nature des produits obtenus	50
II.1.6	Croissance contrôlée des cristaux et résultats	54
II.1.7	Conclusion	58
	<u>II.2 Appareillages</u>	61
II.2.1	Diffraction des rayons X	61
II.2.2	Mesures de susceptibilité magnétique	61
II.2.3	Mesures des enthalpies et températures de transition	62
II.2.4	Spectromètre R.P.E.	63
	<u>CHAPITRE III : RESULTATS EXPERIMENTAUX</u>	67
	<u>III.1 Introduction et résultats antérieurs</u>	69
III.1.1	Résultats antérieurs obtenus sur le cristal $(Ti_{0.994}V_{0.006})_4O_7$	69
III.1.2	Résultats antérieurs obtenus par résonance paramagnétique électronique sur des cristaux $(Ti_{1-x}V_x)_4O_7$	74
III.1.3	Résultats antérieurs obtenus sur des poudres $(Ti_{1-x}V_x)_4O_7$	75
	<u>III.2 Susceptibilité magnétique</u>	77
III.2.1	Mesures	77
III.2.2	Comparaison avec les résultats antérieurs obtenus sur poudres	81
III.2.3	Discussions	82

III.3	<u>Mesures calorimétriques</u>	87
III.3.1	Mesures	87
III.3.2	Comparaison avec les résultats antérieurs obtenus sur poudres	89
III.3.3	Discussion	90
III.4	<u>Etude par résonance paramagnétique électronique</u>	93
III.4.1	Phénomènes dépendant du temps	93
III.4.2	Détermination de la température de la transition basse température T_1	97
III.4.3	Variation thermique de la largeur de la raie B	98
III.4.4	Discussion	99
<u>CHAPITRE IV : DISCUSSION ET CONCLUSION</u>		107
IV.1	<u>Transition de phase du premier ordre</u>	109
IV.2	<u>Discussion</u>	111
IV.2.1	La phase basse température	111
IV.2.2	La transition basse température	112
IV.2.3	La phase intermédiaire	113
IV.2.4	La transition haute température	113
IV.2.5	La phase haute température	114
IV.3	<u>Conclusion</u>	115
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>		117

INTRODUCTION

La théorie des bandes de Bloch-Wilson a longtemps expliqué la classification entre isolants, semiconducteurs et métaux (1,2). Cependant, il existe un grand nombre de corps pour lesquels cette théorie est inadéquate, tout particulièrement parmi les composés des métaux de transition (3).

On peut classer les oxydes de métaux de transition en trois groupes. Ceux qui sont isolants à toute température avec une résistivité de l'ordre de $10^3 - 10^{17}$ Ω .cm à température ambiante et diminuant avec la température (NiO, CoO, MnO, Fe₂O₃, Cr₂O₃, etc). D'autres ont un comportement métallique avec une résistivité de l'ordre de $10^{-2} - 10^{-6}$ Ω .cm à température ambiante et augmentant avec la température (TiO, CrO₂, NbO, RuO₂, ReO₃, etc). Enfin, les plus remarquables sont ceux qui sont isolants ou semiconducteurs à basse température et conducteurs à haute température. La transition entre les deux états est parfois très brutale (4), la résistivité variant par exemple d'un facteur 10^7 sur un intervalle de température de l'ordre du dixième de degré (V₂O₃). Cette propriété est désignée par transition isolant-métal (3,5,6) et c'est à elle que nous nous intéressons plus particulièrement.

La théorie classique des bandes de Bloch-Wilson ne tient compte des interactions électroniques coulombiennes que d'une façon moyenne et ignore les corrélations électrons - électrons. Cette approximation n'est valable que dans le cas de bandes larges. Or dans les composés de métaux de transition, les électrons responsables des propriétés de transport sont les électrons d, dont le spectre d'énergies

s'étale sur des bandes étroites et les corrélations électroniques ne sont plus négligeables.

Parmi ces oxydes de métaux de transition, le sous-oxyde de titane Ti_4O_7 est particulièrement intéressant puisqu'il présente deux transitions électriques et trois phases bien distinctes (7). Ce composé contient en moyenne 1 électron 3d pour 2 cations, la formule chimique correspondant à $[2Ti^{4+}(3d^0) + 2Ti^{3+}(3d^1)]$. Selon la théorie des bandes et les modèles habituels de champ cristallin, Ti_4O_7 devrait être métallique à toute température et on ne peut expliquer les transitions isolant-métal par cette théorie. On ne s'attend pas à ce que les corrélations électrons - électrons jouent un rôle prédominant dans ce composé à cause de la faible densité d'électrons 3d. Par contre, nous verrons que les couplages électrons - phonons doivent être importants dans ce cas.

Les deux transitions électroniques de Ti_4O_7 ont lieu à 145 K et à 154 K. Mais ce composé ne présente qu'une seule transition magnétique à 154 K, il n'y a pas de transition magnétique à 145 K (8). La première transition est une transition semiconducteur - semiconducteur. La deuxième est une transition semiconducteur - métal. On distingue donc trois phases : la phase basse température $T < 145$ K, la phase haute température $T > 154$ K et la phase dite intermédiaire 145 K $< T < 154$ K.

Dans la phase basse température semiconductrice, les électrons 3d sont engagés dans des liaisons métal - métal $Ti^{3+} - Ti^{3+}$ covalentes quasi non magnétiques (9). Dans cette phase, les ions Ti^{4+} et les paires $Ti^{3+} - Ti^{3+}$ sont ordonnés alternativement sur des chaînes de Ti (10).

Dans la phase haute température métallique, les électrons sont délocalisés (10).

La phase intermédiaire semiconductrice existe sur un intervalle de température de 9 K ⁽¹¹⁾. Dans cette phase, tout comme dans la phase basse température, des paires $Ti^{3+} - Ti^{3+}$ existent mais sans ordre à grande distance. De plus, il semble que le désordre de cette phase soit de nature dynamique ⁽¹¹⁾. La transition à 145 K peut donc être considérée comme une transition ordre - désordre des paires $Ti^{3+} - Ti^{3+}$ ⁽⁹⁾. Il faut aussi noter que ces paires qui contiennent deux électrons 3d associés à une déformation de réseau, constituent des polarons à deux particules, ou encore des 'bipolarons' ⁽¹²⁾. Cette notion de bipolarons a été récemment introduite pour expliquer les propriétés des semiconducteurs amorphes ^(13, 14).

Dans la phase basse température de Ti_4O_7 , les bipolarons sont en quelque sorte 'gelés' sur les chaînes de Ti, tandis que dans la phase intermédiaire ils sont 'mobiles'. Cette phase désordonnée est une sorte de 'liquide' de bipolarons ⁽¹⁵⁾. Elle est certainement la plus intéressante ; cependant dans Ti_4O_7 pur, il est difficile d'étudier les propriétés de ce 'liquide' qui est stable sur un intervalle de température très étroit (9 K). Pour étudier en détail les propriétés de cette phase, notre premier but était d'augmenter cet intervalle de température.

Or il était apparu que l'introduction de Vanadium dans Ti_4O_7 semblait stabiliser la phase désordonnée du composé pur ⁽¹⁶⁾.

Le but de notre travail était donc, à la suite du travail de Lakkis ⁽¹¹⁾, d'étudier en détail les composés $(Ti_{1-x}V_x)_4O_7$.

Nous avons préparé et étudié des cristaux $(Ti_{1-x}V_x)_4O_7$. Nous avons dû nous limiter aux concentrations pour $x < 1.7$ % car il nous a été impossible d'obtenir des monocristaux de taille convenable pour les concentrations en V plus fortes.

Le plan de cette thèse est le suivant :

Dans le premier chapitre, nous exposons les modèles théoriques de la transition isolant - métal les plus connus et nous rappelons les propriétés physiques de Ti_4O_7 pur ainsi que leurs interprétations.

Le deuxième chapitre décrit les techniques de préparation des matériaux et les techniques expérimentales.

Le troisième chapitre est consacré à l'exposé et l'analyse des résultats expérimentaux de $(Ti_{1-x}V_x)_4O_7$. Nous avons établi le diagramme de phases et la concentration critique qui correspond à la disparition complète de la phase ordonnée par des mesures calorimétriques. Nous avons mesuré les enthalpies et entropies des transitions, la susceptibilité magnétique et avons suivi leur évolution avec la concentration. Nous avons aussi fait quelques expériences de résonance paramagnétique électronique.

Dans le quatrième chapitre, nous discutons les résultats et les mécanismes de stabilisation de la phase désordonnée par l'introduction du Vanadium dans Ti_4O_7 pur.

CHAPITRE I

LES TRANSITIONS ISOLANT METAL ET LES PROPRIETES DE Ti_4O_7 PUR



I.1 LES TRANSITIONS ISOLANT - METAL

Il n'est pas possible de décrire en détail tous les modèles théoriques qui tentent d'expliquer ou de prévoir les transitions métal - isolant dans le cadre de ce mémoire. Nous présenterons cependant ici les modèles théoriques de la transition isolant - métal les plus importants pour le cas de Ti_4O_7 .

On peut classer ces modèles en deux grandes catégories que nous décrirons successivement. Les modèles du premier groupe sont basés essentiellement sur l'importance des corrélations électroniques. Ces modèles sont insuffisants pour expliquer un grand nombre de résultats expérimentaux, comme par exemple ceux de Ti_4O_7 . La deuxième catégorie regroupe les modèles qui tiennent compte en outre des déformations de réseau et des interactions électrons - phonons.

I.1.1 MODELES NE TENANT COMPTE QUE DES CORRELATIONS ELECTRONIQUES

a) Rappel de la théorie des bandes

L'un des premiers succès de la mécanique quantique avait été d'expliquer les propriétés physiques des métaux, des semiconducteurs et isolants (Bloch (1929), Peierls (1929) et Wilson (1931)).

Dans un matériau cristallin, les états d'énergie des électrons forment des bandes d'énergie. Si une ou plusieurs bandes d'énergie d'un cristal sont partiellement remplies, le corps est métallique. Il sera, par contre, semiconducteur si une bande complètement pleine (bande de valence) est séparée d'une bande complètement vide (bande de conduction)

par une bande interdite de largeur E_g . Un isolant correspond au cas où E_g est très élevé (plusieurs eV).

Cette théorie ne décrit pas correctement le comportement d'un grand nombre de composés de métaux de transition. Elle prévoit en effet, pour beaucoup d'entre eux, des propriétés métalliques alors qu'expérimentalement ils s'avèrent être de bons isolants (NiO, MnO, CoO) ⁽¹⁷⁾.

L'insuffisance de ce modèle réside principalement dans le fait que c'est un modèle à 'un électron' c'est-à-dire que chaque électron dans une bande se comporte comme s'il était seul et ne ressentait pas la présence des autres électrons. Il néglige donc implicitement les répulsions coulombiennes entre électrons qui ont tendance à empêcher que deux électrons occupent le même état d'énergie.

b) Transition de Mott - Théorie de Hubbard

En 1949, N.F. Mott introduit de façon qualitative l'effet des corrélations électrons - électrons pour interpréter les transitions isolant - métal ⁽¹⁸⁻²⁰⁾. Selon Mott, la transition repose sur une localisation des électrons quand leur concentration est faible. Un petit nombre de porteurs libres ne peut exister à $T = 0$ K car un électron et un trou qui porte une charge positive s'attirent avec un potentiel coulombien de la forme :

$$V(r) = - \frac{e^2}{Kr} \quad (I.1)$$

où K est la constante diélectrique du milieu, r est la distance de l'électron au trou considéré.

Mais, s'il y a déjà d'autres électrons, la présence d'électrons libres modifie cette attraction en créant un effet d'écran sur le potentiel $V(r)$.

Le nouveau potentiel est du type :

$$V_{TF} = V(r)e^{-\lambda r} = -\frac{e^2}{Kr} e^{-\lambda r} \quad (I.2)$$

λ est le paramètre d'écran qu'on peut évaluer dans l'approximation de Thomas - Fermi :

$$\lambda^2 = 4\pi e^2 g(E_F) = \frac{4me^2 n^{1/3}}{K\hbar^2} \quad (I.3)$$

$g(E_F)$ est la densité d'états au niveau de Fermi, m et e la masse et la charge de l'électron, n le nombre d'électrons par unité de volume et $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, h est la constante de Planck.

Si l'effet d'écran est faible, il peut exister un état lié électron - trou ^(20,21). Dans ce cas, l'électron ne peut pas participer à la conduction électrique et le système est isolant.

Mais si λ est grand, il n'existe pas d'état lié et la théorie classique des bandes peut être valable car la valeur V_{TF} est faible.

Mott ⁽²²⁾ a montré que pour empêcher la formation d'excitons, (états liés électrons - trous), il faut que la relation

$$\lambda a_H > 1.0 \quad (I.4)$$

soit vérifiée, c'est-à-dire

$$n^{1/3} a_H \approx 0.2 \quad (I.5)$$

avec $a_H = \frac{K\hbar^2}{me^2}$.

Une transition isolant - métal est possible quand $n^{1/3} a_H \approx 0.2$. Au-dessous de cette valeur, l'état est isolant et au-dessus l'état est métallique. Comme l'existence d'un petit nombre de porteurs n'est pas possible, la transition est brutale en raison du caractère coopératif de l'effet d'écran.

Les idées de Mott ont été prolongées quantitativement par

Hubbard dans le cas d'électrons s.

Théorie de Hubbard

Hubbard ^(23,24) a introduit les corrélations électroniques dans un hamiltonien de Hartree-Fock en considérant explicitement la répulsion coulombienne seulement entre des électrons appartenant à un même atome. Ses calculs ont été effectués au moyen d'une technique de fonctions de Green dans le cas d'une bande s partiellement remplie.

Le paramètre important de ce modèle est $\frac{\Delta}{U}$, où Δ est la largeur de bande en l'absence de corrélations et U l'énergie de répulsion coulombienne intra-atomique. Hubbard a montré que ce modèle conduisait à l'apparition d'une transition métal - isolant pour une valeur critique du rapport $\frac{\Delta}{U} = 1.15$. Pour $\frac{\Delta}{U} < 1.15$, le matériau est un isolant antiferromagnétique. Dans la théorie de Hubbard, la transition doit être graduelle. La théorie de Hubbard, contrairement à la théorie de Mott, ne prévoit pas de transition brutale, ceci provient surtout du fait que les interactions interatomiques ont été négligées.

Théorie de Brinkman et Rice

Brinkman et Rice ⁽²⁵⁾ ont considéré le même modèle que Hubbard mais ils ont appliqué la méthode variationnelle de Gutzwiller ⁽²⁶⁾ dans l'hamiltonien du type Hubbard. Leurs résultats semblent mieux décrire la phase métallique dans le domaine proche de la transition que le simple traitement de Hubbard. Brinkman et Rice décrivent un 'métal fortement corrélé' dans lequel le nombre de porteurs est faible et dont la masse effective est augmentée par les corrélations. L'accroissement de la susceptibilité magnétique par rapport à un paramagnétisme de Pauli classique se traduit par un accroissement de la masse effective. Dans un tel modèle, la chaleur spécifique électronique doit être augmentée

d'un même facteur que la susceptibilité.

c) L'antiferromagnétisme

En 1951, Slater ⁽²⁷⁾ a remarqué que dans une substance antiferromagnétique, la périodicité de la maille magnétique est le plus souvent double de celle du réseau, ce qui réduit de moitié la première zone de Brillouin comme lors d'une distorsion structurale. Si la séparation de niveau due à l'énergie d'échange est supérieure à la largeur de la bande, une bande interdite apparaît et l'état antiferromagnétique est isolant ^(28, 29). La largeur de cette bande est réduite par l'excitation thermique des électrons dans la bande de conduction. Dans ce modèle, la transition isolant - métal correspond à la disparition de l'ordre magnétique, donc a lieu à la température de Néel T_N .

I.1.2 MODELES TENANT COMPTE DES INTERACTIONS ELECTRONS - RESEAU

Les modèles de corrélations électroniques ne peuvent pas expliquer toutes les propriétés des transitions isolant - métal, en particulier les déformations de réseau souvent associées à ces transitions. On doit donc introduire les couplages électrons - réseau. Les modèles qui suivent tiennent compte de façon implicite ou explicite des couplages entre les électrons et le réseau.

a) Modèle de recouvrement de bandes

Sous l'influence d'un paramètre physique (température, pression ..), le paramètre du réseau cristallin ainsi que la position relative des deux bandes (valence et conduction) peuvent être modifiés ⁽³⁰⁾, de sorte que dans certains cas, les bandes de valence et les bandes de conduction se recouvrent. Mais ce mécanisme nécessite que la largeur de la bande interdite E_g ne soit pas trop grande. On peut alors avoir une tran-

sition de type semiconducteur - métal, qui est relativement progressive, c'est le cas du sesquioxyde de titane Ti_2O_3 ⁽³¹⁾.

b) Modèle de distorsion cristalline

Les transitions métal - semiconducteur sont souvent accompagnées d'une distorsion cristalline ^(32,33). Considérons une substance métallique à haute température, la distorsion cristalline peut amener le matériau à un état isolant de deux façons. Si à une certaine température il y a un changement de phase cristallographique correspondant à un abaissement de la symétrie cristalline, la structure en bandes peut être modifiée par l'effet du champ cristallin. Si, de plus, la distorsion cristalline est accompagnée d'une augmentation du nombre de molécules par maille élémentaire, la première zone de Brillouin peut être partagée en plusieurs sous-zones et la discontinuité d'énergie entre sous-zones peut se traduire par l'existence d'une bande interdite.

Pour avoir une phase semiconductrice par distorsion, la symétrie pour $T < T_C$ doit être plus basse que la symétrie dans la phase métallique. La transition est souvent du premier ordre, ce qui se traduit par l'existence d'une chaleur latente et de phénomènes d'hystérésis.

Adler et Brooks ⁽³³⁾ ont considéré un arrangement périodique unidimensionnel d'atomes à un électron à 0 K. Cet arrangement est métallique. Ces auteurs suggèrent qu'une faible distorsion du réseau ϵ ($\epsilon = \Delta a/a$, où a est le paramètre du réseau) peut induire un état semiconducteur ; ils ont montré que l'apparition de la bande interdite entraîne une diminution de l'énergie électronique du système qui en première approximation varie linéairement avec ϵ . Une telle distorsion a été proposée pour la première fois par Peierls ⁽³²⁾. L'augmentation d'énergie élastique liée à la déformation varie comme ϵ^2 . Il peut donc exister à 0 K une valeur de ϵ non

nulle pour laquelle l'énergie totale est minimum.

De telles distorsions ont été observées dans VO_2 (34-35) et V_2O_3 (36) mais ce modèle ne peut pas s'appliquer aux matériaux ne présentant pas de changement de structure comme Ti_2O_3 (37).

c) Modèle de Goodenough

Une approche, basée sur la liaison chimique, a été proposée par Goodenough (38,39) lorsque la distorsion conduit à la formation de paires cationiques (comme dans VO_2 et Ti_4O_7). On a classé ce modèle dans ce paragraphe parce que la formation des paires est associée à une déformation de réseau.

Cet auteur suggère que les électrons sont alors piégés dans les liaisons covalentes qui stabilisent la phase de basse symétrie à basse température. Goodenough a considéré l'énergie de transfert b pour des électrons d d'ions voisins et a défini une valeur critique de cette énergie b_c qui sépare l'état localisé de l'état délocalisé. Une transition isolant - métal peut donc avoir lieu pour $b = b_c$.

Le couplage entre les électrons et les vibrations du réseau cristallin doit aussi jouer un rôle important dans les transitions isolant - métal. Ceci nous amène à introduire la notion de polarons, qui nous sera utile en particulier pour expliquer les propriétés de Ti_4O_7 .

d) Polarons

Un électron dans un réseau cristallin interagit par l'intermédiaire de sa charge électrique avec les ions ou atomes du réseau et crée une déformation locale du réseau. La déformation tend à suivre l'électron dans son mouvement à travers le réseau. L'ensemble de l'électron et de son champ de contraintes est appelé 'Polaron'.

L'énergie potentielle à laquelle est soumise un électron dans un cristal ionique est de la forme :

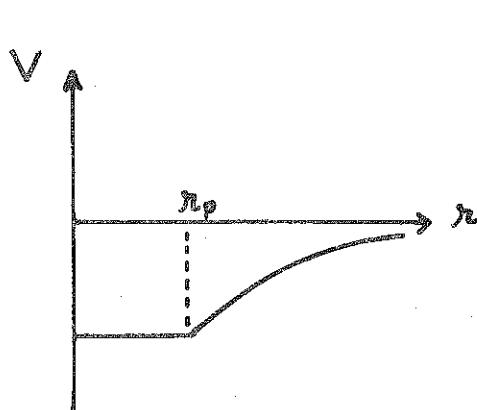
$$V(r) = - \frac{e^2}{Kr} \quad (I.6)$$

où K est la constante diélectrique statique ; si les ions ne bougeaient pas, on aurait :

$$V(r) = - \frac{e^2}{K_\infty r} \quad (I.7)$$

où K_∞ est la constante diélectrique à haute fréquence.

On peut alors montrer que par suite de la polarisation du réseau, un électron se déplace dans un puits de potentiel de la forme (40)



$$V_p = - \frac{e^2}{K_p r} \quad \text{pour } r > r_p \quad (I.8a)$$

$$\text{et } V_p = - \frac{e^2}{K_p r_p} \quad \text{pour } r < r_p \quad (I.8b)$$

$$\text{où } \frac{1}{K_p} = \frac{1}{K_\infty} - \frac{1}{K} \quad (I.9)$$

et r_p est le 'rayon' du polaron qu'on détermine en minimisant l'énergie totale.

On peut distinguer 'grands' et petits polarons (41).

- Pour les grands polarons, l'énergie cinétique de l'électron domine, r_p est beaucoup plus grand que la distance interatomique. L'électron se meut toujours dans une bande, mais la masse effective est légèrement plus grande que celle des électrons libres.

- Pour les petits polarons, r_p est plus petit que $\frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{6N}\right)^{1/3}$ (N étant le nombre de sites par unité de volume), et l'électron est

piégé autour d'un seul ion. Son énergie cinétique est négligeable et l'énergie du polaron est :

$$W_p = -\frac{1}{2} e^2 / \kappa_p r_p \quad (I.10)$$

Les travaux de Holstein (42) et d'autres (43,44) montrent comment les petits polarons peuvent se mouvoir dans un cristal.

Propriétés du petit polaron

1. A haute température, $T > \frac{1}{2} \theta$ (θ est la température de Debye)

Le polaron se meut de site en site par sauts activés thermiquement. La fréquence des sauts est alors de la forme :

$$P = \nu \exp(-W_H/kT) \quad (I.11)$$

où ν est une fréquence de vibration du réseau ($\approx 10^{13}$ cycles/sec pour les oxydes de métaux de transition), k est la constante de Boltzmann et W_H est (41) :

$$W_H \approx \frac{1}{2} W_p - J \quad (I.12)$$

$2J$ étant la largeur de la bande rigide. La conduction est alors un processus aléatoire et la mobilité μ augmente avec la température selon une loi de la forme :

$$\mu = \mu_0 \exp(-W_H/kT) \quad (I.13)$$

$$\text{où } \mu_0 = ea^2 \nu / kT \approx 0.1 \text{ cm}^2 \text{ volt}^{-1} \text{ sec}^{-1}$$

et a est la distance de saut (quelques Å).

2. A basse température, $T < \frac{1}{2} \theta$

L'électron se meut de site en site sans activation thermique. L'énergie nécessaire au processus est fournie par l'énergie de point zéro $\frac{1}{2} \hbar W_0$, où W_0 est la fréquence des phonons optiques. La probabilité de

saut est alors :

$$P = \nu \exp \left(-\frac{W_H}{2} \frac{1}{\hbar W_0} \right)$$

Le polaron se comporte comme une particule lourde et se déplace par un mécanisme de bande. La masse effective du petit polaron est :

$$m_p = m^* \exp \gamma \quad (\text{I.14})$$

$$\text{où } \gamma = \frac{W_H}{2} \frac{1}{\hbar W_0} \quad \hbar = \frac{h}{2\pi}$$

et h est la constante de Planck. Ici m^* est la masse effective de l'électron dans l'approximation adiabatique. La largeur de bande du polaron est :

$$2J_p = 2J \exp(-\gamma)$$

γ étant de l'ordre de 3, une forte diminution de largeur de bande et une augmentation de la masse effective peuvent se produire. Ici aussi, la mobilité est petite et décroît avec la température. La transition d'un mécanisme de bande à un processus de conduction par saut se produit graduellement. Selon Holstein ⁽⁴²⁾, cette transition apparaît à $T \approx \frac{1}{2} \theta$.

Les polarons et les transitions isolant - métal

A basse température, $T < \frac{1}{2} \theta$, les niveaux d'énergie des petits polarons forment une bande. L'état du système peut être analogue à un état métallique et la conductivité peut avoir lieu sans énergie d'activation ⁽⁴²⁾.

A haute température, $T > \frac{1}{2} \theta$, la conduction se fait par saut de petits polarons entre deux sites équivalents. Les états des petits polarons sont alors localisés.

Ce modèle pourrait conduire à des transitions en sens contraire de ce qui est observé expérimentalement puisqu'un matériau pourrait ainsi être métallique à basse température et devenir isolant à haute température.

Cependant, on est souvent conduit à envisager l'existence de polarons pour expliquer les propriétés de transport de matériaux présentant une transition isolant - métal. Cette notion est particulièrement importante dans les composés contenant des cations avec différentes valences comme Fe_3O_4 (Fe^{2+} et Fe^{3+}) (45,46).

I.2 PROPRIETES DE Ti_4O_7

Nous allons exposer ci-dessous la structure cristalline de Ti_nO_{2n-1} , en particulier celle de Ti_4O_7 dans les différentes phases. Nous décrirons ensuite en détail les propriétés de Ti_4O_7 pur et les modèles théoriques proposés antérieurement.

I.2.1 STRUCTURE DE Ti_4O_7

Les phases de Magnéli dans les oxydes de titane et de vanadium ont été mises en évidence en 1957 par Andersson et al⁽⁴⁷⁾. Ce sont des séries homologues de formules Ti_nO_{2n-1} avec $4 < n < 10$.

La symétrie de Ti_nO_{2n-1} est triclinique dérivée de la structure rutile. La structure rutile est quadratique. Les atomes de titane sont au centre d'octaèdres d'oxygène. Ti_nO_{2n-1} est formé de blocs successifs de structure pseudo-rutile⁽⁴⁸⁾ dans lesquels les octaèdres TiO_6 ont une arête en commun et forment des chaînes parallèles à l'axe c pseudo-rutile, entre ces chaînes ils mettent des sommets en commun. Ces blocs sont prolongés indéfiniment dans le plan a-b et ont une épaisseur finie de n octaèdres TiO_6 suivant l'axe c pseudo-rutile. Ils sont limités par des couches d'octaèdres qui constituent des plans de cisaillement cristallographique. Ces octaèdres ont des faces communes avec les octaèdres de la dernière couche du bloc pseudo-rutile voisin.

On peut aussi considérer la structure de Ti_4O_7 comme formée de chaînes de titane. Dans Ti_4O_7 , ces chaînes sont coupées toutes les 4 couches de Ti⁽⁴⁸⁾ par un plan de cisaillement cristallographique (Fig. 1). La figure 1a montre le passage de la structure rutile à la structure tri-

clinique. La maille élémentaire de Ti_4O_7 contient deux molécules ⁽⁴⁹⁾.

Les aspects structuraux des différentes phases de Ti_4O_7 ont été étudiés par Marezio et coll. ⁽⁵⁰⁾. La structure triclinique de Ti_4O_7 à toute température possède un centre de symétrie ($A\bar{1}$), quatre sites de titane (Ti(1), Ti(2), Ti(3) et Ti(4)) et sept sites d'oxygène cristallographiquement indépendants. Les atomes Ti(1) et Ti(2) se trouvent à l'intérieur des blocs pseudo-rutiles (Fig. 1a) et les atomes Ti(3) et Ti(4) se trouvent aux extrémités de ces derniers.

Nous allons rappeler les valeurs moyennes, dans les trois phases, des distances Ti-O pour les quatre atomes de Ti indépendants, ainsi que les distances Ti(1) - Ti(3) et Ti(2) - Ti(4) parallèlement à l'axe c pseudo-rutile.

TABLEAU I (Ref. 87)

Distance Å	Phase Haute Température	Phase Intermédiaire	Phase Basse Température
Ti(1) - O	2.006	2.011	2.043
Ti(2) - O	2.006	2.000	1.973
Ti(3) - O	2.004	2.015	2.044
Ti(4) - O	2.018	2.012	1.996
Ti(1) - Ti(3)	3.020	2.990	2.802
Ti(2) - Ti(4)	3.019	3.000	3.083

D'après le tableau ci-dessus, les valeurs moyennes Ti-O dans la phase haute température correspondent à des ions $Ti^{3.5+}$. Dans la phase intermédiaire, les distances interatomiques sont seulement légèrement différentes de celles mesurées dans la phase haute température.

Par contre, il y a un changement dans la phase basse température. Les valeurs moyennes Ti-O des sites Ti(1) et Ti(3) correspondent à des ions Ti^{3+} , celles des sites Ti(2) et Ti(4) à des ions Ti^{4+} . Les électrons sont donc localisés sur les sites (1) et (3) (Fig. 1b). La distance Ti(1) - Ti(1) suivant l'axe c pseudo-rutile augmente, alors que la distance Ti(1) - Ti(3) suivant le même axe diminue de 7 % pour former des paires de cations $Ti^{3+} - Ti^{3+}$ liés par covalence (50).

La distance Ti(2) - Ti(4) augmente par suite d'un déplacement perpendiculairement à l'axe c pseudo-rutile. La structure de Ti_4O_7 à l'ambiante et au-dessous de 120 K est schématisée sur la Figure 1a et b.

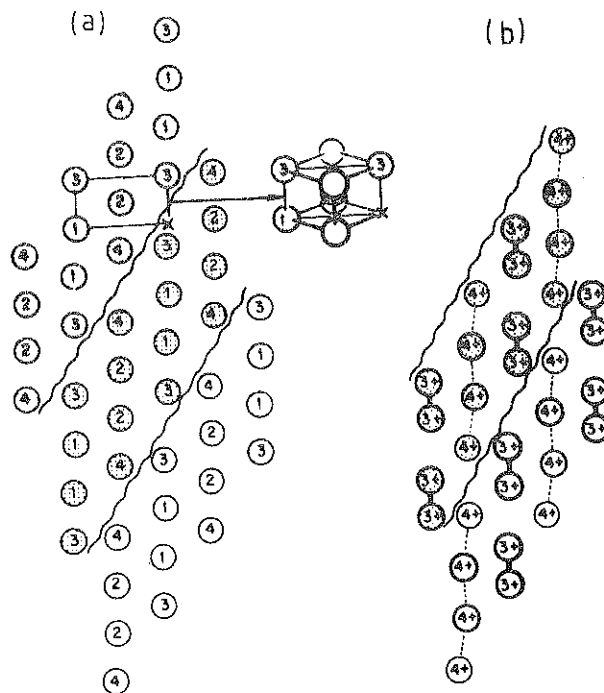


Fig. 1 a et b : Les figures sont parallèles au plan (110) pseudo-rutile, l'axe c pseudo-rutile $[001]$ est vertical et $[1\bar{1}0]$ est horizontal. Les plans de cisaillement sont matérialisés par les lignes brisées ; elles font un angle de 64° avec le plan de la figure. Notons que les plans (110) pseudo-rutile de la figure changent d'altitude d'un bloc à l'autre. Dans la figure b, on distingue les chaînes d'ions Ti^{4+} et les chaînes de paires $Ti^{3+} - Ti^{3+}$ parallèles à l'axe c pseudo-rutile et coupées tous les quatre atomes de titane par le plan de cisaillement (51).

Il y a un changement des paramètres de réseau entre les phases haute température et intermédiaire (Fig. 2). Mais les valeurs à 140 K et 120 K sont identiques (51). La transition haute température est aussi accompagnée d'un changement de volume de $\approx 0.4 \%$, mais il n'y a pas de changement de volume mesurable à la transition basse température.

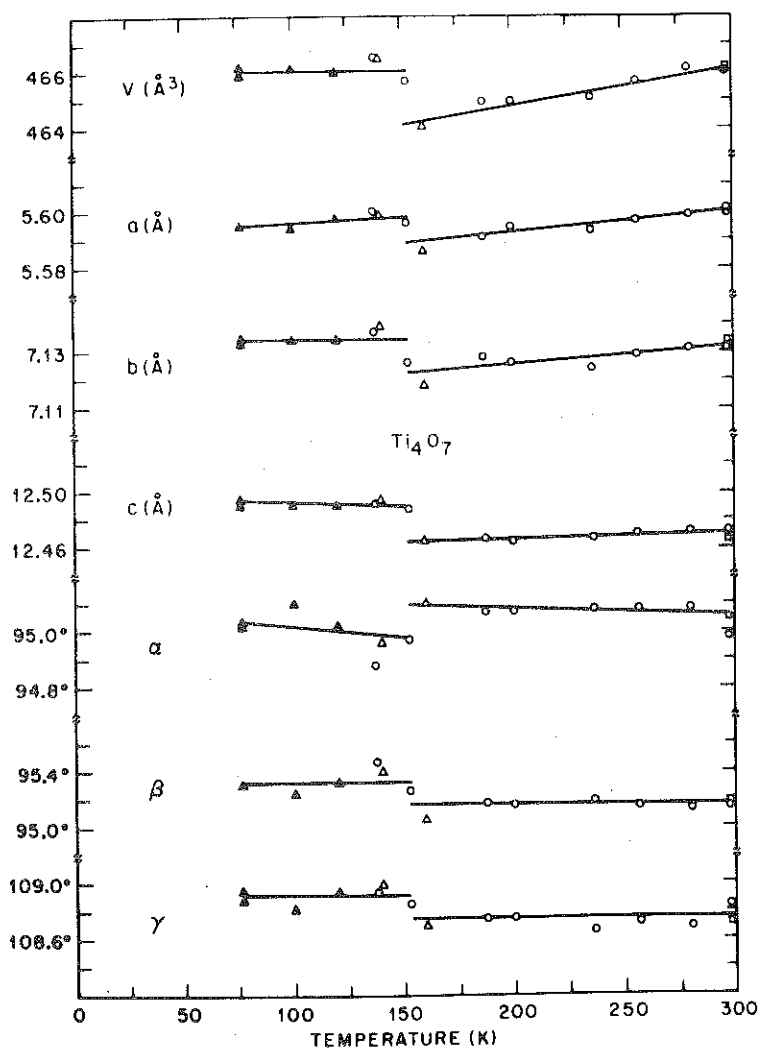


Fig. 2 : Paramètre de réseau et volume de la cellule unitaire de Ti_4O_7 en fonction de la température (51).

I.2.2 RAPPEL DES PROPRIETES PHYSIQUES DE Ti₄O₇

a) Conductivité électrique

La courbe de conductivité électrique obtenue (9.11) montre qu'à basse température Ti₄O₇ est semiconducteur.

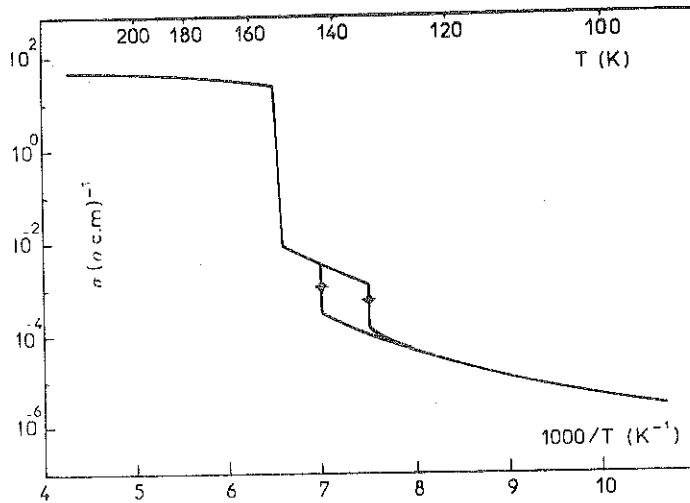


Fig. 3 : Conductivité électrique d'un cristal de Ti₄O₇ en fonction de l'inverse de la température (9).

L'énergie d'activation, qui est de 0.013 eV à 77 K, augmente avec la température et atteint 0.16 eV juste avant la transition de 140 K

A 140 K, une première transition électrique a lieu. La conductivité augmente d'un facteur 10.

Entre 140 K et 151 K, Ti₄O₇ reste semiconducteur avec une énergie d'activation $E_a \approx 0.17$ eV.

A 151 K, une deuxième transition électrique a lieu. La conductivité augmente d'un facteur 5×10^3 .

Au-dessus de 151 K, la résistivité continue à avoir un coefficient de température négatif qui s'annule vers 300 K. Ti₄O₇ a le com-

portement d'un mauvais métal.

Des hystérésis thermiques de 9 K et de 1 à 2 K aux transitions de 140 K et de 151 K respectivement ont été aussi observées (9.11).

b) Susceptibilité magnétique

Les mesures de susceptibilité magnétique de Ti_4O_7 par Lakkis (11,52) ont été effectuées sur des monocristaux ainsi que sur des poudres entre 4.2 et 300 K. Les résultats sont sensiblement les mêmes dans les deux cas.

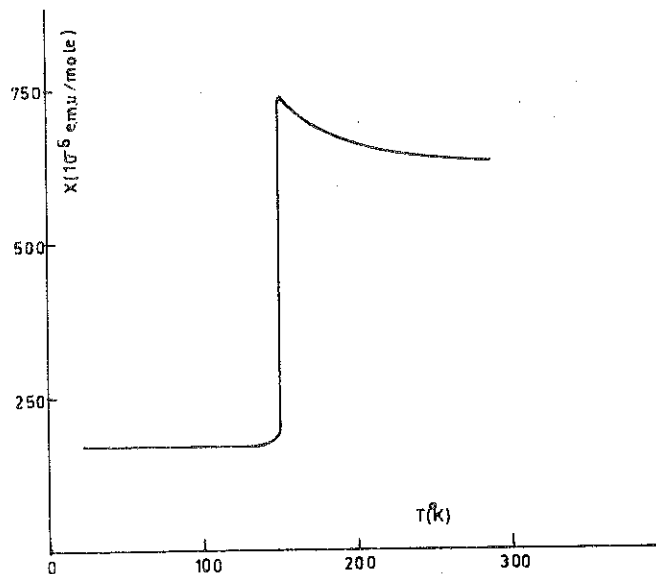


Fig. 4 : Susceptibilité magnétique de cristaux de Ti_4O_7 en fonction de la température (9).

Entre 4.2 K et 150 K, la susceptibilité est indépendante de la température ; dans cette gamme de température, les paires $Ti^{3+} - Ti^{3+}$ et les ions Ti^{4+} ($3d^0$) forment un état quasi non magnétique. L'état fondamental d'une paire $Ti^{3+} - Ti^{3+}$ est un singulet de spin $S = 0$, et l'état excité est un triplet $S = 1$. La susceptibilité indépendante de la température au-dessous de la première transition montre que la contribution de spins de l'état triplet est négligeable. Cette susceptibilité

peut être attribuée à un paramagnétisme de Van Vleck ; ce paramagnétisme d'origine orbitale est dû aux éléments de matrice entre l'état singulet et l'état triplet des paires ; sa valeur est alors donnée en première approximation par la formule :

$$\chi \approx N_A \mu_B^2 / 2J \quad (I.15)$$

N_A est le nombre d'Avogadro et $2J$ l'énergie qui sépare l'état singulet de l'état triplet (≈ 0.3 eV) et μ_B est le magnéton de Bohr.

Aucune anomalie magnétique n'a été observée à 140 K où une transition électrique a lieu ; l'absence de toute anomalie magnétique à 140 K montre que la phase basse température et la phase intermédiaire contiennent des paires $Ti^{3+} - Ti^{3+}$.

La séparation entre l'état fondamental et l'état triplet doit donc être la même dans les deux phases semiconductrices. Mais les études par rayons X ne mettent pas en évidence la présence de paires $Ti^{3+} - Ti^{3+}$ dans la phase intermédiaire. On peut donc conclure que les paires $Ti^{3+} - Ti^{3+}$ continuent à exister dans la phase intermédiaire mais d'une manière désordonnée.

A 150 K, la susceptibilité varie brusquement d'un facteur 4. A cette transition, les paires $Ti^{3+} - Ti^{3+}$ se rompent ; les électrons 3d sont libres dans la phase haute température et la susceptibilité est due au paramagnétisme de Pauli. La susceptibilité est alors de l'ordre de $(600 - 750) \times 10^{-6}$ uem/mole.

c) Chaleur spécifique, enthalpies et entropies des transitions

La chaleur spécifique C_p a été mesurée entre 4 K et 500 K (9,53) (Fig. 5). Elle présente deux pics caractéristiques de transitions de phases du premier ordre, centrés respectivement à 142 K et 153 K et de largeur respective de 6-8 K et de 3 K. Une hystérésis thermique de 10 K

est observée à 142 K.

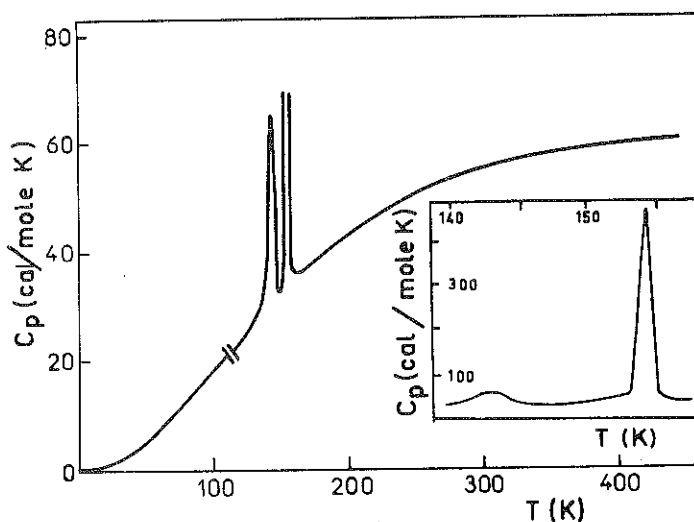


Fig. 5 : Chaleur spécifique de Ti_4O_7 . Sur cette figure, deux tirets séparent les mesures effectuées sur des monocristaux entre 110 K et 500 K de celles effectuées sur des poudres entre 4 K et 110 K (9).

Les enthalpies des transitions sont :

$$\Delta H_{142 \text{ K}} = 95 \pm 5 \text{ cal/mole}$$

$$\Delta H_{153 \text{ K}} = 468 \pm 5 \text{ cal/mole}$$

Les entropies correspondantes sont :

$$\Delta S_{142 \text{ K}} = 0.70 \pm 0.05 \text{ cal/mole K}$$

$$\Delta S_{153 \text{ K}} = 3.06 \pm 0.05 \text{ cal/mole K}$$

Nous avons vu, à propos de la susceptibilité, que la transition à 142 K a été interprétée comme une transition entre une phase de paires $Ti^{3+} - Ti^{3+}$ ordonnées et une phase de paires $Ti^{3+} - Ti^{3+}$ désor-

données. L'entropie de cette transition de 0.7 cal/mole K peut être alors interprétée comme une entropie de désordre des paires $Ti^{3+} - Ti^{3+}$. Cette valeur de 0.7 cal/mole K correspondrait pour un cristal moléculaire à deux configurations par maille élémentaire.

Cela montre que le désordre est dans une certaine mesure limité, et suggère un désordre des chaînes de paires $Ti^{3+} - Ti^{3+}$ et d'ions Ti^{4+} . Les chaînes continueraient à exister dans la phase intermédiaire, mais elles ne seraient plus alternées régulièrement comme dans la phase ordonnée. Le modèle de désordre qui a été proposé ⁽⁹⁾ est représenté sur la Figure 6.

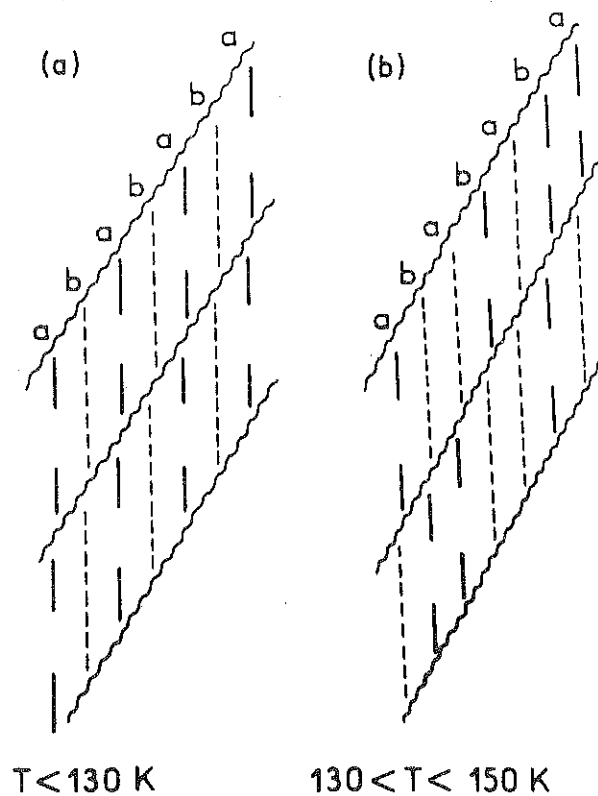


Fig. 6 : a) Structure schématisée dans la phase basse température
b) Modèle de désordre des paires $Ti^{3+} - Ti^{3+}$ dans la phase intermédiaire ⁽⁹⁾.

Dans ce modèle, deux chaînes de paires peuvent être séparées par 0, 1 ou au maximum 2 chaînes de Ti^{4+} .

On peut montrer, en utilisant une méthode matricielle faisant intervenir les configurations possibles pour 4 chaînes consécutives, que l'entropie de la transition peut être mise sous la forme :

$$\Delta S = \frac{R}{2} \text{Log } \lambda \quad (\text{I.16})$$

où λ est la plus grande des valeurs propres de la matrice de configurations dont les éléments sont les poids statistiques des différentes configurations. Les éléments de la matrice sont déterminés à partir des propriétés du système. Un poids statistique de 1 a été choisi pour l'état stable à basse température et de 0 pour les configurations contenant plus de deux chaînes consécutives identiques. Si on appelle p ($p \leq 1$) le poids statistique de la configuration contenant deux chaînes consécutives identiques, on obtient en première approximation :

$$\lambda \leq 2.62 \quad (\lambda = 2.62 \text{ pour } p = 1)$$

$$\text{et } S \leq 0.96 \text{ cal/mole K}$$

La valeur expérimentale de $S = 0.7$ cal/mole K correspond alors à $p = 0.7$ ou encore à un excès d'énergie de 3 meV pour la configuration contenant deux chaînes consécutives identiques par rapport à la configuration stable.

d) Résonance paramagnétique électronique

Pour un cristal idéal de Ti_4O_7 stoechiométrique, on ne devrait pas observer de spectre de R.P.E. car dans la phase basse température et la phase intermédiaire, par suite de la présence des paires $\text{Ti}^{3+} - \text{Ti}^{3+}$ et d'ions Ti^{4+} ($3d^0$), le matériau est non-magnétique. Cependant dans les cristaux de Ti_4O_7 , on obtient un spectre de R.P.E. dû aux défauts de stoechiométrie ^(9,54) ou aux impuretés.

Le spectre de R.P.E. de cristaux de Ti_4O_7 a été étudié à basses températures ^(9,54). A très basse température (vers 10 K), le

spectre est composé d'une dizaine de raies ; à 77 K, la majeure partie des raies a disparu par relaxation, sauf les quatre raies A, B, C et D ayant des valeurs de g anisotropes comprises entre 1.9 et 2. Les raies

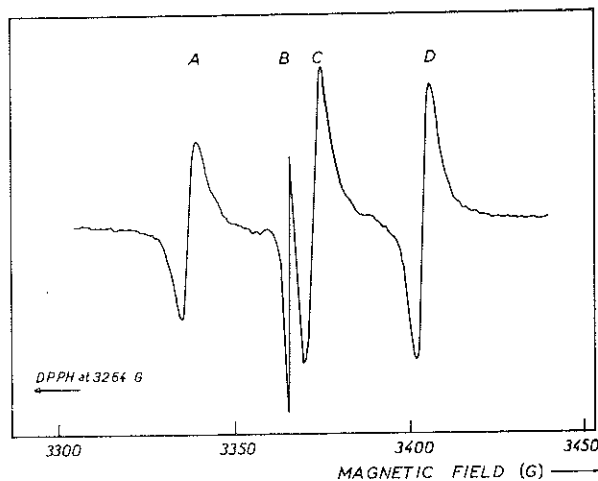


Fig. 7 : Spectre R.P.E. d'un cristal de Ti_4O_7 à 77 K (11).

A, C et D disparaissent au-dessus de 100 K mais la raie B subsiste à plus haute température et ne disparaît qu'à la première transition.

La raie B est due à un spin 1/2 localisé sur un titane Ti^{3+} ($3d^1$) dû aux défauts de stoechiométrie (11). Elle possède une structure hyperfine formée de huit raies dues aux deux isotopes du titane Ti^{47} et Ti^{49} , de spins nucléaires respectifs 5/2 et 7/2, d'abondances naturelles respectives de 7.5 % et de 5.5. % et de fréquences nucléaires identiques.

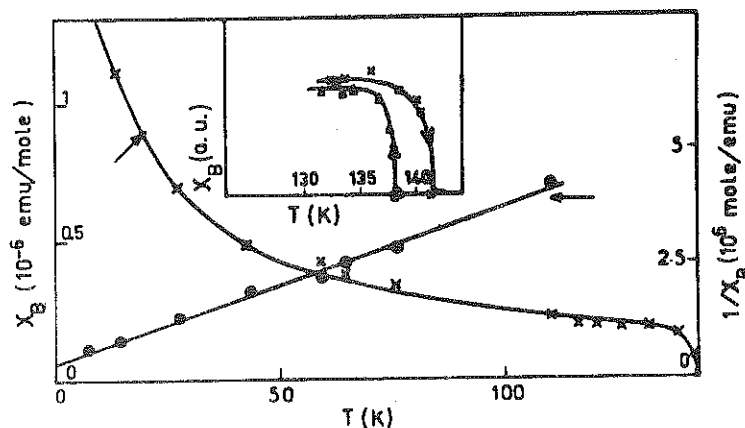


Fig. 8 : Intensité de la raie B en fonction de la température et inverse de l'intensité en fonction de T (11).

La Figure 8 indique que, au-dessous de 130 K, une loi de Curie-Weiss est bien suivie. Le nombre de spins par mole de Ti_4O_7 est 4×10^{19} spins (≈ 100 ppm). La raie B disparaît à la première transition (142 K) qui avait une hystérésis thermique de 6-7 K. Ce phénomène d'hystérésis montre la relation entre la variation thermique de l'intensité de la raie B et de la transition basse température ; rappelons que le saut de conductivité et le pic de chaleur spécifique à cette dernière transition (142 K) présentent eux aussi des hystérésis thermiques (9,11).

La largeur de la raie B a été étudiée en fonction de la température (9,11). ΔH décroît entre 10 K et 60 K. Elle est constante entre

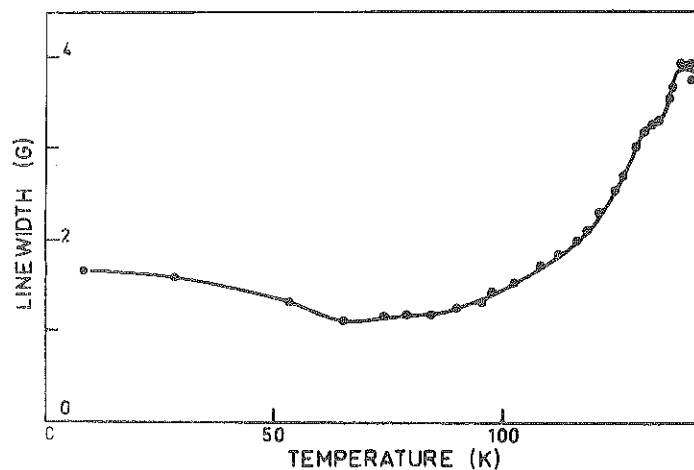


Fig. 9 : Largeur 'Pic-à-Pic' de la raie B, en fonction de la température (9).

60 K et 90 K, ensuite elle croît jusqu'à la disparition du signal vers 142 K. Deux mécanismes ont été proposés pour expliquer l'élargissement de la raie du centre Ti^{3+} . L'un fait appel à un processus pseudo-Orbach multiphonons (11), l'autre à une relaxation du type Korringa due aux porteurs constitués par les bipolarons dissociés (12).

La décroissance du signal est liée à un début de nucléation de domaines de la phase intermédiaire. Le signal s'annule lorsque le

crystal transite vers la phase intermédiaire. L'absence de signal R.P.E. dans cette phase indique que le désordre est dynamique avec une durée de vie de l'électron sur un site donné, inférieure à $\sim 10^{-10}$ s.

I.3 DISCUSSION DES TROIS PHASES DE Ti_4O_7 PUR

TABLEAU II

T(K)	T < 145 K Phase B.T.	Transition induite par l'entropie de désordre des paires	Phase intermédiaire 145 K < T < 154 K	Transition induite par les interactions électrons-phonons	T > 154 K Phase H.T.
σ	s.c.	Transition	s.c.	Transition	M
χ	Van Vleck (Indépendante de T)			Transition	Pauli
Aspects Structuraux	Phase ordonnée paires Ti^{3+} - Ti^{3+} ions Ti^{4+}		Ions $Ti^{3.5+}$ facteurs thermiques élevés	Variation de volume de 0.4 %	Ions $Ti^{3.5+}$
Chaleur Spécifique		Pic $\Delta S = 0.7$ cal/mole K		Pic $\Delta S = 3.06$ cal/mole K	
R.P.E. (raie B) Ti^{3+}	Elargissement	Disparition	Pas de signal		
Bipolarons	"Gelés"		"Liquides"		
Absorption optique	Transparent $\lambda \geq 5 \mu$		Opaque		Opaque

Ce tableau résume les propriétés des différentes phases
de Ti_4O_7 .

I.3.1 PHASE BASSE TEMPERATURE

La phase basse température $T < 142$ K est caractérisée par la présence d'un ordre où des chaînes de paires $\text{Ti}^{3+} - \text{Ti}^{3+}$ et des chaînes d'ions Ti^{4+} sont alternées parallèlement à l'axe c pseudo-rutile.

Les paires Ti^{3+} et les ions Ti^{4+} dans Ti_4O_7 sont stabilisés par l'effet de deux interactions différentes, par la répulsion coulombienne intersite entre premiers voisins et par les couplages électrons - phonons. La combinaison de ces deux mécanismes conduit à une interaction intersite effective V_{eff} négative. V_{eff} a été calculé (12) et est égal à $\frac{2\lambda^2}{c} - V$, où λ est une constante de couplage électrons - phonons, c est la constante élastique adéquate et V est la répulsion coulombienne entre électrons sur des sites premiers voisins.

Le comportement des paires $\text{Ti}^{3+} - \text{Ti}^{3+}$ ressemble dans une certaine mesure à celui proposé par Anderson (13,55) pour les systèmes à 1 électron par site cationique. Dans le modèle d'Anderson, l'électron d'un atome est constamment engagé dans une liaison covalente avec l'électron d'un autre atome qui peut changer au cours du temps.

Pour expliquer les propriétés des semiconducteurs amorphes, P.W. Anderson (14) et N.F. Mott et coll. (56,57) ont proposé une répulsion coulombienne intra-atomique U_{eff} négative dont l'origine est analogue à celle de V_{eff} obtenue (12) pour les paires $\text{Ti}^{3+} - \text{Ti}^{3+}$ de Ti_4O_7 .

On peut aussi considérer les formations de paires associées à la distorsion de réseau comme des polarons à deux particules ou des bipolarons.

Dans la phase basse température, les paires $\text{Ti}^{3+} - \text{Ti}^{3+}$ sont fixes et les bipolarons sont gelés (12,15). Dans cette phase, Ti_4O_7 est

semiconducteur. Mais il n'y a pas d'énergie d'activation bien définie au-dessous de 120 K. Il a été proposé ^(58,59) que la conductivité serait extrinsèque, les défauts du cristal (Ti^{3+} célibataires et impuretés) seraient responsables des propriétés de transport.

Cependant, aux températures légèrement inférieures à celle de la transition basse température ($T < 140$ K), la conductivité peut être due à la contribution des bipolarons dissociés. Il existe en effet un équilibre chimique entre les bipolarons et les polarons provenant de la dissociation des bipolarons. On s'attend alors à ce que ces bipolarons dissociés contribuent à l'élargissement ΔH de la raie B de RPE. Il a été montré que ⁽¹²⁾ :

$$\Delta H \sim \exp \{ -(2W_p - V) / 2 kT \}$$

où $W_p = \frac{\lambda^2}{c}$ et k est la constante de Boltzmann.

1.3.2 PHASE INTERMEDIAIRE

Cette phase existe dans un intervalle de 10 K ($142 \text{ K} < T < 152 \text{ K}$). La transition basse température $T = 142$ K peut être considérée comme une transition ordre - désordre, entre la phase basse température ordonnée et la phase intermédiaire caractérisée par un désordre des paires $\text{Ti}^{3+} - \text{Ti}^{3+}$ ou des bipolarons.

Il a été proposé ⁽¹¹⁾ que les deux électrons d'une paire $\text{Ti}^{3+} - \text{Ti}^{3+}$ quittent simultanément leurs sites respectifs par sauts pour reformer une autre liaison sur une chaîne voisine constituée initialement d'ions Ti^{4+} (Fig. 10).

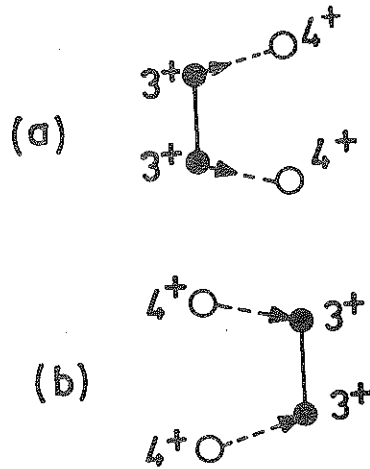


Fig. 10 : Processus de sauts dans la phase intermédiaire de Ti_4O_7 (11).

On peut considérer cette phase comme un liquide de bipolarons. La mobilité des bipolarons dépend de leur énergie de liaison ⁽⁶⁰⁾.

La probabilité de transition P des doubles polarons a été calculée par W. Phillips ⁽⁶⁰⁾ qui a montré que :

$$P \sim \exp (- 8 W_p / \hbar W_0)$$

où W_0 est la fréquence des phonons optiques.

Dans notre cas, une énergie de liaison forte rendrait la description dynamique peu réaliste. Récemment, les mesures optiques sur Ti_4O_7 ⁽⁶¹⁾ ont montré que l'énergie de liaison des bipolarons est très probablement inférieure à 0.2 eV. Dans ce cas, $\exp (- \frac{8 W_p}{\hbar W_0}) > 10^{-2}$. Cette valeur n'est pas trop faible et peut permettre le mouvement des bipolarons conduisant ainsi à la phase intermédiaire désordonnée.

La conduction électrique pourrait être due dans cette phase à un processus de sauts des bipolarons. Les deux électrons diffusent ensemble avec une distorsion du réseau local, comme les petits polarons.

I.3.3. PHASE HAUTE TEMPERATURE

Les électrons sont libres dans cette phase. On peut considérer que l'entropie de la transition haute température contient une contribution d'origine électronique et une contribution de réseau ⁽⁹⁾:

$\Delta S = \Delta S_{\text{él}} + \Delta S_{\text{rés}}$. On peut calculer la contribution du terme électronique à partir du saut de susceptibilité à la transition. Si on néglige le terme de Van Vleck, la valeur de la susceptibilité de Pauli à cette transition est de l'ordre de $(600 - 750) \times 10^{-6}$ u.e.m./mole. Cette valeur donne une variation d'entropie électronique de l'ordre de 1.5 cal/mole K. Comme l'entropie totale de la transition est 3.06 cal/mole K, la contribution du réseau à l'entropie est du même ordre que la contribution électronique.

A la transition haute température, les paramètres cristallographiques et le volume changent brusquement. Ces deux comportements indiquent que la transition haute température est liée aux interactions électrons - phonons.

CHAPITRE II

PREPARATION DES CRISTAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Dans ce chapitre, nous exposerons les méthodes de préparation des cristaux de $(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)_4\text{O}_7$ (où x varie entre 0.05 % et 1.6 %) et nous décrirons les différents appareillages qui nous ont permis de mener à bien notre travail.

II.1 PREPARATION DES MATERIAUX

II.1.1 INTRODUCTION

Ce travail a été accompli en collaboration avec l'équipe de J. Mercier et J.J. Since du Groupe des Transitions de Phases du C.N.R.S.

Les matériaux qui ont été préparés sont les suivants : monocristaux de Ti_4O_7 et monocristaux de $(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)_4\text{O}_7$. Pour la préparation des cristaux, on a dû tout d'abord préparer des poudres de Ti_3O_5 et V_4O_7 .

Antérieurement, deux méthodes avaient été employées pour préparer des monocristaux de Ti_4O_7 ⁽⁶²⁾ et plus généralement les composés de la série de Magnéli $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$. Il s'agit de la méthode d'équilibre de phases et de la méthode de flux.

La méthode d'équilibre de phases consiste à chauffer dans un four des monocristaux de TiO_2 à une température d'environ 1300°C ⁽⁶³⁾. La pression partielle d'oxygène nécessaire pour obtenir la phase désirée est obtenue grâce aux mélanges tampons de graphite et monoxyde de carbone, bioxyde de carbone et monoxyde de carbone ou bioxyde de carbone et hydrogène.

La méthode de flux consiste à faire fondre, en le portant à une température suffisamment élevée, un mélange de TiO_2 et de borates de sodium $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 - \text{B}_2\text{O}_3$, qui constitue le flux. Cette méthode permet d'avoir un mélange liquide à une température beaucoup plus faible que les points

de fusion des composés à préparer. Cependant, ces méthodes posent plusieurs problèmes d'ordre technologique.

A la suite du travail de S. Lakkis et J. Mercier, nous avons utilisé la méthode de transport en phase vapeur en ampoule scellée pour la préparation de nos cristaux. Cette méthode est une technique relativement basse température. Elle est utilisée avec profit :

- Quand la température de fusion du corps est si élevée que des difficultés technologiques (réactions avec les creusets) se rencontrent. C'est le cas par exemple du sesquioxyde Ti_2O_3 .

- Quand la fusion du corps à cristalliser n'est pas congruente (dissociation totale ou partielle) conduisant à des difficultés, soit de contrôle de la composition, soit à l'obtention d'une composition différente. C'est le cas de Ti_4O_7 pour lequel, après fusion et refroidissement, on obtient Ti_3O_5 .

- Quand on veut faire cristalliser une phase basse température.

Les cristaux préparés par cette méthode sont peu contaminés, la seule source de contamination étant l'agent de transport, indispensable à la marche de la réaction.

Les oxydes comme TiO_2 ⁽⁶⁴⁾, VO_2 ⁽⁶⁵⁾ et V_4O_7 ⁽⁶⁶⁾ ont été préparés par cette méthode.

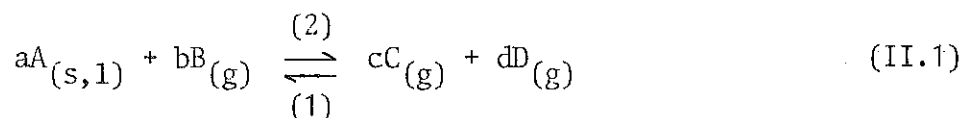
II.1.2 TRANSPORT EN PHASE VAPEUR

Le principe général de la méthode a été établi par H. Schäfer ⁽⁶⁷⁾.

Pour assurer le transport en phase vapeur du solide ou liquide d'une substance A, on la fait réagir à une certaine température

avec un gaz appelé agent de transport, pour former des produits de réaction à l'état gazeux, qui à leur tour, subissent la réaction inverse en un endroit différent de l'enceinte de préparation et à une autre température relativement modérée, aboutissant à la reformation de A.

La réaction s'écrit :



Dans un gradient de température convenablement choisi, la réaction peut s'effectuer dans le sens (2) à une température T_2 et dans le sens (1) à une température T_1 . Les produits gazeux C et D, qui résultent de la réaction (2), diffusent vers la zone de température T_1 où la réaction s'effectue dans le sens (1), libérant ainsi le solide A qui peut se déposer sous forme monocristalline.

Conditions thermodynamiques du transport

On peut écrire la constante d'équilibre K_p relative aux pressions partielles pour la réaction (II.1) (loi d'action de masse) :

$$K_p = \frac{(p_C)^c (p_D)^d}{(p_B)^b} \quad (II.2)$$

p_B , p_C et p_D sont les pressions partielles de B, C et D respectivement.

Selon la loi de Van't Hoff, la variation de l'enthalpie au cours de cette réaction est :

$$\Delta H_o = RT^2 \frac{d}{dT} (\log K_p) \quad (II.3)$$

R étant la constante des gaz parfaits. Pour favoriser le dépôt du solide A dans la zone de température T_1 , il faut que $K_p(T_1) < K_p(T_2)$.

$$\frac{dK_p}{dT} > 0 \quad \text{et} \quad \frac{d}{dT} (\log K_p) > 0 \quad (\text{II.4})$$

si $\Delta H_0 > 0$, selon l'équation (II.3), $T_1 < T_2$, la réaction de transport est endothermique ; dans ce cas le transport s'effectue donc de la zone chaude vers la zone froide. Si $\Delta H_0 < 0$, le transport s'effectue de la zone froide vers la zone chaude.

II.1.3 PREPARATION DES POUDRES DE DEPART

S. Lakkis et J. Mercier avaient établi ⁽⁶⁸⁾ qu'à partir d'un oxyde polycristallin Ti_nO_{2n-1} , on obtient des monocristaux de l'oxyde $Ti_{n+1}O_{2n+1}$. Nous avons donc préparé les cristaux $(Ti_{1-x}V_x)_4O_7$ à partir de poudres de $(Ti_{1-x}V_x)_3O_5$.

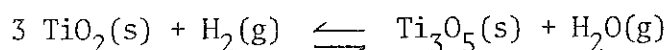
La poudre de $(Ti_{1-x}V_x)_3O_5$ a été préparée à partir d'un mélange de Ti_3O_5 et V_4O_7 fondu dans un four "tri-arc" commercial (Centorr). Il faut remarquer que la fusion de Ti_3O_5 est congruente.

a) Préparation de la poudre de Ti_3O_5

La poudre doit être une phase chimique bien déterminée en raison de la grande sensibilité des propriétés du cristal à la stoechiométrie. De plus, de faibles quantités d'impuretés non contrôlées peuvent aussi modifier les propriétés. Le seul oxyde bien défini, pur et disponible commercialement est l'oxyde de titane TiO_2 (produit "Johnson Matthey Puratronic").

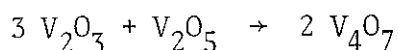
Nous avons adopté le procédé de Wyss ⁽⁶⁹⁾. TiO_2 est utilisé comme matériau de départ pour la préparation de Ti_3O_5 par réduction sous hydrogène. L'hydrogène utilisé pour la réduction a été purifié grâce à une cellule commerciale Pd-Ag.

La température nécessaire pour la réduction est comprise entre 1000°C et 1050°C pour Ti_3O_5 . Nous remarquons que la température requise est plus faible que celle que Wyss ⁽⁶⁹⁾ avait utilisée. Ceci est dû à l'utilisation de l'hydrogène purifié. La réaction de réduction est la suivante :



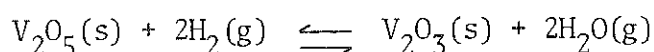
b) Préparation de la poudre de V_4O_7

V_4O_7 a été préparé par mélange des poudres V_2O_5 et V_2O_3 en proportions appropriées selon :



On a laissé les poudres à 1000°C pendant deux ou trois jours dans une ampoule scellée sous vide.

Pour préparer V_2O_3 , nous avons utilisé l'oxyde commercial (Johnson Matthey) V_2O_5 . V_2O_3 a été préparé par réduction sous hydrogène purifié de V_2O_5 à 800°C. La réaction s'écrit :



c) Préparation des poudres de départ $(Ti_{1-x}V_x)_3O_5$ au moyen d'un four tri-arc

La charge de départ est composée d'un mélange de 3g de charge polycristalline de Ti_3O_5 et de la quantité de poudre V_4O_7 convenable. On effectue un mélange des deux poudres aussi homogène que possible.

La poudre est ensuite compactée sous forme de pastille au moyen d'une presse pour que, lors de la fusion, il n'y ait pas de projection ; la force utilisée est d'environ 4 tonnes pour une pastille de 10 mm de diamètre et 8 mm d'épaisseur. La pastille est fondue dans un

four "tri-arc" (70-73).

Son principal avantage est de limiter au maximum la contamination de $(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)_3\text{O}_5$ par des impuretés issues du creuset (70,74). La fusion se fait sous atmosphère d'argon purifié. La température de fusion est d'environ 2000°C.

Suivant la vitesse de refroidissement du magma, on peut obtenir une masse solide amorphe, ou polycristalline. Le produit obtenu avec un refroidissement assez rapide s'effrite facilement, il subsiste cependant des grains cristallisés de petit volume.

II.1.4 PREPARATION DES CRISTAUX DE Ti_4O_7 et $(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)_4\text{O}_7$

Les cristaux ont été préparés par transport en phase vapeur en ampoule scellée sous vide. Les ampoules utilisées étaient identiques. Un seul agent de transport a été employé. Le profil du four était le même pour toutes ces expériences.

Choix de l'agent de transport

H. Schäfer (67) a étudié les agents de transport utilisables pour TiO_2 , par exemple Cl_2 et HCl . Mais, après le travail de S. Lakkis et J. Mercier (68), nous avons choisi TeCl_4 comme agent de transport (produit CERAC).

Il a été établi précédemment (75) que le rendement croît avec la quantité d'agent de transport, mais les risques de contamination augmentent en même temps. Un compromis de l'ordre de 4 mg/cm^3 de volume de l'ampoule de TeCl_4 a été adopté.

Ampoule de réaction

Nous avons choisi les dimensions de 10 cm pour la longueur et

2.24 cm pour le diamètre intérieur. En effet, le gros diamètre des ampoules a pour but de favoriser la convection thermique par rapport à la diffusion.

Le nettoyage chimique de l'ampoule en quartz s'effectue à l'acide fluorhydrique pendant 10 minutes. Elle est ensuite nettoyée avec de l'eau ordinaire, puis avec de l'eau désionisée.

Profil de température du four

L'appareillage et le profil de température du four que nous avons adopté sont représentés sur la figure 11.

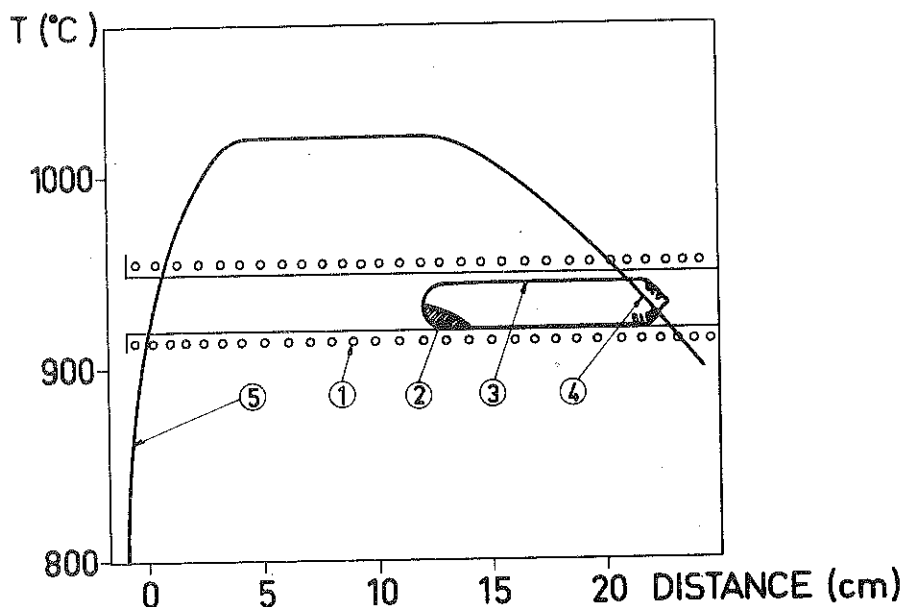


Fig. 11 : Profil du four pour la préparation des cristaux de $(Ti_{1-x}V_x)_4O_7$.

- (1) Enroulement de Kanthal, (2) charge polycristalline,
(3) tube de silice, (4) zone de croissance et cristaux, et
(5) le profil du four.

Pour que la réaction s'effectue, il est nécessaire de choisir au mieux la température T_2 de l'une des extrêmités de l'ampoule où est placée la charge polycristalline. On fixe une température T_1 à l'autre extrêmité de l'ampoule afin de favoriser la croissance des

cristaux.

La recherche du profil adéquat est une opération empirique, il a fallu de très nombreux essais avant de trouver le profil qui donne le meilleur rendement et qui permet de préparer des cristaux de taille convenable. Les valeurs adoptées sont $T_2 = 1020^\circ\text{C}$ et $T_1 = 920^\circ\text{C}$.

Nous remarquons que la température requise pour préparer nos cristaux ⁽⁷⁶⁾ est plus faible que celle donnée dans la référence ⁽⁶⁸⁾.

Mode opératoire

La poudre de départ de $(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)_3\text{O}_5$ est finement broyée. 160 mg de TeCl_4 distillé sont ajoutés dans une boîte à gant avec beaucoup de précaution (pour que TeCl_4 n'absorbe pas d'air humide). Cette charge est déposée à une extrémité de l'ampoule dans laquelle on fait le vide ($p < 10^{-4}$ mm Hg). Elle est ensuite scellée et introduite dans le four. La réaction de transport se poursuit pendant 9-11 jours.

Tout au long des opérations, des conditions strictes sont imposées pour donner au monocristal un degré de pureté aussi élevé que possible.

II.1.5 CARACTERISATION ET NATURE DES PRODUITS OBTENUS

Nous avons préparé une quarantaine de séries de cristaux de $(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)_4\text{O}_7$, pour des valeurs de x comprises entre $x = 0.05 \%$ et $x = 1.62 \%$. On a obtenu dans chaque ampoule une vingtaine de cristaux d'un poids total d'environ 300 mg. Leur forme est soit en plaquette, soit en aiguille, généralement parallélépipédique. Les cristaux les plus longs et les plus gros que nous ayons pu préparer atteignent la taille de $1.7 \times 0.4 \times 0.2 \text{ cm}^3$ et pèsent 70 mg environ.

Nous n'avons pas pu obtenir des cristaux de $(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)_4\text{O}_7$ pour $x > 1.7$ %. Nous pensons que cela est dû au fait qu'il y a deux phases vapeurs différentes (chlorures ou oxychlorures de Ti et V) ; il y aurait donc deux cinétiques de cristallisation différentes.

On obtient parfois des cristaux mixtes Ti_4O_7 et Ti_5O_9 . La nature des cristaux obtenus doit donc être contrôlée soigneusement par plusieurs méthodes physiques :

1. Le diagramme de poudres de rayons X : cette analyse est nécessaire, mais destructive. La sensibilité aux phases étrangères est de l'ordre de 5 %. La sélectivité n'est pas très grande (pour distinguer Ti_4O_7 de Ti_5O_9), comme on le voit sur le Tableau III. Cette analyse sera finalement utilisée après d'autres méthodes, fondées sur la variation de certaines

TABLEAU III

$\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$	Distance $d(\text{Å})$			Carte ASTM No.
$n = 4$	3.38	3.02	2.816	(18 - 1402)
$n = 5$	3.368	3.074	2.910	(11 - 193)

Distances interréticulaires des trois raies de diffraction les plus intenses pour Ti_4O_7 et Ti_5O_9 .

propriétés lors de la transition métal - nonmétal.

2. La mesure de susceptibilité magnétique $\chi(T)$ est très sélective parce que les températures de transition magnétique respectives sont bien séparées. Ti_5O_9 présente deux transitions de susceptibilité magnétique à 130 et 140 K ⁽⁷⁷⁾, tandis que Ti_4O_7 n'a qu'une seule transition magnétique à 154 K. Malheureusement, la méthode requiert une assez grande

quantité de matière (≈ 100 mg) qui, jusqu'à présent, ne peut être fournie que par un grand nombre de cristaux, de sorte qu'il faut s'assurer qu'individuellement ces cristaux ont bien la même composition.

3. La mesure de chaleur spécifique est très sensible, quelques dizaines de mg seulement sont nécessaires (Tableau IV) mais une certaine incerti-

TABLEAU IV

Ti_4O_7	$T_1 = 154$ K	$T_2 = 145$ K
Ti_5O_9	$T_3 = 142$ K	$T_4 = 130$ K

Anomalies de Cp

tude provient de la largeur du pic autour de T_2 , qui interfère avec celui centré en T_3 (Fig. 12).

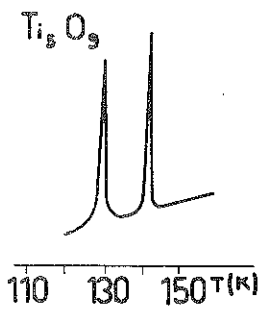


Fig. 12 : (a) Cp(T) de Ti_5O_9

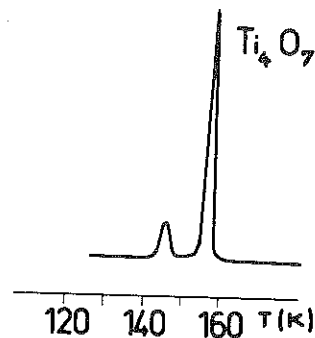


Fig. 12 : (b) Cp(T) de Ti_4O_7

4. Les spectres de résonance paramagnétique électronique sont complètement différents pour les deux phases (Fig. 13 a et b).

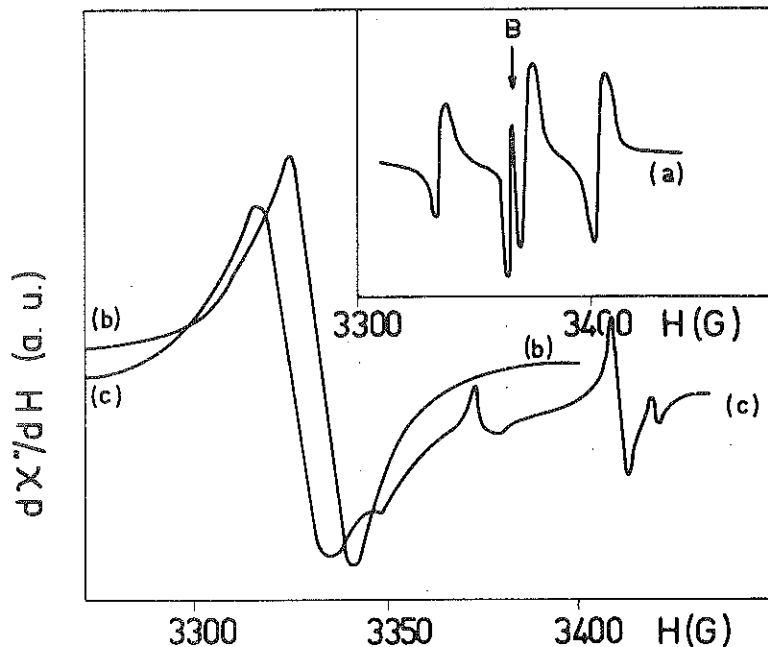


Fig. 13 : Spectres de R.P.E. de (a) Ti_4O_7 , (b) Ti_5O_9 et (c) cristal mixte de Ti_4O_7 et Ti_5O_9 .

Pour obtenir un spectre de Ti_4O_7 , il suffit d'un petit cristal. La raie B est très utile pour identifier Ti_4O_7 , puisqu'elle disparaît à la transition de 145 K ⁽⁹⁾. Nous avons contrôlé nos cristaux essentiellement par l'analyse des spectres et par l'absence du pic de chaleur spécifique à T_4 .

La teneur en vanadium de nos cristaux a été déterminée par analyse par activation ⁽⁷⁸⁾ sur six échantillons (Fig. 14). La concentration réelle de V dans les cristaux non analysés a été obtenue par interpolation à partir de cette courbe.

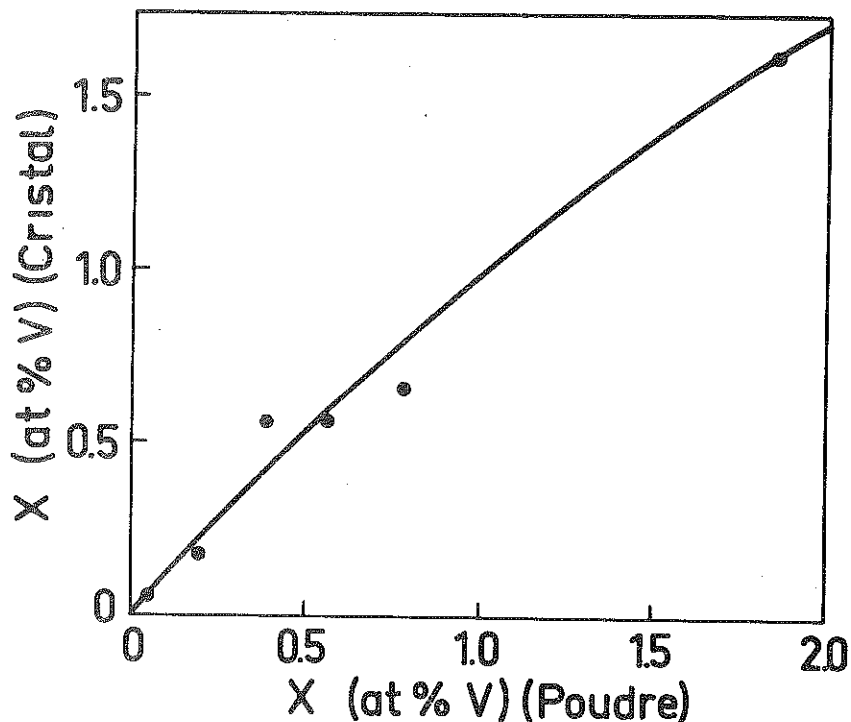


Fig. 14 : Concentration réelle de vanadium en fonction de la concentration nominale de V dans la poudre de départ.

II.1.6 CROISSANCE CONTROLÉE DES CRISTAUX ET RESULTATS

a) Composition des cristaux en relation avec les conditions de croissance

S. Lakkis et J. Mercier ont montré ⁽⁶⁸⁾ qu'on observe un changement de composition reproductible dans les expériences de transport avec TeCl_4 comme agent de transport, entre le matériau de départ (Ti_3O_5) et les cristaux (Ti_4O_7). Ce changement doit être lié à une source d'oxygène supplémentaire, probablement dû à la présence de vapeur d'eau. Celle-ci pourrait venir :

- de l'eau contenue dans les parois de l'ampoule ⁽⁷⁹⁾,
- de l'humidité ambiante qui traverse par perméation les parois durant

des expériences longues à haute température,

- de l'agent de transport lui-même, qui est hygroscopique.

On a obtenu le même changement avec NH_4Cl ⁽⁸⁰⁾ dans les conditions analogues à celles utilisées pour TeCl_4 . Ceci peut être attribué à la désorption d'eau de la poudre (agent de transport).

Un traitement thermique de deux semaines de Ti_3O_5 seul, dans un tube scellé sous vide, mais sans agent de transport, provoque sa transformation en Ti_4O_7 . Ce résultat est en faveur des mécanismes (1) et (2).

b) Influence de l'étape de "transport inverse"

C'est une pratique courante, pour réduire le nombre de sites de nucléation, de procéder, avant l'étape de croissance, à un "transport inverse". Il consiste à inverser le gradient de température, ce qui devrait permettre aux noyaux et impuretés restant éventuellement dans la zone de cristallisation ultérieure, de se transporter vers la charge. En réalité, ce procédé s'est avéré inefficace, même défavorable. Non seulement il ne permet pas d'obtenir une limitation de la nucléation, mais encore il semble provoquer la croissance de cristaux biphasés $\text{Ti}_4\text{O}_7 - \text{Ti}_5\text{O}_9$; simultanément, la poudre restante devient multiphasée. Par contre, si l'on supprime ce transport inverse, les cristaux obtenus ont pour composition Ti_4O_7 .

c) Contrôle de la composition des cristaux mixtes

Nous avons profité de la préparation non-intentionnelle de ces cristaux mixtes pour examiner leur comportement dans des conditions réductrices proches de celles mises en jeu lors de la préparation des sous-oxydes ⁽⁶⁸⁾,

Les paramètres cristallographiques de Ti_4O_7 et Ti_5O_9 sont très proches les uns des autres. Par conséquent, on peut espérer qu'après

TABLEAU V

n	a(Å)	b(Å)	c(Å)	$\alpha(^{\circ})$	$\beta(^{\circ})$	$\gamma(^{\circ})$	Ref
4	5.59	7.125	12.456	95.02	95.21	108.73	10
5	5.57	7.115	8.863	97.6	112.4	108.5	77

Données cristallographiques : Ti_nO_{2n-1}

un traitement adéquat, on obtiendra un cristal monophasé.

L'expérience est conduite en soumettant ces cristaux mixtes à un courant d'hydrogène, et en les chauffant dans un four à résistance à 900°C pendant un jour.

Les cristaux obtenus ainsi ont été vérifiés par les différentes méthodes décrites précédemment. On a montré qu'ils étaient monophasés et ne contenaient plus de Ti_5O_9 .

Nous pouvons donc conclure que le traitement sous H_2 élimine toute composante Ti_5O_9 dans les cristaux initialement mixtes.

d) Accroissement de la taille des cristaux par transport - tirage

Notre but est de réduire la nucléation et d'augmenter le taux de croissance. Mais ce résultat ne peut s'atteindre par un procédé statique de croissance, selon des conditions expérimentales fixées, puisque la nucléation est réduite par une faible sursaturation, ce qui

provoque aussi une réduction du taux de croissance. Par conséquent, nous avons procédé en suivant les règles exposées en ⁽⁸¹⁾ :

- en chauffant fortement la zone de cristallisation de l'ampoule avec un chalumeau, ce qui balaye tous les sites de nucléation parasite,

- et en déplaçant l'ampoule le long du gradient de température horizontal du four. Des valeurs typiques sont données sur la Fig. 15, l'extrémité froide est déplacée de 980°C à 920°C sur 3 centimètres pendant trois jours. Ensuite l'ampoule est maintenue à cet endroit pendant sept jours supplémentaires. Les températures que nous avons utilisées sont de 100°C plus basses que celles données en ⁽⁶⁸⁾. Ceci est très favorable à une réduction de la diffusion d'eau et en outre accroît la durée de vie des fours. La Fig. 16 met en évidence l'accroissement de taille ainsi obtenu.

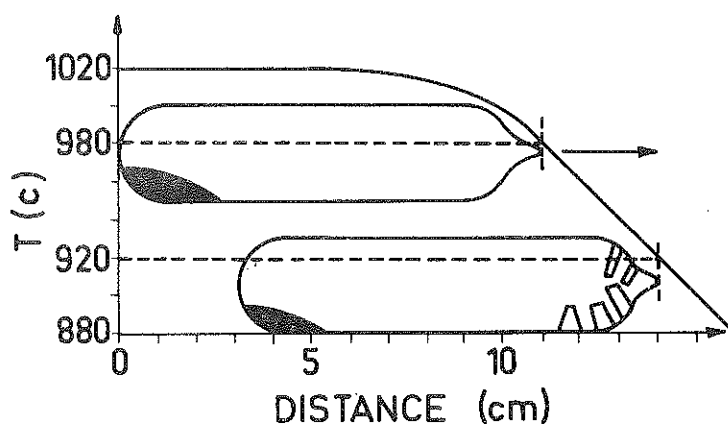


Fig. 15 : Conditions expérimentales pour le transport - tirage.

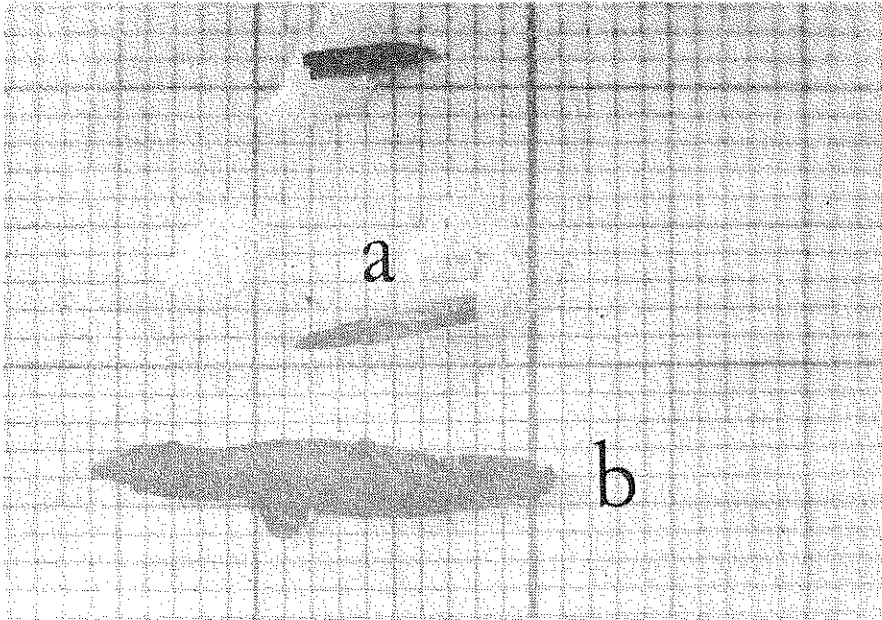


Fig. 16 : (a) Cristaux obtenus sans tirage,
(b) Cristal obtenu après transport tirage.

II.1.7 CONCLUSION

Le transport en phase vapeur pour les cristaux de Ti_4O_7 est maintenant un procédé bien établi qui permet, avec une bonne reproductibilité, la croissance de cristaux de longueur de l'ordre du centimètre.

Pour obtenir des cristaux de $(Ti_{1-x}V_x)_4O_7$ d'une bonne qualité cristalline et de taille convenable, il convient de respecter les conditions suivantes :

- le gros diamètre des ampoules, qui a pour but de favoriser la convection thermique par rapport à la diffusion,
- une pression de l'ordre de 10^{-4} mm Hg est favorable au moment de sceller l'ampoule. L'étape de "transport inverse" est à éviter pour obtenir des cristaux monophasés,
- la méthode transport - tirage est utilisée pour obtenir des cristaux de

longueur de l'ordre du centimètre,

- la difficulté de cette technique réside dans la détermination du profil du four. Ceci nécessite de nombreux essais.

II.2 APPAREILLAGES

II.2.1 DIFFRACTION DES RAYONS X

Pour l'identification des poudres et des cristaux purs de Ti_4O_7 , nous avons utilisé la méthode des poudres selon le montage de Seeman Bohlin à température ambiante. Nous disposons d'une chambre à focalisation commerciale comprenant un monochromateur à cristal courbé, utilisant la longueur d'onde du fer $\lambda_{FeK\alpha_1} = 1.936 \text{ \AA}$.

II.2.2 MESURES DE SUSCEPTIBILITE MAGNETIQUE

Les mesures de susceptibilité magnétique d'une vingtaine de cristaux de $(Ti_{1-x}V_x)_4O_7$, où x est très faible ($0 \leq x \leq 0.0162$), ont été effectuées entre 4 K et la température ambiante à l'aide d'un magnétomètre à échantillon vibrant du type Foner ⁽⁸²⁻⁸⁴⁾ construit au laboratoire par B. Waksman et J.C. Bruyère.

Dans cet appareil, l'échantillon est fixé à l'extrémité d'une canne solidaire d'une membrane de haut-parleur et vibre perpendiculairement au champ magnétique créé par un électro-aimant. La fréquence de vibration est de ≈ 70 Hz. Le flux induit par la vibration de l'échantillon est détecté par deux paires de bobines placées sur les pôles de l'électro-aimant. Le signal est ensuite amplifié par un amplificateur à détection synchrone (P.A.R. type HR8 avec un préamplificateur de type C).

Ce magnétomètre est équipé d'un cryostat qui permet d'effectuer des mesures entre 2 K et 300 K. En remplaçant le cryostat par un four thermorégulé, on peut en outre effectuer des mesures entre 300 K et 700 K. Dans le premier cas, la température est mesurée avec une diode

As-Ga placée au voisinage de l'échantillon. Dans le second cas, un thermocouple Pt-Rh est employé. Le cryostat et le four sont équipés d'un système de régulation de température.

Un mécanisme supplémentaire permet de déterminer l'anisotropie de la susceptibilité en faisant tourner l'échantillon autour d'un axe vertical d'un angle compris entre 0° et 360° .

Nous enregistrons l'intensité du signal proportionnel à l'aimantation de l'échantillon en fonction de la tension aux bornes de la diode As-Ga à l'aide d'un enregistreur X-Y.

La sensibilité de l'appareil est de 1.8×10^{-4} u.e.m.

II.2.3 MESURES DES ENTHALPIES ET TEMPERATURES DE TRANSITION

La chaleur spécifique ainsi que les enthalpies, entropies et températures de transition des transitions semiconducteur - semiconducteur et semiconducteur - métal ont été mesurées à l'aide d'un calorimètre différentiel à balayage, commercial, Perkin-Elmer DSC 2.

Le principe de la mesure consiste à imposer à l'échantillon la même température que celle d'un échantillon de référence. Pour les mesures des enthalpies de transitions et des températures de transition, on a utilisé un porte-échantillon vide à la place de la référence.

Quand une transition telle que la fusion, l'ébullition, la deshydratation ou la cristallisation a lieu dans un échantillon, une réaction endothermique ou exothermique se produit. On enregistre, en fonction de la température, le changement de puissance nécessaire pour maintenir le porte-échantillon à la même température que la référence durant la transition. On obtient ainsi un pic.

- L'enthalpie de la transition est proportionnelle à l'aire du pic ; elle est mesurée par comparaison avec l'enthalpie de fusion de l'indium ($\Delta H = 6.8 \text{ cal/g}$).

- La température est étalonnée avec la température de transition (186.1 K) du cyclohexane (Forme I \rightarrow Forme II). La température de transition a été déterminée comme indiqué sur la figure.

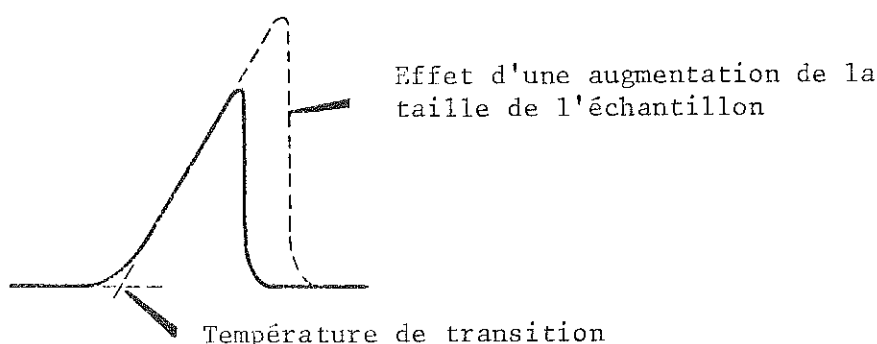


Fig. 17 : Détermination de la température de transition.

Cette température ne dépend pas de la dimension de l'échantillon.

L'appareil a une très grande sensibilité (0.1 mcal/s avec un balayage maximum de 0.31 deg/min) et il est particulièrement précieux pour l'étude des transitions isolant - métal où l'enthalpie est relativement faible et la masse de cristaux quelquefois très petite (de l'ordre de quelques milligrammes).

II.2.4 SPECTROMETRE R.P.E.

La Résonance Paramagnétique Electronique consiste en l'observation de l'absorption sélective d'une onde électromagnétique généralement dans la gamme des hyperfréquences par un corps soumis à un champ magnétique statique.

De la position des raies d'absorption, de leur largeur, de leur forme, on peut déduire de nombreux renseignements sur la structure électronique et l'entourage de l'ion paramagnétique étudié.

Les spectres R.P.E. ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre commercial Thomson-CSF TH.N 251 fonctionnant en bande X (9 à 9.6 GHz). Le signal hyper-fréquence est détecté par une diode Schottky et amplifié ensuite par un amplificateur à détection synchrone. La limitation de la bande passante permet d'augmenter le rapport signal/bruit. La fréquence de modulation du signal est de 4.2 KHz. L'amplitude de la modulation doit être inférieure à la largeur de la raie de résonance. Le champ magnétique est produit par un électro-aimant dont l'homogénéité est meilleure que 30 mG dans un volume de 1 cm^3 et stabilisé par l'intermédiaire d'une sonde de Hall. Les pôles ont un diamètre de 250 mm, assurant un champ magnétique de 10 KG dans un entrefer de 81 mm. Nous disposons d'une cavité rectangulaire et d'une circulaire. L'amplitude de modulation est de 0.002 à 15 Gauss avec la cavité circulaire et 0.003 à 30 Gauss avec la cavité rectangulaire. Dans ce spectromètre, la puissance disponible sur la cavité est comprise entre 0.005 mW et 200 mW.

Le signal enregistré en fonction du champ statique est proportionnel à la dérivée de la puissance absorbée.

Le spectromètre est équipé de deux dispositifs qui permettent des mesures à basse température.

1. Un vase Dewar permet de faire des mesures à la température de l'azote liquide, il est muni d'une queue de faible diamètre pouvant pénétrer à l'intérieur de la cavité rectangulaire du spectromètre. Dans ce dispositif, l'échantillon plonge dans l'azote liquide ; il est collé sur une lame de quartz très pur (qualité "suprasil") et amené dans la queue du

Dewar à l'aide d'une tige en cuivre. L'échantillon peut tourner de 360° autour d'un axe vertical, permettant ainsi de déterminer l'anisotropie du champ de résonance dans un plan perpendiculaire à l'axe de rotation. On peut détecter avec ce dispositif un signal de résonance correspondant à 5×10^{10} spins pour une raie de 1 G de largeur.

2. Un cryostat commercial à hélium liquide conçu initialement pour des mesures à la température fixe de 4.2 K ; il a été modifié au laboratoire par R. Buder pour permettre un fonctionnement à température variable.

La queue à trois parois du cryostat est en quartz ; son faible diamètre lui permet de pénétrer à l'intérieur de la cavité cylindrique du spectromètre, qui est à température ambiante. L'échantillon est collé sur une tige semi-cylindrique en cuivre de faible diamètre et tenu par une canne en plexiglass. La mesure de température est faite au moyen d'une diode As-Ga placée à quelques millimètres au-dessus de l'échantillon.

La sensibilité avec ce dispositif est plus faible qu'avec le vase Dewar. L'obtention d'un signal de résonance nécessite au moins 10^{11} spins pour une raie de 1 G de largeur.

CHAPITRE III

RESULTATS EXPERIMENTAUX

III.1 INTRODUCTION ET RESULTATS ANTERIEURS

Dans ce chapitre, nous allons exposer les résultats obtenus sur des cristaux de $(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)_4\text{O}_7$ pour $0 \leq x < 1.7 \%$.

Nous décrirons nos résultats de mesures de susceptibilité magnétique et nous les comparerons aux résultats antérieurs obtenus sur des solutions solides en poudre ⁽¹¹⁾.

Nous exposerons aussi les résultats de mesures calorimétriques. Un diagramme de phases sera proposé. Les mesures des enthalpies et des entropies seront aussi comparées avec celles obtenues antérieurement ⁽¹¹⁾.

Nous exposerons enfin quelques résultats de mesures de résonance paramagnétique électronique sur nos cristaux et nous les comparerons avec ceux obtenus sur Ti_4O_7 pur par S. Lakkis ⁽¹¹⁾ et sur des cristaux de $(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)_4\text{O}_7$ par M. Gourmala ⁽⁸⁵⁾.

Nous rappellerons tout d'abord les études antérieures faites sur le cristal $(\text{Ti}_{0.994}\text{V}_{0.006})_4\text{O}_7$, ensuite sur des solutions solides en poudre $(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)_4\text{O}_7$. Nous appellerons T_1 et T_2 les températures des transitions basse et haute température .

III.1.1 RESULTATS ANTERIEURS OBTENUS SUR LE CRISTAL $(\text{Ti}_{0.994}\text{V}_{0.006})_4\text{O}_7$

Conductivité électrique

Les conductivités électriques des cristaux de Ti_4O_7 et de $(\text{Ti}_{0.994}\text{V}_{0.006})_4\text{O}_7$ ⁽¹⁶⁾ sont comparées sur la Fig. 18.

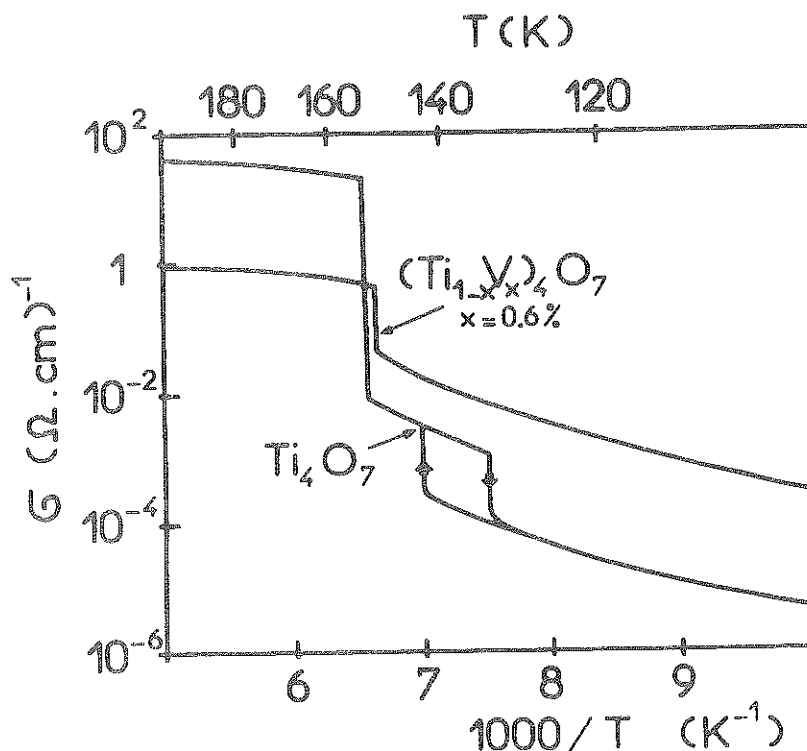


Fig. 18 : Conductivité électrique de Ti_4O_7 et $(\text{Ti}_{0.994}\text{V}_{0.006})_4\text{O}_7$ en fonction de l'inverse de la température (Schlenker et al (16)).

La conductivité électrique de $(\text{Ti}_{0.994}\text{V}_{0.006})_4\text{O}_7$ présente une seule transition à 147 K sans aucune hystérésis. Au-dessous de cette température, le comportement du cristal est celui d'un semi-conducteur. Dans cette phase semiconductrice, la conductivité est supérieure à celle du matériau pur.

Au-dessus de la transition, la conductibilité est plus faible que celle du matériau pur.

Ce résultat montre que l'une des transitions électriques du matériau pur a disparu ; l'absence d'hystérésis thermique et la température de transition, qui est proche de la valeur de T_2 de Ti_4O_7 pur, indiquent que c'est la transition haute température qui subsiste.

Analyse thermique.

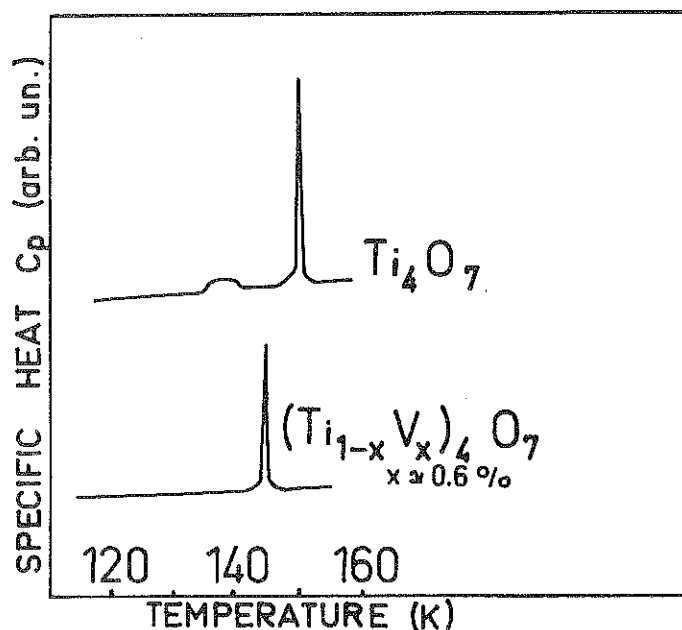


Fig. 19 : Comparaison par analyse thermique d'un cristal pur et un cristal $(Ti_{0.994}V_{0.006})_4O_7$ (Schlenker et al (16)).

On remarque l'absence de la transition basse température pour le cristal dopé dans la gamme de températures explorée ($T > 115$ K) et le déplacement de 5 K de la transition haute température (16). L'enthalpie de la transition du cristal dopé est très proche de celle de la transition haute température du matériau pur. Il semble que T_1 ait disparu et que T_2 subsiste.

Etude de la structure cristalline

L'étude en fonction de la température des paramètres de réseau de $(Ti_{0.994}V_{0.006})_4O_7$ et du volume de la maille triclinique a mis en évidence des variations brusques (86) autour de T_2 (Figure 20) identiques à celles observées dans le matériau pur (Figure 2).

Marezio et al (10) ont montré que la réflexion $(\bar{1}33)$ est très sensible aux transitions. La comparaison de la variation en fonction de la

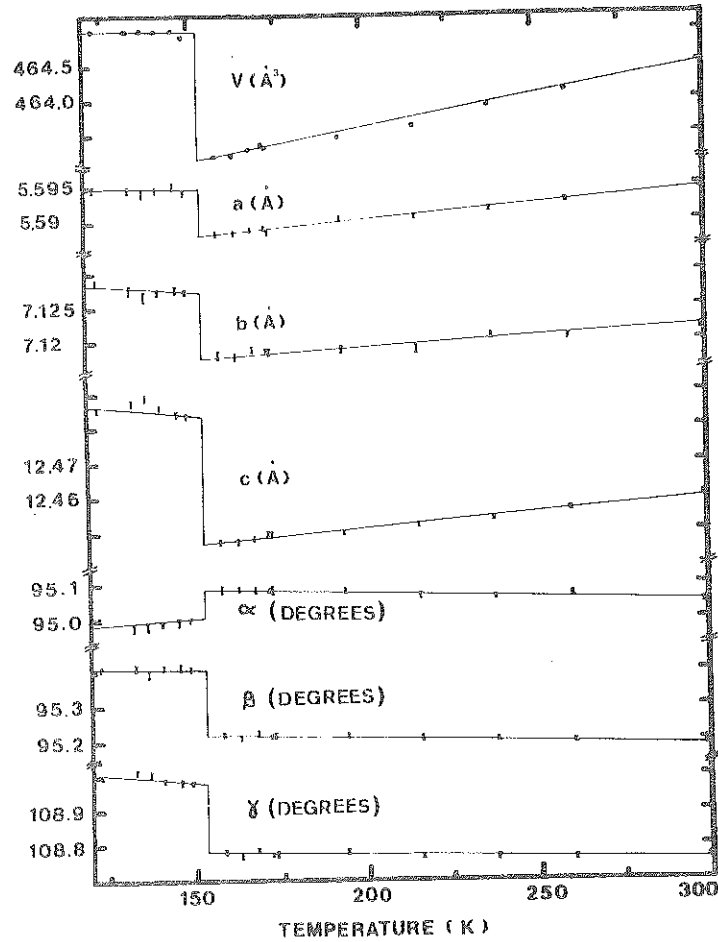


Fig. 20 : Paramètre de réseau et volume de la maille élémentaire de $(\text{Ti}_{0.994}\text{V}_{0.006})_4\text{O}_7$ en fonction de la température (Hodeau (86)).

température de l'intensité de la réflexion $(\bar{1}33)$ montre que, dans le

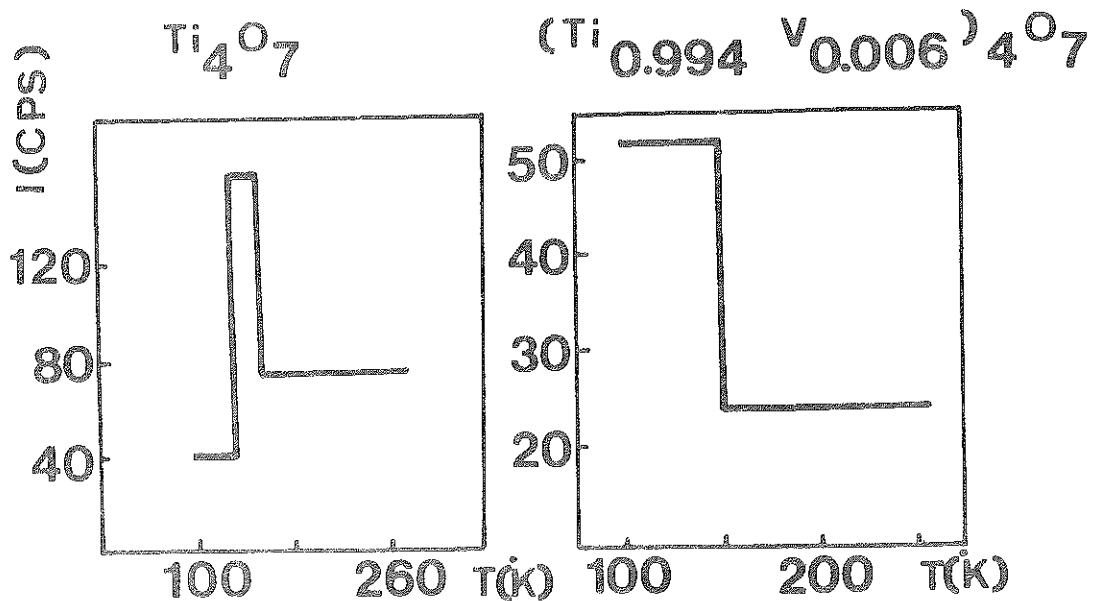


Fig. 21 : Intensité relative de la réflexion $\bar{1}33$ dans les différentes phases de Ti_4O_7 et $(\text{Ti}_{0.994}\text{V}_{0.006})_4\text{O}_7$ en fonction de la température (Schlenker et al (16)).

matériau pur (Fig. 21a), l'intensité de cette réflexion est beaucoup plus forte dans la phase intermédiaire que dans les phases basse et haute température ⁽⁸⁷⁾ ; dans le matériau dopé (Fig. 21b), l'intensité de cette réflexion est très grande dans la région basse température et décroît à 147 K ⁽¹⁶⁾.

Ce résultat montre que la transition à 147 K a lieu entre la phase désordonnée et la phase métallique du matériau pur ; donc la phase basse température ordonnée a disparu et il n'existe plus que deux phases.

III.1.2 RESULTATS ANTERIEURS OBTENUS PAR RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE SUR DES CRISTAUX $(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)_4\text{O}_7$

Les études de RPE sur des cristaux de $(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)_4\text{O}_7$ devraient permettre de déterminer la nature des centres magnétiques dans ces composés.

R. Buder et M. Gourmala ⁽⁸⁵⁾ ont étudié des cristaux pour $x = 0.002$ et $x = 0.004$. Les spectres présentent plusieurs groupes de huit raies d'absorption également espacées, centrées sur 3.3 KG environ et superposées au spectre obtenu dans Ti_4O_7 pur. Les spectres de huit raies correspondent à une structure hyperfine. Les résultats obtenus dans la direction $[011]$ de la maille pseudo-rutile sont, pour le facteur de Landé g et la constante hyperfine A ,

$$g = 1.964 \qquad A = 72.4 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

Ces valeurs correspondent à un centre $\text{V}^{4+}(3d^1)$. En effet, les valeurs obtenues pour V^{4+} sont :

- dans TiO_2 suivant la direction $[011]$ ⁽⁸⁸⁾ :

$$g = 1.956 \qquad A = 142 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

- dans VO_2 suivant la direction $[001]$ ⁽⁸⁹⁾ :

$$g = 1.86 \pm 0.05$$

R. Buder et M. Gourmala ont aussi montré que le spectre obtenu dépend beaucoup du mode de refroidissement des cristaux (Fig. 22).

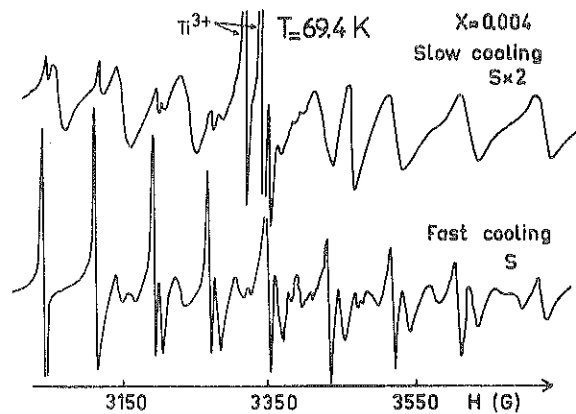


Fig. 22 : Les spectres du cristal $(\text{Ti}_{0.996}\text{V}_{0.004})_4\text{O}_7$ après un refroidissement lent et un refroidissement rapide (Gourmala (85)).

Après un refroidissement brusque ou trempe, les huit raies du vanadium sont très intenses et bien nettes, mais après un refroidissement lent, les raies du vanadium sont d'intensité beaucoup plus faibles. De plus, il apparaît au milieu du spectre un groupe de quatre raies identiques aux quatre raies de Ti_4O_7 pur.

Nous avons complété cette étude et confirmé ces résultats.

III.1.3 RESULTATS ANTERIEURS OBTENUS SUR DES POUDRES $(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)_4\text{O}_7$

Susceptibilité magnétique

Les mesures avaient été faites pour les concentrations $x \leq 5\%$. Aux basses températures, un comportement paramagnétique de Curie avait été trouvé pour toutes les valeurs de x (11). Le moment magnétique effectif est de $1.44 \mu_B$ pour $x = 0.5\%$; il décroît ensuite avec x pour atteindre la valeur de $0.9 \mu_B$ pour $x = 5\%$.

Enthalpies des transitions haute température

L'enthalpie de la transition T_2 avait été mesurée pour $0.5\% < x < 5\%$. Il avait été trouvé que l'enthalpie décroissait en

fonction de x ⁽¹¹⁾.

Les courbes d'analyse thermique sur poudres présentent un seul pic même pour Ti_4O_7 pur ⁽¹¹⁾, qui est en général large par rapport à celui observé sur des monocristaux. La transition T_1 est impossible à observer par suite de l'élargissement de la transition T_2 . Cet élargissement rend difficile l'évaluation des enthalpies et des températures de transition T_2 . Il est donc impossible d'étudier la transition T_1 sur les poudres.

La concentration en vanadium est supposée la même que dans le mélange de départ. Mais le système obtenu n'est peut-être pas parfaitement homogène et peut contenir des sous-systèmes de concentrations différentes. Il peut aussi contenir des phases chimiques différentes.

Les mesures sur des poudres sont qualitatives, il est impossible d'obtenir des résultats quantitatifs sûrs.

Ces remarques montrent l'intérêt qu'il y avait à entreprendre des études sur monocristaux.

III.2 SUSCEPTIBILITE MAGNETIQUE

III.2.1 MESURES

Les mesures de susceptibilité magnétique ont été effectuées entre 4.2 K et 300 K. Comme les cristaux sont petits et mâclés, les expériences doivent être faites avec plusieurs cristaux. Il est donc impossible de déterminer l'anisotropie.

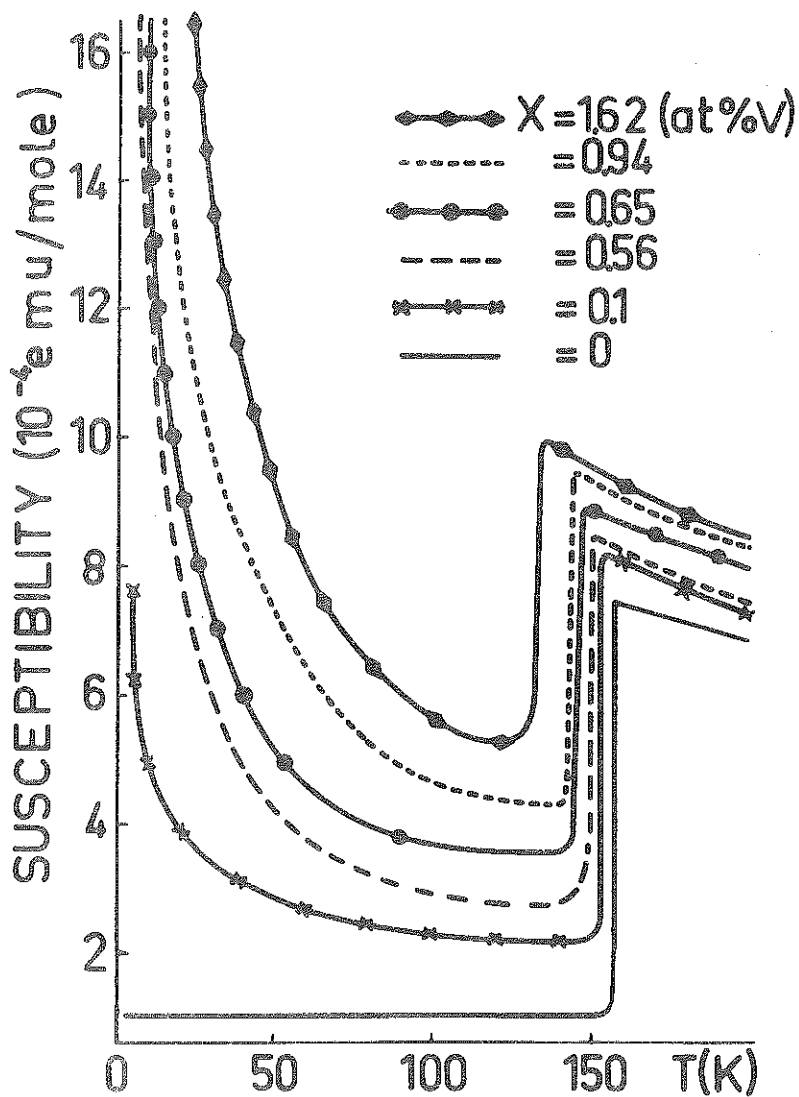


Fig. 23 : Susceptibilité magnétique des cristaux de $(Ti_{1-x}V_x)_4O_7$.

Aux basses températures, nous remarquons un comportement paramagnétique de type Curie. On observe une seule transition magnétique à la température T_2 . Aucune anomalie n'a été observée à la température T_1 où une transition électrique a lieu pour les faibles concentrations ($x < 0.5 \%$) en V (Fig. 23).

On constate que dans la phase haute température, la susceptibilité augmente avec x et qu'elle diminue légèrement avec la température. On remarque un déplacement de T_2 avec x vers les basses températures (Fig. 24).

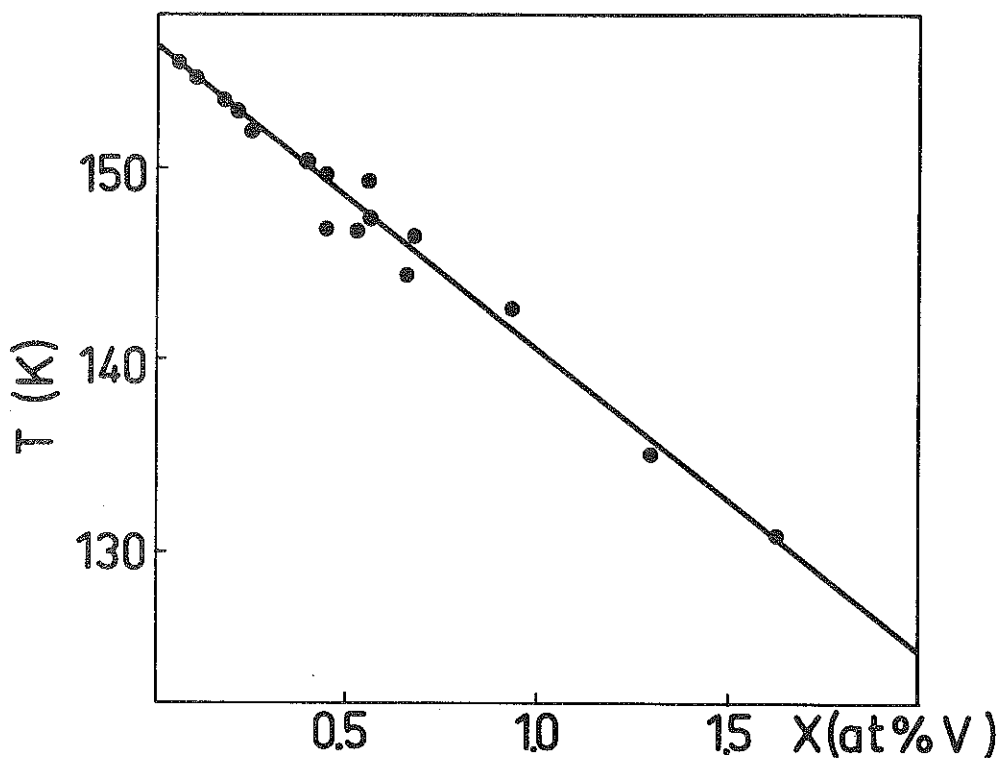


Fig. 24 : Température de la transition haute température des cristaux de $(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)_4\text{O}_7$ en fonction de x .

Pour une concentration de 1.6 % de V, T_2 a diminué d'environ 25 K.

On observe aussi que l'augmentation de la susceptibilité à la transition $\Delta\chi = \chi_M(T_2) - \chi_{sc}(T_2)$ décroît avec x (Fig. 25).

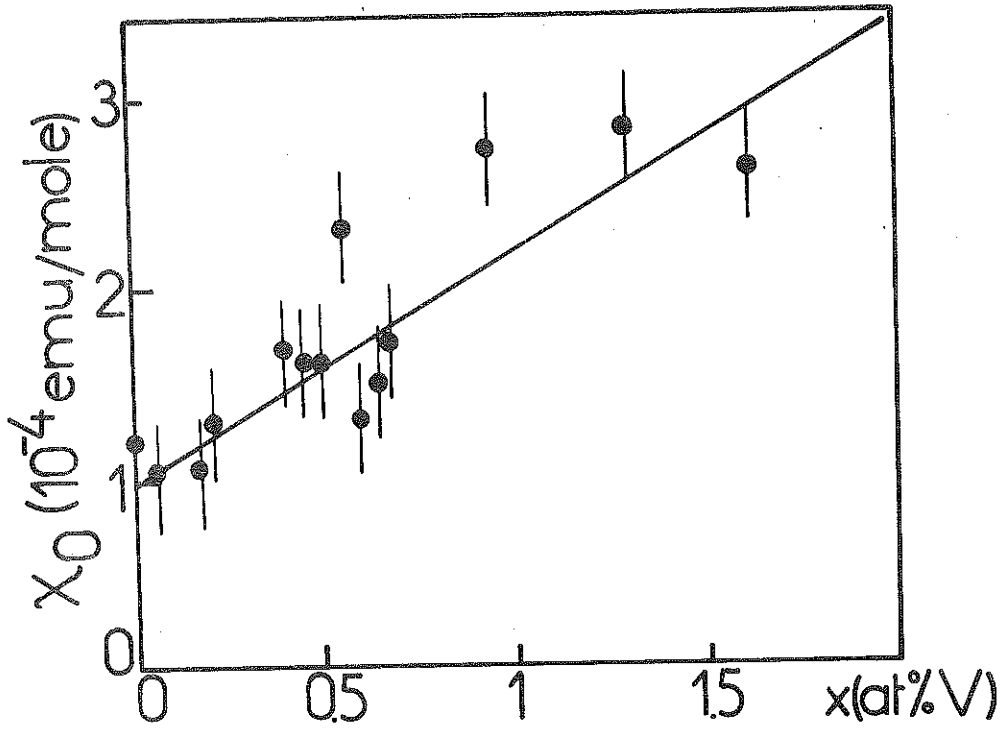


Fig. 26 : Variation de χ_0 en fonction de x pour $(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)_4\text{O}_7$.

Les droites $\frac{1}{\chi - \chi_0}$ sont représentées sur la figure 27.

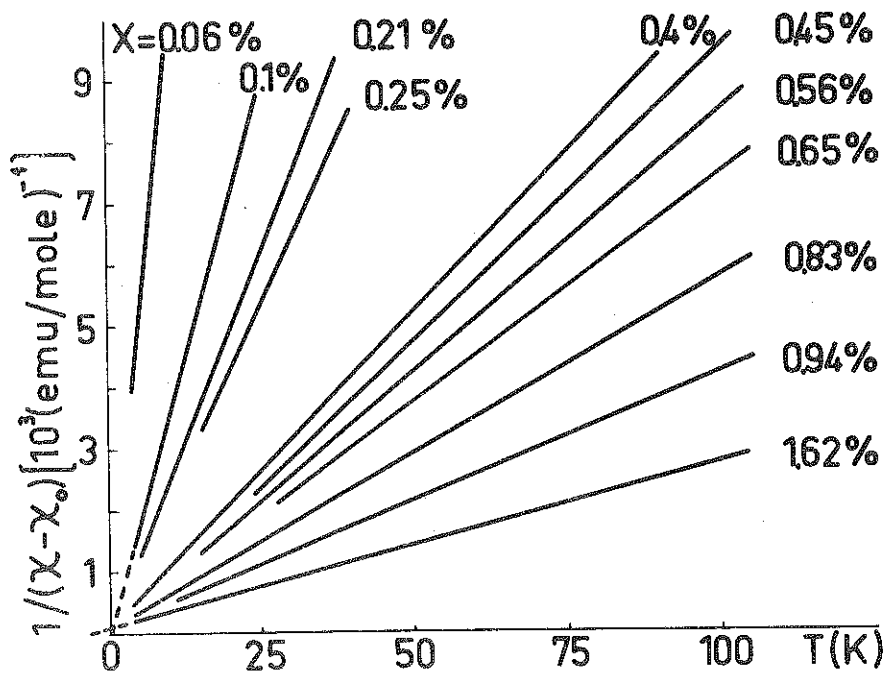


Fig. 27 : Inverse de la susceptibilité magnétique corrigée $\chi - \chi_0$ des composés $(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)_4\text{O}_7$ en fonction de T .

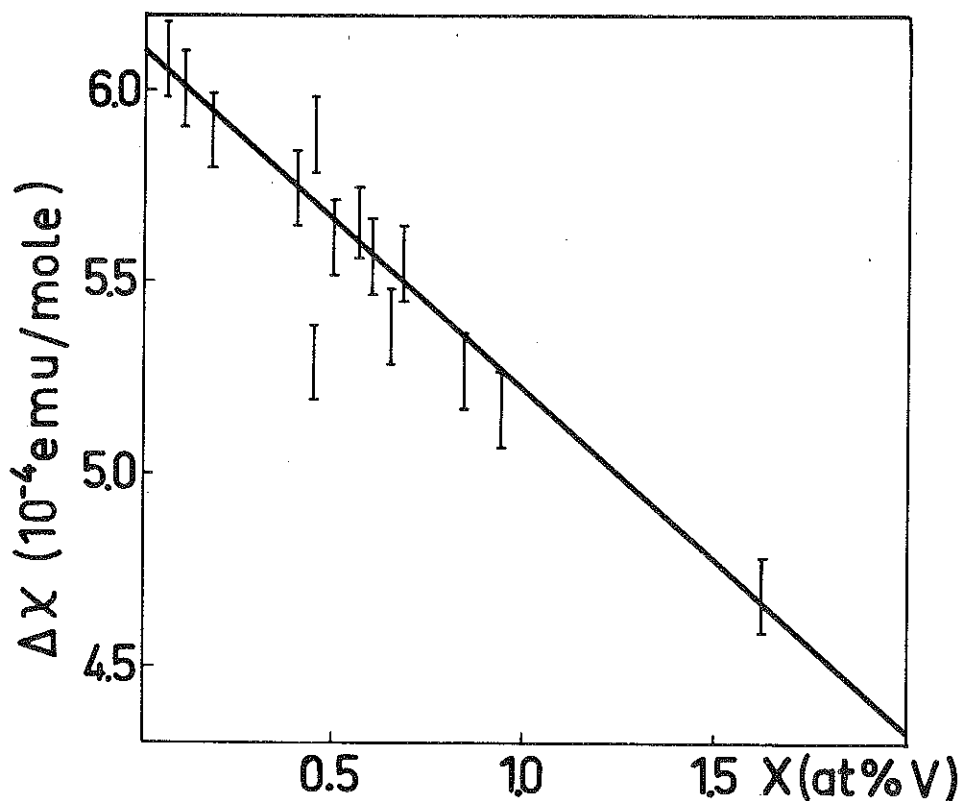


Fig. 25 : Variation des sauts ΔX de susceptibilité en fonction de x .

Dans la phase basse température, on peut analyser la susceptibilité selon la loi de Curie-Weiss : $\chi = \chi_0 + \frac{C}{T + \theta}$ où χ_0 est la partie indépendante de la température de la susceptibilité, C est la constante de Curie et θ est la température de Curie ; θ est faible et semble augmenter avec la concentration x . $\theta = 0 \pm 1$ K pour $x = 0.05$ % et atteint 3 ± 1 K pour $x = 1.6$ %. On détermine χ_0 par approximations successives de façon à obtenir pour la courbe $\frac{1}{\chi - \chi_0}$ en fonction de la température, une droite dans l'intervalle de températures le plus large possible. On remarque (Fig. 26) que χ_0 augmente avec x d'un facteur ≈ 3 pour x compris entre 0 et 1.6 %.

Dans un modèle de moments localisés sur les atomes de V, la constante de Curie molaire vaut :

$$C = 4 N_A \cdot x \cdot p^2 \cdot \mu_B^2 / 3k_B$$

où N_A est le nombre d'Avogadro, p est le nombre effectif de magnétons de Bohr par atome de V, k_B est la constante de Boltzmann, μ_B est le magnéton de Bohr. Les valeurs de p ainsi obtenues en fonction de x sont représentées sur la Figure 28.

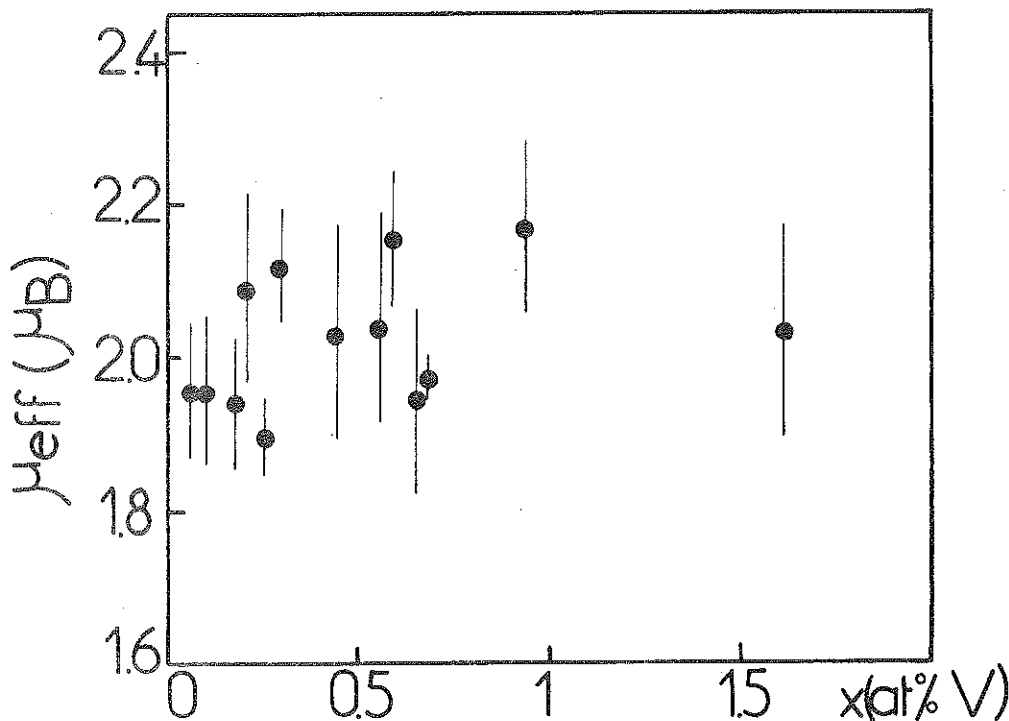


Fig. 28 : Variation du moment effectif de $(Ti_{1-x}V_x)O_7$ avec la concentration x .

On remarque que le moment effectif par atome de vanadium semble relativement constant, compte-tenu de l'incertitude de détermination : $\mu_{eff} = 2 \pm 0.1 \mu_B$.

III.2.2 COMPARAISON AVEC LES RESULTATS ANTERIEURS OBTENUS SUR POUDRES

La susceptibilité de nos cristaux est en accord qualitativement avec celle obtenue par S. Lakkis ⁽¹¹⁾ sur poudres. S. Lakkis a observé la loi de Curie à basse température et un déplacement de T_2 vers les basses

températures.

Il a observé un comportement paramagnétique de Curie même pour $x = 0$ aux basses températures ; ceci est vraisemblablement dû à la présence d'impuretés ou de défauts de stoechiométrie dans la poudre.

Au-dessous et au-dessus de la transition, les cristaux ont des susceptibilités plus fortes que celles obtenues sur poudres ⁽¹¹⁾. S. Lakkis ⁽¹¹⁾ a obtenu des moments effectifs de $1.44 \mu_B$ pour 0.5 % de vanadium qui décroissent ensuite avec x et atteignent la valeur de $0.9 \mu_B$ pour la concentration 5 %. Nous obtenons pour les faibles concentrations des moments effectifs plus forts. Ces désaccords sont peut-être dûs au fait que la concentration de vanadium dans les poudres n'est pas correcte. La concentration dans la poudre est supposée être celle du mélange de départ. Il est possible aussi qu'il y ait plusieurs phases d'oxyde de vanadium dans les poudres (V_2O_3 , V_2O_5 , V_4O_7 , ...).

S. Lakkis avait calculé la constante de Curie C pour différentes concentrations de V à partir des droites $1/(\chi - \chi_0)$, en supposant dans une première approximation χ_0 indépendant de x et égal à la valeur de Ti_4O_7 pur. Nous avons montré que cette approximation est grossière et que χ_0 augmente en réalité avec la concentration en V (Fig. 26).

III.2.3 DISCUSSIONS

A. Phase Basse Température

1. Loi de Curie-Weiss

L'introduction de vanadium dans Ti_4O_7 se traduit par une loi de Curie-Weiss dans la phase basse température. Si l'on suppose que les Ti restent non magnétiques et que chaque atome de vanadium porte un moment effectif, on peut calculer un moment effectif de $2\mu_B$ par atome de vanadium,

pour toutes les valeurs de x .

Compte-tenu des deux états de valence possibles du vanadium V^{3+} et V^{4+} , nous allons calculer la contribution de chaque état de valence à la loi de Curie en sachant que le moment magnétique effectif mesuré est $2 \mu_B$ par atome de V.

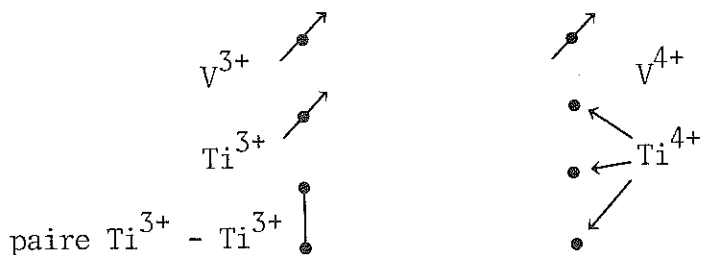
On peut considérer que les atomes de vanadium se trouvent avec des probabilités identiques sur les chaînes de Ti^{3+} et Ti^{4+} . Il est vraisemblable que les chaînes Ti^{4+} ($3d^0$) contiennent les atomes V^{4+} ($3d^1$) et les chaînes Ti^{3+} contiennent les atomes V^{3+} ($3d^2$). On peut construire trois types de modèles possibles :

a) On peut d'abord supposer que le moment effectif est dû à la superposition de V^{4+} ($3d^1$) et V^{3+} ($3d^2$) en concentration inégale. Puisque $p_{\text{eff}} = 1.73$ pour $s = 1/2$ et 2.82 pour $s = 1$, on a alors :

$$p_{\text{eff}}^2 = (1.73)^2 a + (2.82)^2 b \approx 4$$

où a est la concentration des V^{4+} et b celle des V^{3+} . On obtient $a \approx 0.8$ et $b \approx 0.2$. Donc dans ce modèle, 80 % du vanadium environ entrerait sous forme d'ions V^{4+} ($s = 1/2$) et 20 % entrerait sous forme d'ions V^{3+} ($s = 1$). Ce modèle ne tient pas compte de la présence des ions Ti^{3+} .

b) Dans cette hypothèse, il existerait des centres magnétiques V^{4+} sur les chaînes des Ti^{4+} et deux types de centres sur les chaînes de Ti^{3+} : V^{3+} ($s = 1$) et Ti^{3+} ($s = 1/2$).



Le moment effectif dans ce cas serait :

$$\begin{aligned} p_{\text{eff}} \mu_B &= \left[\frac{1}{2} \{ (1.73)^2 + (1.73)^2 + (2.82)^2 \} \right]^{1/2} \mu_B \\ &= 2.64 \mu_B \end{aligned}$$

Cette valeur calculée est supérieure à la valeur expérimentale.

c) Dans le troisième type de modèle, nous considérons que les chaînes Ti^{4+} contiennent des ions V^{4+} et les chaînes Ti^{3+} contiennent des paires $V^{3+} - Ti^{3+}$. Soit p le moment effectif de la paire, dans cette situation, le moment effectif résultant par atome de V est :

$$2p_{\text{eff}}^2 = (1.73)^2 + p^2 \approx 8$$

On obtient : $p = 2.24 \mu_B$.

On aurait alors un moment effectif de $2.24 \mu_B$ pour la paire $Ti^{3+} - V^{3+}$.

Ce dernier modèle nous semble plus probable. Nous retiendrons donc le système où des paires $Ti^{3+} - V^{3+}$ sont formées. Le moment effectif de la paire est $p \approx 2.24 \mu_B$, cette valeur est située entre celle correspondant à un spin $1/2$ et celle correspondant à un spin 1 .

2. La susceptibilité indépendante de la température χ_0

augmente avec la concentration x . Il y a deux origines possibles à cette augmentation.

a) La susceptibilité indépendante de la température χ_0 est due au paramagnétisme orbital de Van Vleck. Sa valeur est donnée en première approximation par la formule :

$$\chi_0 \approx N_A \mu_B^2 / 2J$$

où N_A est le nombre d'Avogadro, μ_B est le magnéton de Bohr et $2J$ est l'énergie qui sépare l'état singulet non magnétique $S = 0$ de l'état triplet $S = 1$ de la paire $Ti^{3+} - Ti^{3+}$ qui est ≈ 0.3 eV pour Ti_4O_7 pur. Une augmentation de χ_0 correspond donc à une diminution de $2J$, c'est-à-dire à une déstabilisation des paires.

b) La susceptibilité indépendante de la température χ_0 peut augmenter aussi à cause de l'apparition d'un paramagnétisme de Pauli, même dans la phase basse température. Mais ce mécanisme est peu probable puisque

les cristaux gardent un comportement semi-conducteur dans cette phase.

On peut donc considérer que la susceptibilité de Van Vleck augmente avec la concentration x .

B. Phase Haute Température

La susceptibilité χ_M juste après la transition T_2 augmente avec x . Cette augmentation peut avoir deux origines.

a) Dans l'hypothèse de l'absence des moments localisés dans la phase haute température, le paramagnétisme de la phase métallique serait dû seulement au paramagnétisme de Pauli. Dans ce cas, le paramagnétisme de Pauli augmenterait avec x .

b) Le paramagnétisme de la phase haute température peut aussi être dû en partie à une contribution de Curie de moments locaux, c'est-à-dire

$$\chi_M = \chi_p + \chi_{\text{mom. locaux}}$$

On peut supposer en première et grossière approximation que la constante de Curie est la même dans les phases semiconductrices et métalliques. On peut alors calculer la contribution du terme de Curie à la température T_2 de la transition, $C(x)/T_2(x)$, où $C(x)$ et $T_2(x)$ sont respectivement la constante de Curie et la température de transition pour la concentration x . La contribution de Pauli ainsi obtenue juste après la transition est représentée en fonction de x sur la figure 29 ; elle est constante dans la limite des erreurs expérimentales.

Il semblerait donc que l'augmentation de la susceptibilité soit due à des moments locaux dans cette phase ; la susceptibilité de Pauli serait alors indépendante de x .

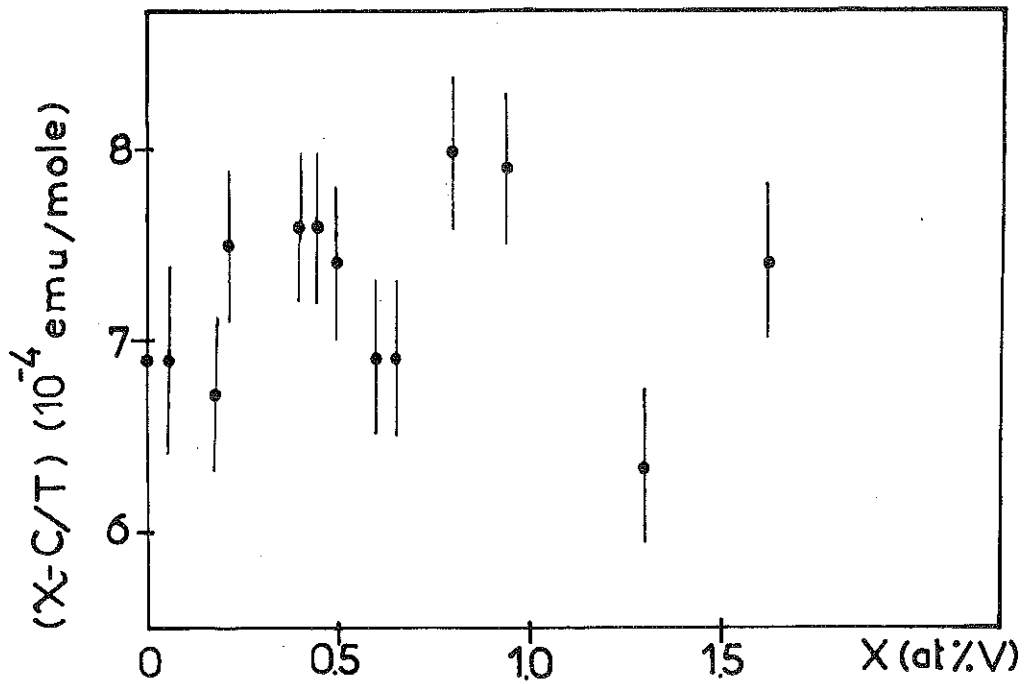


Fig. 29 : Susceptibilité $\chi_M - C/T$ de $(Ti_{1-x}V_x)_4O_7$, pour $T \geq T_2$ en fonction de x .

On remarque aussi que la décroissance de la variation $\Delta\chi$ de la susceptibilité à la transition avec x est du même ordre que l'augmentation de χ_0 .

III.3 MESURES CALORIMETRIQUES

III.3.1 MESURES

On a déterminé les températures de transitions T_1 et T_2 ; les enthalpies et les entropies de transition ont été mesurées à température croissante pour les deux transitions pour $T > 115$ K. En effet, le calorimètre ne nous permet pas de faire des mesures à des températures inférieures à 115 K. Le diagramme de phases ainsi obtenu est représenté sur la Figure 30.

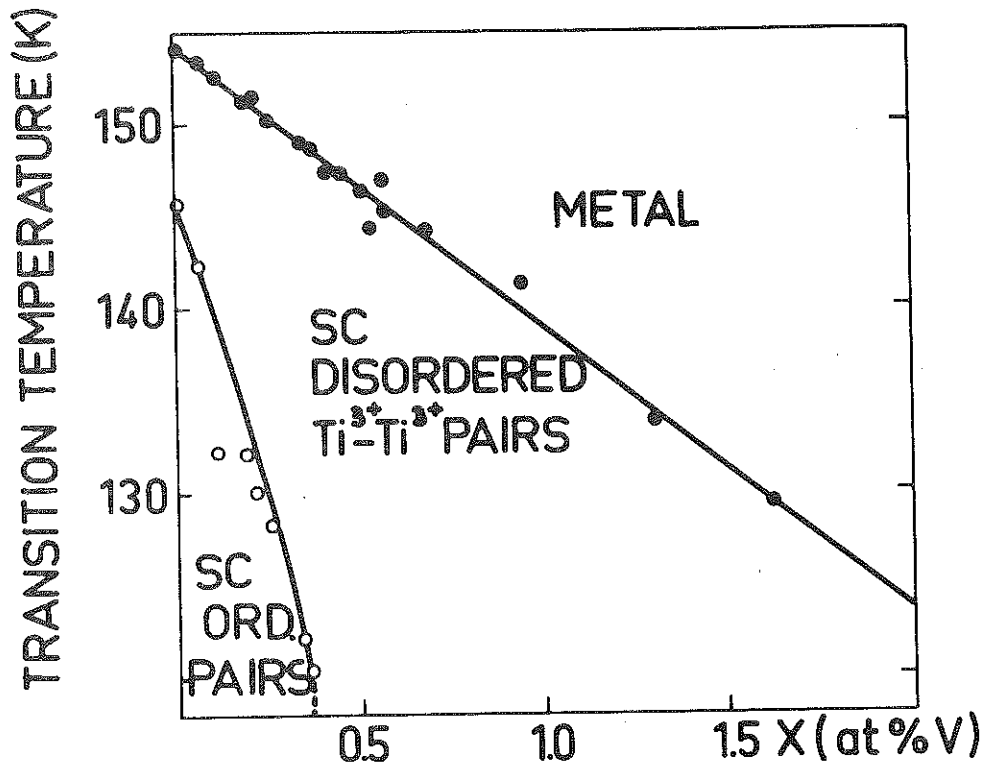


Fig. 30 : Diagramme de phases des cristaux de $(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)_4\text{O}_7$ pour $x < 1.7$ %.

Pour des concentrations de $x < 0.4$ %, on observe deux pics de chaleur spécifique semblables aux deux pics de transition d'un cristal

pur ⁽⁹⁾, ce qui indique la présence de trois phases comme dans Ti_4O_7 pur. On remarque un déplacement des températures de transitions T_1 et T_2 avec la concentration vers les basses températures par rapport au matériau pur, surtout pour la transition T_1 qui semble très sensible au dopage.

Pour les concentrations de $x > 0.4$ %, on remarque l'absence de T_1 dans la gamme de températures explorée $T > 115$ K, et le déplacement de T_2 vers les basses températures quand x augmente.

Variation de l'enthalpie et de l'entropie des transitions en fonction de la concentration x

Les enthalpies des transitions sont obtenues à partir de l'aire du pic de chaleur spécifique à la transition. Elles sont représentées en fonction de x sur la Figure 31.

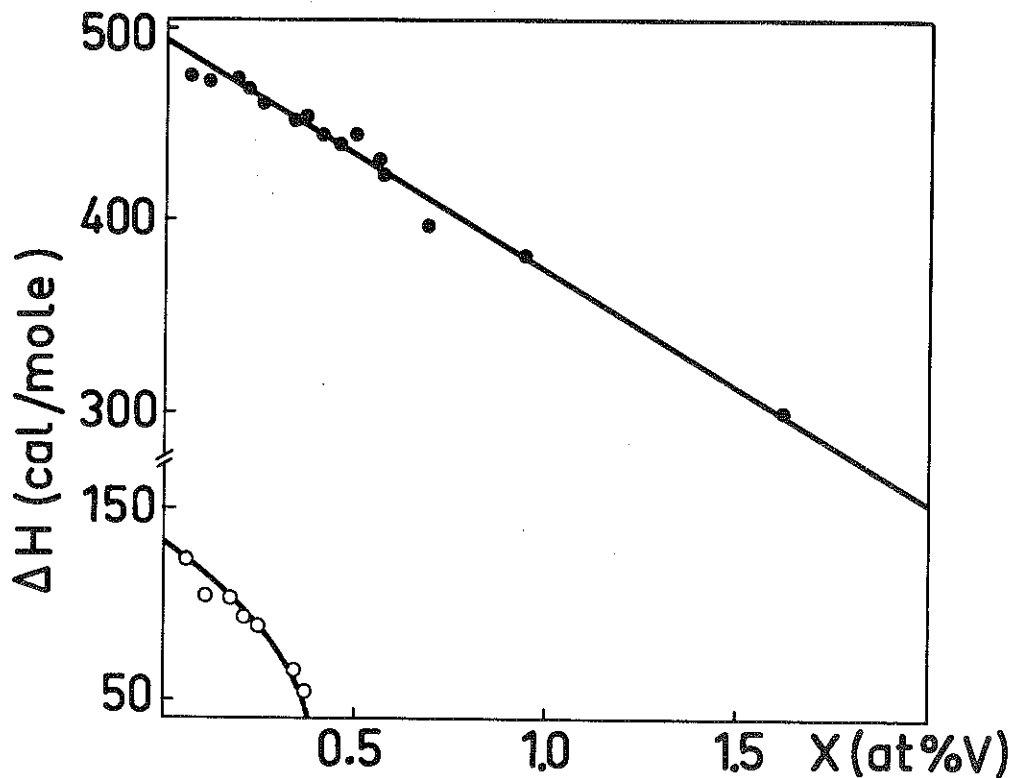


Fig. 31 : Variation de l'enthalpie des transitions avec la concentration en V. ● et ○ sont des enthalpies des transitions T_2 et T_1 respectivement.

On remarque que l'enthalpie de T_1 diminue plus vite que l'enthalpie de T_2 .

Comme les transitions semblent être du premier ordre, on peut calculer les entropies par $\Delta S = \frac{\Delta H}{T_{tr}}$. Les entropies des transitions sont représentées sur la Figure 32 en fonction de x .

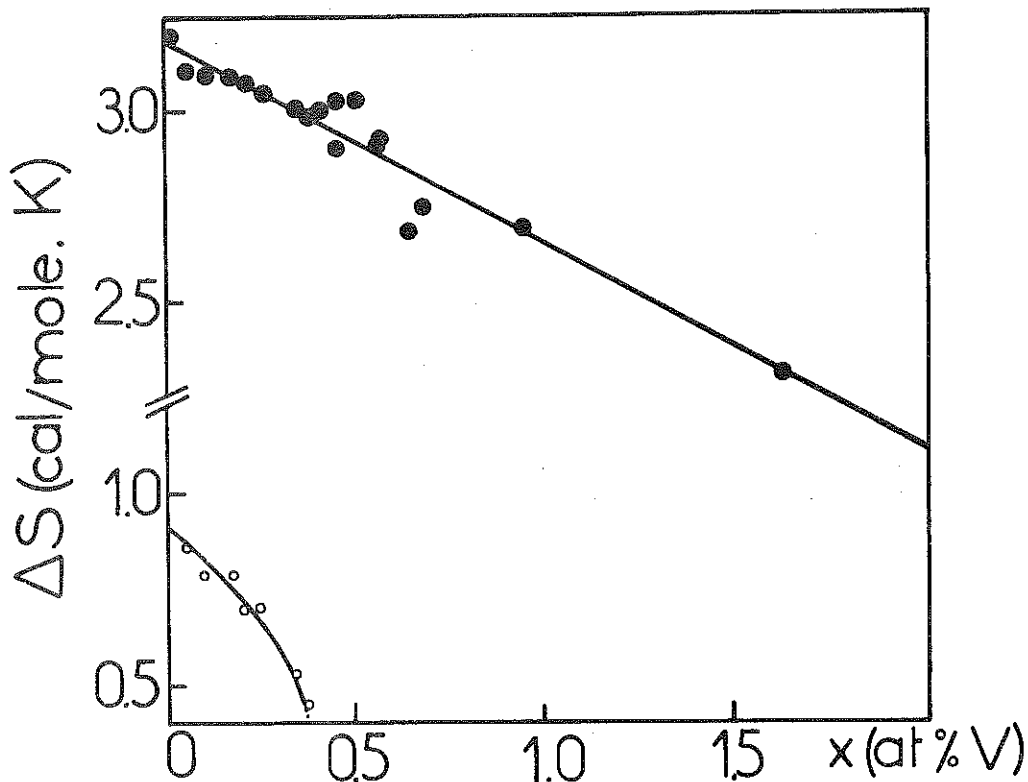


Fig. 32 : Variation de l'entropie des transitions avec la concentration en V. ● et ○ représentent les entropies des transitions T_2 et T_1 respectivement.

III.3.2 COMPARAISON AVEC LES RESULTATS ANTERIEURS OBTENUS SUR POUDRES

Les premières mesures de l'enthalpie avaient été effectuées par S. Lakkis ⁽¹¹⁾ sur des poudres de $(Ti_{1-x}V_x)_4O_7$ pour $x < 5 \%$. Les enthalpies de transition des cristaux sont plus faibles que celles des poudres.

Pour $x = 2 \%$, l'enthalpie de la transition T_2 a diminué de

seulement 50 cal/mole (10 %) dans le cas des poudres et de 40 % pour $x = 1.6$ % dans le cas des cristaux. Cette anomalie est vraisemblablement due :

1. à la présence d'impuretés ou de défauts de stoechiométrie dans la poudre,
2. à l'erreur sur la valeur de la concentration en vanadium dans les poudres,
3. à l'élargissement de la transition T_2 dans les poudres.

L'enthalpie de la transition T_2 dans les poudres pour les faibles valeurs de x est la somme des enthalpies des transitions T_1 et T_2 . Ceci justifie que les valeurs obtenues sur monocristaux soient plus faibles pour de faibles concentrations en vanadium.

III.3.3 DISCUSSION

Les températures de transitions T_1 et T_2 diminuent avec la concentration en vanadium, T_1 diminue plus vite que T_2 . Les enthalpies des transitions T_1 et T_2 diminuent de la même façon. Pour $x < 0.4$ %, on observe deux pics de transition T_1 et T_2 et les trois phases comme sur un cristal pur ⁽⁹⁾. Pour $x > 0.5$ %, on n'observe pas de transition T_1 dans la gamme de températures explorée $T > 115$ K. Par ailleurs, la conductivité électrique a été mesurée sur des cristaux $(Ti_{1-x}V_x)_4O_7$ pour $x = 0.6$ % entre 4.2 K et 300 K ; seule la transition T_2 a été observée ⁽¹⁶⁾. Donc pour $x > 0.4$ %, on a seulement deux phases : la phase haute température et la phase intermédiaire. Nos résultats montrent que T_1 décroît de 120 K à une valeur < 4.2 K quand x augmente de 0.4 % à 0.6 %.

On remarque aussi que la transition T_2 est déplacée à ≈ 130 K (de 25 K) pour $x = 1.6$ % et la phase désordonnée est stabilisée aux basses températures pour $x > 0.5$ %.

On peut calculer une distance moyenne d entre les atomes de V premiers voisins en fonction de x . Pour $x = 0.5 \%$, on trouve $d \approx 22.3 \text{ \AA}$. La distance entre les chaînes étant de 3.576 \AA , la concentration critique de $x \approx 0.5 \%$ correspond donc au cas où il y a en moyenne un atome de V toutes les sept chaînes de Ti ; cette concentration en V suffit donc à stabiliser la phase désordonnée.

D'autre part, pour $x = 87 \%$, il y a en moyenne un atome de V par chaîne ; pour $x = 10.8 \%$, il y a un atome de V pour deux chaînes et pour $x = 3.2 \%$, il y a un atome de V pour trois chaînes.

III.4 ETUDE PAR RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE

Des spectres de R.P.E. ont été enregistrés à partir de 4.2 K. On ne peut obtenir de spectre que pour $x < 0.4 \%$, dans la gamme de températures explorée.

A basse température (≈ 10 K), il y a une dizaine de raies de Ti superposées aux raies de vanadium. Lorsqu'on augmente la température, toutes les raies disparaissent à cause d'un élargissement par relaxation, sauf les raies A, B, C et D. Les raies A, C et D disparaissent à environ 40 K avant la première transition. Comme dans Ti_4O_7 pur, la raie B, nettement plus étroite, ne disparaît qu'à la première transition. Nous avons donc étudié la raie B essentiellement.

III.4.1 PHENOMENES DEPENDANT DU TEMPS

Cette étude avait été entreprise par R. Buder et M. Gourmala (85) pour $x = 0.2$ et $x = 0.4 \%$. Nous avons repris la même étude pour $x = 0.34 \%$.

Pour obtenir un spectre de V^{4+} relativement net et intense, il faut effectuer une trempe du cristal. Le cristal est fixé sur une tige, bien isolé thermiquement dans un cryostat à azote liquide. Un bon vide a été maintenu entre l'enceinte d'azote liquide et le cristal. On porte l'échantillon à une température > 150 K, puis on arrête le chauffage et l'on envoie autour du cristal de l'azote gazeux qui par contact avec l'enceinte contenant de l'azote liquide, se condense. Le cristal se trouve alors noyé brusquement dans un bain d'azote liquide ; sa température passe alors brusquement de 150 K à 77 K. On a alors réalisé la trempe ; il faut évacuer l'azote liquide entourant l'échantillon pour éviter une adsorption hyperfréquence

parasite. L'évacuation se fait assez lentement, en sublimant l'azote solidifié autour du cristal.

Après une trempe, on se fixe une certaine température. On note l'origine des temps. On enregistre le premier spectre immédiatement après $t = 0$. On enregistre des nouveaux spectres toutes les 3 mn en maintenant la température constante. On remarque alors que l'intensité des raies V^{4+} diminue alors que celle des raies du Ti^{3+} qui sont au milieu de la structure hyperfine du V^{4+} augmente en fonction du temps, jusqu'à atteindre des valeurs relativement stationnaires I_{∞} .

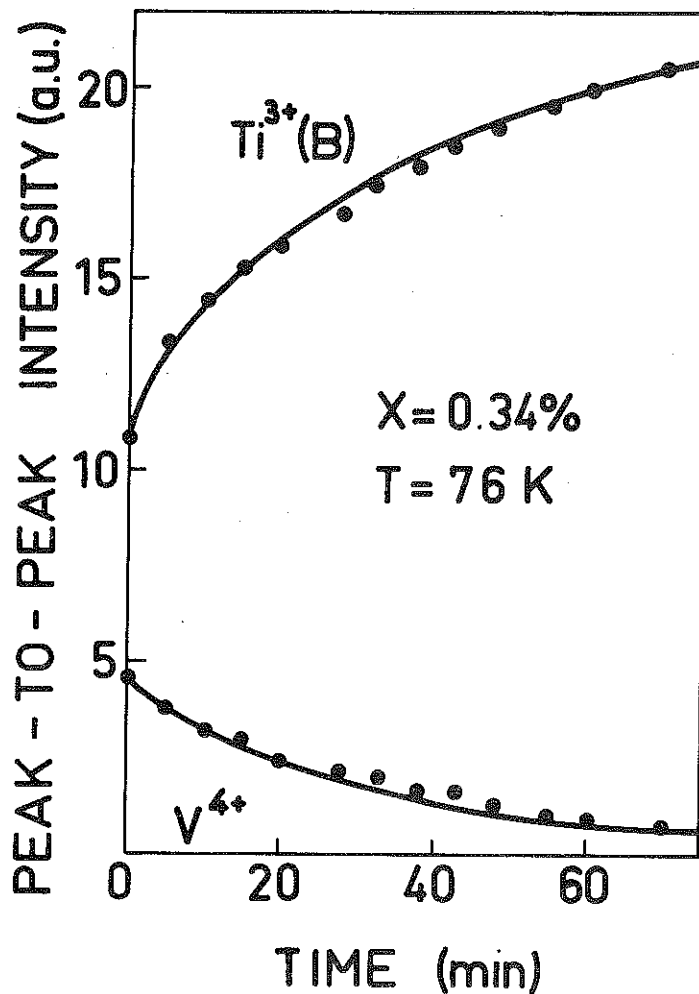


Fig. 33 : Evolution des intensités des raies V^{4+} et Ti^{3+} dans le temps.

Nous avons effectué cette étude sur le même cristal à plusieurs températures entre 70 K et 90 K. Nos résultats sont analogues à ceux obtenus par M. Gourmala ⁽⁸⁵⁾ pour $x = 0.002$.

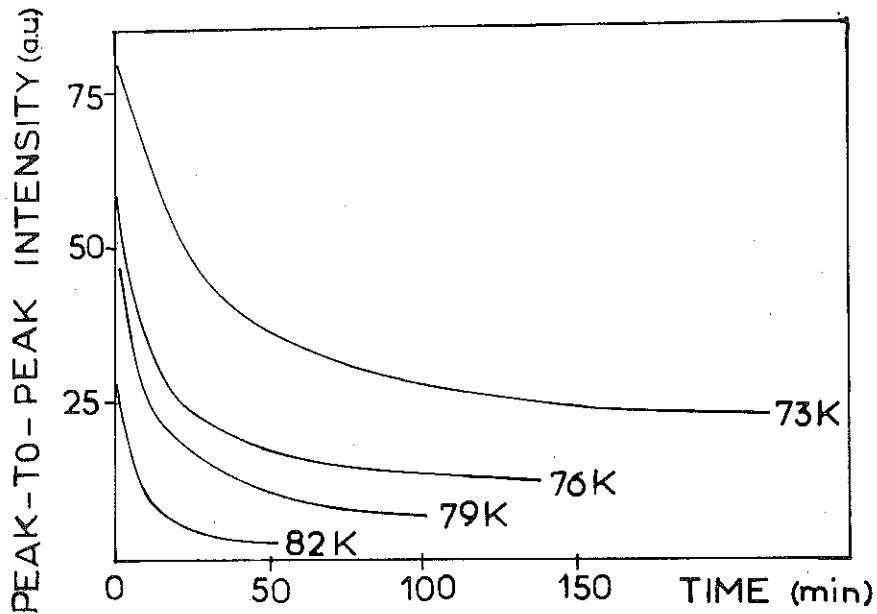


Fig. 34 : Réseau de courbes représentant la variation de l'intensité d'une raie V^{4+} en fonction du temps à différentes températures.

La variation de l'intensité en fonction du temps peut être décrite par une loi exponentielle du type

$$I - I_{\infty} = (I_0 - I_{\infty}) \exp(-t/\tau)$$

où I = intensité d'une raie

I_{∞} = intensité stationnaire

I_0 = intensité initiale

t = temps

τ = temps de relaxation du processus.

Sur la Figure 34, on voit que plus la température est élevée, plus l'intensité de la raie tend rapidement vers une valeur stationnaire. La constante de temps τ est donc une fonction décroissante de la température.

Pour différentes températures, différentes constantes de temps sont calculées.

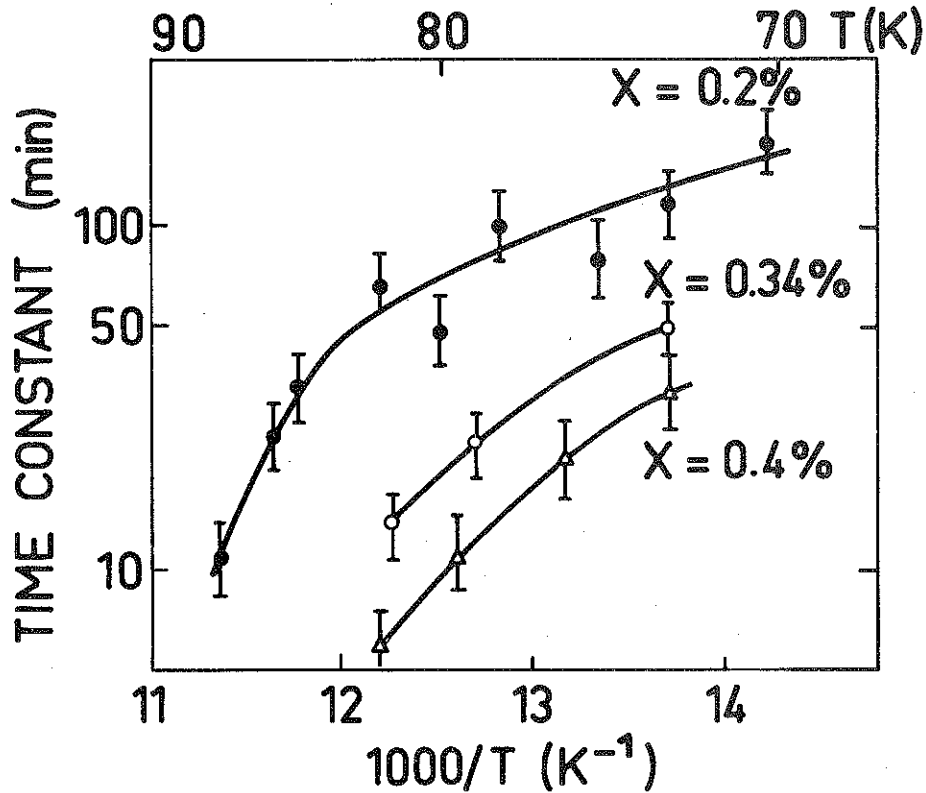


Fig. 35 : Variation de $\log \tau$ en fonction de $\frac{1000}{T}$.

On peut comparer les valeurs de τ avec la loi $\tau = \exp(W/kT)$ correspondant à un mécanisme activé thermiquement avec une barrière de potentiel W . Cette loi n'est pas bien suivie (Fig. 35).

On peut cependant estimer les énergies d'activation correspondantes (Tableau VI).

TABLEAU VI

x (%)	W (eV)
0.2	0.24 (haute température) et 0.07 (basse température)
0.34	0.12
0.4	0.11

Energie d'activation W en fonction de x.

L'énergie d'activation W semble diminuer quand x augmente.

III.4.2 DETERMINATION DE LA TEMPERATURE DE LA TRANSITION BASSE TEMPERATURE T₁

On a enregistré des spectres R.P.E. de cristaux de $(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)_4\text{O}_7$ pour différentes concentrations en vanadium et on a déterminé la température pour laquelle la raie B disparaît, correspondant à la transition T_1 . On a donc obtenu pour $x < 0.4$ % les températures de transition T_1 . Ceci est en accord avec les mesures de chaleur spécifique.

On voit clairement que la raie B dépend beaucoup de la concentration en V. Une hystérésis thermique de 8 - 10 K a été aussi observée pour toutes les concentration x. Il faut noter que le saut de conductivité et le pic de chaleur spécifique à la transition T_1 présentent aussi des hystérésis thermiques du même ordre. L'hystérésis thermique pour $x = 0.34$ % est indiquée sur l'encart de la Figure 36.

Ce résultat confirme que la disparition de la raie B est bien liée à la transition basse température.

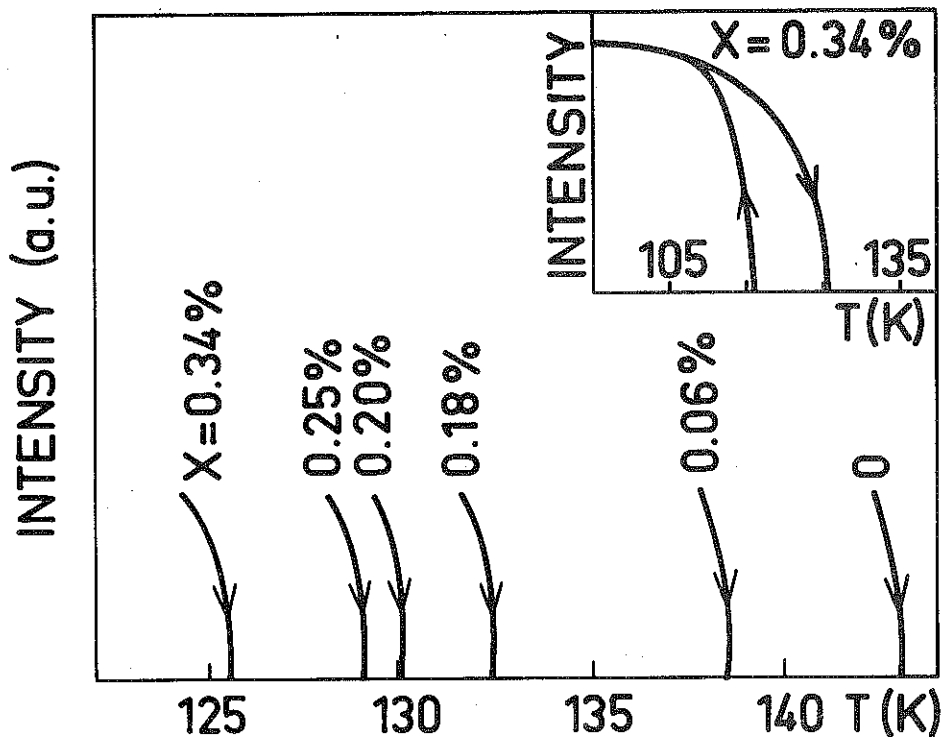


Fig. 36 : Variation de l'intensité de la raie B en fonction de la température pour différentes concentrations en vanadium.

III.4.3 VARIATION THERMIQUE DE LA LARGEUR DE LA RAIE B

La largeur 'pic-à-pic' ΔH de la raie B en fonction de la température pour $x = 0, 0.06$ et 0.34 %, a été mesurée entre 70 K et la température de disparition du signal.

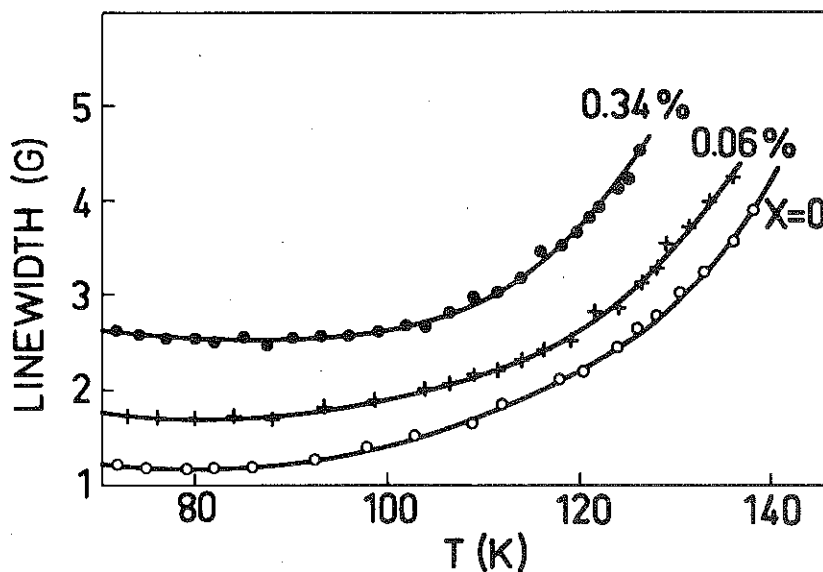


Fig. 37 : Variation de la largeur pic-à-pic de la raie B.

On voit que ΔH est presque constante entre 70 K et 90 K. Sur cette gamme de températures, $\Delta H \approx 1.2$ Gauss pour $x = 0$ et augmente jusqu'à 2.6 Gauss pour $x = 0.34$ %. Les courbes sont pratiquement parallèles. Après 90 K, ΔH croît jusqu'à la disparition du signal à T_1 . Il faut noter qu'on peut aussi obtenir la température de la transition T_1 à partir de ces résultats.

III.4.4 DISCUSSION

Les mesures de R.P.E. ont permis de mettre en évidence la présence de centres V^{4+} dans la phase basse température, ce qui confirme que le vanadium est incorporé au moins partiellement sous forme d'ions V^{4+} . On ne peut pas détecter des V^{3+} ($s=1$) en R.P.E. à 9 GHz à cause de la séparation en champ nul entre les niveaux $M_S = \pm 1$ et $M_S = 0$.

Les centres V^{3+} ne peuvent être détectés qu'à haute fréquence. Ils ont été identifiés dans $V_{1-x}Nb_xO_2$ à des fréquences de 73 à 310 GHz, dans des champs magnétiques jusqu'à 58 KG à 4.2 K ⁽⁹⁰⁾.

A. Variation dans le temps

La variation dans le temps de l'intensité du signal de R.P.E. dans la phase basse température ordonnée indique que juste après le refroidissement, le système est au moins partiellement dans un état métastable. Ces résultats correspondent à une diminution du nombre de centres R.P.E. du type V^{4+} et une augmentation des centres Ti^{3+} au cours du temps. Ceci est dû à un processus de transfert d'électrons entre les ions V et Ti. Cette étude pourrait donc nous donner des informations sur la façon dont le vanadium stabilise la phase désordonnée.

Les variations des intensités dans le temps des raies V^{4+} et Ti^{3+} suggèrent deux modèles de transfert d'électrons 3d. On peut supposer

que les V^{4+} entrent en substitution sur les chaînes b normalement occupées par les Ti^{4+} .

1. Modèle de saut intra-chaîne

Dans ce modèle, un électron 3d sauterait entre deux sites d'une même chaîne. Donc l'électron $3d^1$ du V^{4+} de la chaîne (b) pourrait

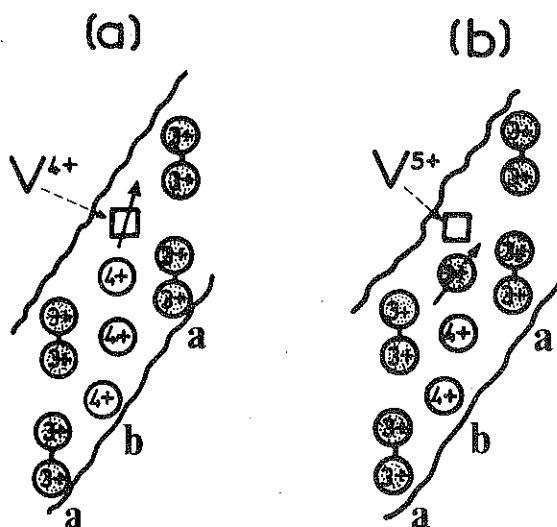


Fig. 38 : Modèle de saut intra-chaîne.

quitter l'ion V^{4+} qui deviendrait V^{5+} , et serait capté par un ion Ti^{4+} de la même chaîne devenant Ti^{3+} .

L'électron $3d^1$ de V^{4+} devrait franchir une barrière de potentiel de hauteur W pour se fixer sur un Ti^{4+} . W serait l'énergie d'activation du processus de transfert.

Comme le transfert se fait sur des chaînes contenant des Ti^{4+} seulement, ce modèle laisse les chaînes (a) intactes. Il ferait apparaître des ions V^{5+} qui exigeraient beaucoup trop d'énergie pour être stabilisés. Ce mécanisme est donc peu probable.

2. Modèle de saut inter-chaîne

Ce modèle suppose un transfert d'un électron $3d^1$ d'une paire $Ti^{3+} - Ti^{3+}$ de la chaîne (a) vers un ion Ti^{4+} de la chaîne (b). Il y a

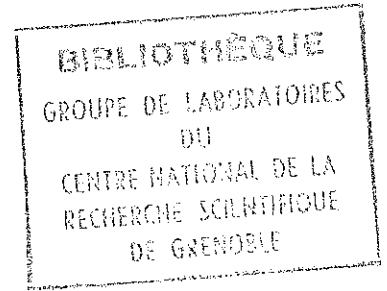
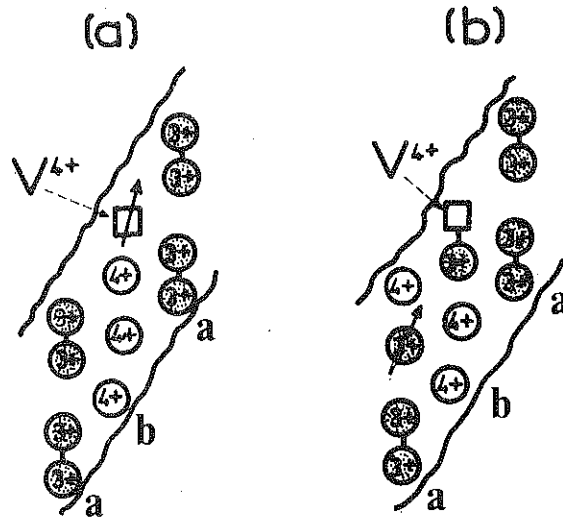


Fig. 39 : Modèle de saut inter-chaîne.

donc rupture d'une paire $Ti^{3+} - Ti^{3+}$ laissant un Ti^{3+} célibataire resonant et un ion Ti^{4+} sur la chaîne (a) ; une liaison covalente $V^{4+} - Ti^{3+}$ se formerait alors sur la chaîne (b).

Ce modèle suppose la présence d'ions $3+$ sur des chaînes normalement occupées par des ions $4+$, ce qui est énergétiquement défavorable. Il est probable que le mécanisme réel est plus compliqué. Nous retiendrons cependant ce modèle dans un but de simplification.

L'énergie d'activation W serait alors la barrière de potentiel séparant un bipolaron $Ti^{3+} - Ti^{3+}$ sur la chaîne (a) d'un bipolaron $Ti^{3+} - V^{4+}$ sur la chaîne (b). On peut supposer que le saut de l'électron du bipolaron $Ti^{3+} - Ti^{3+}$ se fait par un état excité intermédiaire où le bipolaron est dissocié en deux polarons indépendants. La hauteur W de la barrière de potentiel est alors reliée à l'énergie de liaison du bipolaron ϵ_b . Selon (12) l'énergie W serait alors $\epsilon_b/2 - V/2$.

Le processus précédent montre que quand l'équilibre thermique est obtenu, un grand nombre de paires est présent sur les chaînes qui, dans le cas de Ti_4O_7 pur sont occupées par des Ti^{4+} seulement. Quand la concentration de ces paires dépasse une valeur critique, la phase ordonnée devient instable à basse température.

Ce modèle expliquerait donc comment le vanadium en créant des paires sur des chaînes (b) peut induire la phase intermédiaire désordonnée au détriment de la phase ordonnée.

Puisque la barrière de potentiel W est reliée à l'énergie de liaison du bipolaron ϵ_b par (12), $W = \frac{\epsilon_b}{2} - \frac{V}{2}$, on peut estimer l'énergie de liaison du bipolaron ϵ_b en fonction de x à partir des valeurs données pour W dans le Tableau VI. En première approximation, on peut supposer que $V \ll \epsilon_b$ et prendre $W = \epsilon_b/2$.

TABLEAU VII

x (%)	ϵ_b (eV)
0.2	0.30
0.34	0.24
0.4	0.22

Energie de liaison du bipolaron ϵ_b en fonction de x .

On voit sur le Tableau VII que l'énergie de liaison du bipolaron diminuerait avec x . Ceci est en accord avec les résultats des mesures de susceptibilité magnétique.

On peut comparer ϵ_b aux résultats des mesures optiques obtenues

pour Ti_4O_7 pur ; dans ce cas, on avait montré ⁽⁶¹⁾ que :

$$\epsilon_b \leq 0.2 \text{ eV}$$

Les valeurs que nous obtenons semblent plus grandes.

B. LARGEUR DE RAIE

La largeur de la raie B semble augmenter avec la concentration en V (Figure 40). L'augmentation de ΔH en fonction de x dans la phase basse température, lorsque ΔH est indépendant de la température, peut avoir deux origines :

a) Une relaxation par les porteurs électriques (Korringa) dont la concentration augmente avec x. Dans ce cas, ΔH devrait varier avec la température comme la conductivité électrique. Donc ce processus est peu probable.

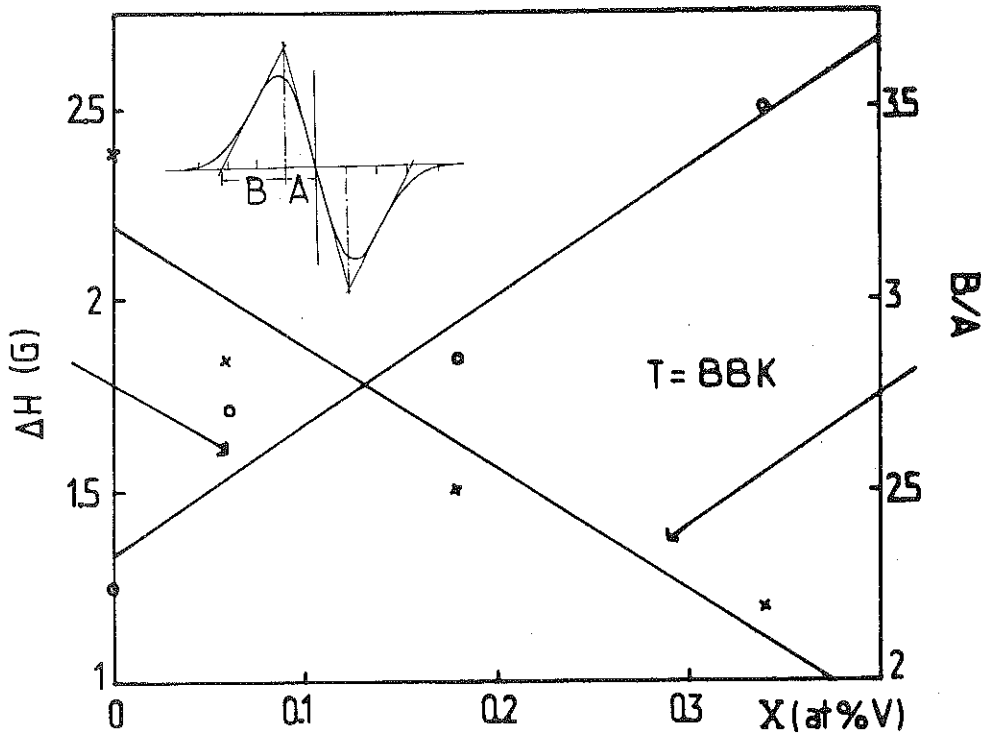


Fig. 40 : ΔH et $\frac{B}{A}$ en fonction de x à 88 K. $\frac{B}{A} = 2.2$ pour une gaussienne et 4 pour une lorentzienne.

b) L'élargissement dipolaire dû aux interactions entre les Ti^{3+} et les autres centres magnétiques V^{3+} , V^{4+} , etc. Dans ce cas, on s'attend à ce que la forme de la raie soit au moins partiellement gaussienne ⁽⁹¹⁾. On a étudié la forme de la raie par la méthode des pentes ⁽⁹²⁾ dans la gamme de températures où ΔH est indépendant de la température (Fig. 40). La Figure 40 montre qu'elle change avec la concentration en V. Pour $x = 0$, elle est approximativement lorentzienne. Pour $x \neq 0$, il y a une contribution gaussienne qui augmente progressivement avec x .

L'élargissement de la raie avec la température à l'approche de la transition T_1 peut être interprété par deux mécanismes possibles pour Ti_4O_7 pur. L'un fait appel à un processus pseudo-Orbach multiphonons ⁽¹¹⁾, l'autre à une relaxation de type Korringa à l'aide des porteurs constitués par les bipolarons dissociés ⁽¹²⁾.

Dans le premier processus, les éléments de matrice sont probablement très faibles et donc ce mécanisme semble peu probable.

Dans le deuxième cas, l'énergie d'activation devrait changer avec l'énergie de liaison des bipolarons, donc avec la concentration en vanadium.

La Figure 41 montre que la variation de $\log (\Delta H - \Delta H_0)$ en fonction de la température est en assez bon accord avec une loi exponentielle :

$$\Delta H - \Delta H_0 = \text{cte. } e^{-W/kT}$$

où ΔH_0 est la contribution dipolaire à la largeur de la raie et W est l'énergie d'activation. L'énergie d'activation semble être indépendante de la concentration en V ($W = 0.08 \pm 0.005$ eV).

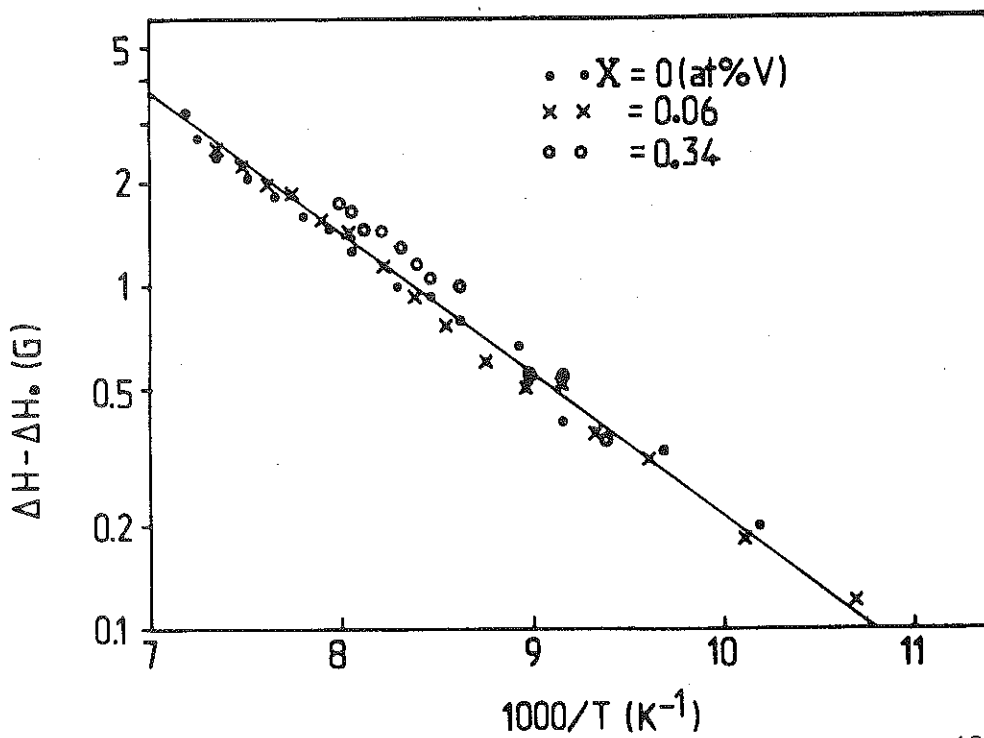


Fig. 41 : Variation de $\log (\Delta H - \Delta H_0)$ en fonction de $\frac{1000}{T}$.

Il semble donc que l'élargissement de la raie ne soit pas dû aux bipolarons dissociés puisqu'on s'attendrait dans ce cas à une diminution de W avec x .

Nous proposons que l'élargissement pourrait être dû aux fluctuations critiques au voisinage de la transition. Dans ce cas, nos résultats montrent que la dynamique du système au voisinage de la transition est indépendante de la concentration en V .

CHAPITRE IV

DISCUSSION ET CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous rappellerons d'abord la thermodynamique des transitions de phases du premier ordre. Ensuite, nous analyserons la nature des trois phases et l'effet du V sur les deux transitions de $(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)_4\text{O}_7$. Nous aborderons enfin les conclusions générales.

IV.1 TRANSITION DE PHASE DU PREMIER ORDRE

Dans le cas de $(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)_4\text{O}_7$, les mesures de chaleur spécifique montrent qu'il y a une chaleur latente aux transitions T_1 et T_2 . Les mesures de conductivité électrique et de susceptibilité magnétique montrent qu'il y a une discontinuité brutale des propriétés physiques aux transitions. On peut donc conclure que les deux transitions sont du premier ordre.

Dans une transition du premier ordre, un système passe brutalement d'une phase 1 à une phase 2 ; à la température de transition $T = T_0$,

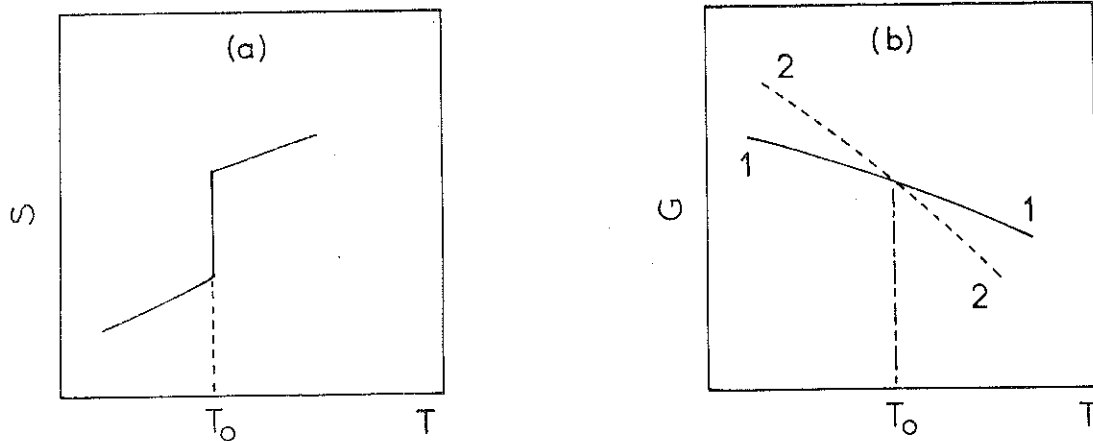


Fig. 42 : Entropie (a) et fonction de Gibbs G (b) en fonction de la température dans une transition du premier ordre.

il y a basculement du système d'une phase dans l'autre. A $T = T_0$, les deux phases coexistent ; l'hystérésis est possible. La fonction de Gibbs G est continue à la transition (Fig. 42b) mais il y a une discontinuité de volume et d'entropie (Fig. 42a).

A la température de transition, la fonction de Gibbs de la phase 1 doit être la même que celle de la phase 2 :

$$G_1 (T_0, P) = G_2 (T_0, P)$$

donc

$$U_1 - T_0 S_1 + P V_1 = U_2 - T_0 S_2 + P V_2$$

$$\Delta U = T_0 \Delta S - P \Delta V \quad (\text{IV-1})$$

Pour Ti_4O_7 , la variation de volume à la transition T_2 est $\frac{\Delta V}{V} \approx 0.4 \%$. Les valeurs obtenues pour $T_0 \Delta S$ et $P \Delta V$ sont de l'ordre de 10^{10} et 10^5 ergs/mole respectivement (avec $P = 1$ atm.). On a donc $T_0 \Delta S \gg P \Delta V$; $P \Delta V$ est donc négligeable par rapport à $T_0 \Delta S$. A la transition T_1 , la variation de volume n'est pas mesurable. Donc nous avons une relation pour les deux transitions de la forme :

$$T_0 = \frac{\Delta U}{\Delta S} \quad (\text{IV.2})$$

Dans $(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)_4\text{O}_7$, les deux températures de transitions T_1 et T_2 ainsi que leurs entropies ΔS_1 et ΔS_2 diminuent avec x . Donc ΔU_1 (différence d'énergie entre la phase ordonnée et la phase désordonnée des bipolarons) et ΔU_2 (différence d'énergie entre la phase semiconductrice et la phase métallique) doivent diminuer plus rapidement que ΔS_1 et ΔS_2 .

IV.2 DISCUSSION

IV.2.1 LA PHASE BASSE TEMPERATURE

Nous rappelons que cette phase est caractérisée par la présence de paires $Ti^{3+} - Ti^{3+}$ sur une chaîne et d'ions Ti^{4+} sur la chaîne adjacente. Cette structure est bien ordonnée. On peut aussi considérer qu'on a une phase de bipolarons "gelés".

Nous avons montré que dans cette phase et la phase intermédiaire, la contribution indépendante de la température (de Van Vleck) à la susceptibilité χ_0 , augmente avec la concentration en V ; ceci peut correspondre à une diminution de l'énergie de liaison ϵ_b des bipolarons. Les paires $Ti^{3+} - Ti^{3+}$ seraient donc déstabilisées par l'introduction du V.

L'étude de R.P.E. semble aussi indiquer une diminution de l'énergie de liaison des bipolarons ϵ_b avec x (Tableau VII).

L'origine de la diminution de ϵ_b avec x n'est pas claire. On peut admettre une relation de la forme (12) :

$$\epsilon_b = \frac{4\lambda^2}{C} - V$$

où λ est une constante de couplage électrons - phonons, C est la constante élastique adéquate et V est la répulsion coulombienne entre électrons sur des sites premiers voisins. Il est difficile de déterminer lequel des trois paramètres est le plus sensible à la concentration en vanadium. Il semble que V soit probablement indépendant de x ; donc λ ou C est responsable de la diminution de ϵ_b .

On sait aussi que la formation de paires n'a lieu que dans les composés de configuration électronique $3d^1$; par conséquent, l'introduction des électrons 3d supplémentaires dûs au V peut jouer un rôle

important pour la déstabilisation des paires ; en particulier, le rapport du nombre d'électrons 3d au nombre de cations n'est plus de 1/2 dans les composés dopés, ceci doit perturber la mise en ordre du système. L'incorporation de V est vraisemblablement responsable de la rupture d'une certaine proportion de paires de Ti^{3+} , ceci peut constituer un mécanisme important de déstabilisation des paires.

IV.2.2 LA TRANSITION BASSE TEMPERATURE

L'incorporation du V diminue brutalement à la fois la température et l'entropie de la transition basse température.

La décroissance de la température de la transition avec x est probablement liée à la diminution de l'énergie de liaison des bipolarons ϵ_b avec x. L'énergie supplémentaire ΔU_1 associée au désordre diminue donc avec x.

$$\Delta U_1 = U_{\text{paire dés.}} - U_{\text{paire ord.}} \quad (\text{IV.2})$$

On peut décrire cette transition comme une transition d'un état "gelé" à un état "liquide" des bipolarons. Donc la transition peut être aussi reliée à la mobilité des paires $Ti^{3+} - Ti^{3+}$. La probabilité de saut des bipolarons de chaîne en chaîne est donnée par (60)

$$p \sim \exp(-8W_p/\hbar W_0)$$

où W_p est l'énergie de liaison d'un polaron unique ($W_p \approx \frac{\lambda^2}{C}$), W_0 la fréquence des phonons optiques. La mobilité des polarons doit donc augmenter lorsque ϵ_b diminue.

La diminution de l'entropie de la transition avec x ne semble pas pouvoir être expliquée dans un modèle simple de transition ordre - désordre ; en effet, dans ce cas, l'entropie devrait plutôt augmenter lorsque ϵ_b diminue. Donc il semble qu'il existe d'autres mécanismes ayant une influence importante sur l'entropie de la transition T_1 .

On pourrait expliquer la diminution de l'entropie ΔS_1 à la transition T_1 en considérant que quand $x \neq 0$, une fraction du cristal est déjà désordonnée, mais gelée, dans la phase basse température. Cette fraction augmenterait progressivement avec x . Par conséquent, ΔS_1 diminuerait.

IV.2.3 LA PHASE INTERMEDIAIRE

Nous rappelons que les bipolarons sont mobiles dans la phase intermédiaire quand $x = 0$. Cette phase est stabilisée jusqu'à 4.2 K ⁽¹⁶⁾ par 0.5 % de V. Mais il est peu probable qu'à très basse température, on ait encore un désordre dynamique. Donc, aux grandes valeurs de x et aux basses températures, cette phase doit être mieux décrite comme une phase de désordre "gelé" ⁽⁹³⁾.

Dès que $x \neq 0$, dans les phases basse température et intermédiaire, le désordre des paires est probablement induit par une certaine interaction à longue portée autour des atomes de vanadium. La portée de l'interaction doit être d'environ 10 - 20 Å puisqu'à la concentration critique, la distance moyenne entre deux chaînes contenant un V est de 22 Å.

IV.2.4 LA TRANSITION HAUTE TEMPERATURE

La diminution de la température de la transition avec x est probablement aussi reliée à la déstabilisation des paires $Ti^{3+} - Ti^{3+}$. La déstabilisation des paires $Ti^{3+} - Ti^{3+}$ correspond à une diminution de la différence d'énergie de l'état fondamental

$$\Delta U_2(0 \text{ K}) = U_M(0 \text{ K}) - U_{SC}(0 \text{ K})$$

entre les phases métalliques et semiconductrices. Ceci entraîne un abaissement de la température de transition T_2 .

L'entropie totale ΔS_2 de la transition T_2 est la somme d'une contribution électronique $\Delta S_{\text{él}}$ et d'une contribution du réseau $\Delta S_{\text{rés}}$

$$\Delta S_2 = \Delta S_{\text{él}} + \Delta S_{\text{rés}}$$

Les mesures de susceptibilité magnétique (Chapitre III.2) semblent indiquer que la susceptibilité de Pauli, et par conséquent $\Delta S_{\text{él}}$ sont indépendants de x . La diminution de l'entropie totale à la transition serait donc due à une diminution de $\Delta S_{\text{rés}}$.

IV.2.5 LA PHASE HAUTE TEMPERATURE

Nous rappelons que cette phase est métallique. Les résultats de susceptibilité magnétique semblent indiquer qu'il y a des moments magnétiques locaux dans cette phase.

On a déjà observé des moments locaux dans la phase métallique de $(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_3$ ⁽⁹⁴⁾.

La diminution de l'entropie avec le taux de dopage et le déplacement de la transition haute température vers les températures plus basses montrent que l'introduction du vanadium favorise la phase métallique.

IV.3 CONCLUSION

Le but de ce travail était d'étudier les composés $(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)_4\text{O}_7$. Nous avons confirmé que l'introduction du vanadium stabilise la phase intermédiaire désordonnée.

Au cours de cette étude, nous avons préparé des cristaux de $(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)_4\text{O}_7$ par transport en phase vapeur.

En ce qui concerne l'étude des propriétés physiques, nous avons effectué des mesures de susceptibilité magnétique entre 4.2 K et 300 K. Nous avons ensuite déterminé par des mesures calorimétriques les températures de transitions T_1 et T_2 ainsi que les enthalpies et entropies correspondantes. Nous avons établi le diagramme de phases du système. Nous avons aussi étudié les spectres de R.P.E. de centres Ti^{3+} et V^{4+} entre 4.2 K et la transition T_1 . L'ensemble des mesures physiques nous ont permis d'aboutir aux conclusions suivantes :

La phase basse température : les V portent des moments magnétiques localisés dans cette phase. Les électrons 3d supplémentaires introduits par les atomes de V sont probablement responsables d'une diminution de l'énergie de liaison des bipolarons.

La transition basse température est très sensible au vanadium et disparaît complètement pour $x \approx 0.5$ %. La décroissance de la température de la transition avec x est probablement liée à la diminution de l'énergie de liaison des paires.

La phase intermédiaire a été stabilisée jusqu'à 4.2 K par une concentration de 0.5 % de V. Alors que dans Ti_4O_7 pur, le désordre de cette

phase est dynamique, nous suggérons que lorsqu'on augmente la concentration en V, le désordre dynamique doit devenir progressivement statique.

La transition haute température : la température et l'entropie de la transition diminuent avec x. La diminution de la température de la transition est reliée à une déstabilisation des paires $Ti^{3+} - Ti^{3+}$. La contribution électronique à l'entropie de la transition semble être indépendante de x, tandis que la contribution de réseau semble diminuer quand x augmente.

Comme suite à notre travail sur le système $(Ti_{1-x}V_x)_4O_7$, nous proposons :

- de déterminer les conditions de préparation permettant d'obtenir des cristaux de plus grande taille et pour des valeurs de x plus élevées.

- d'effectuer sur des monocristaux les mesures de conductivité électrique, de déterminer les énergies d'activation des phases semiconductrices et de suivre leur évolution avec la concentration.

- d'effectuer sur des monocristaux les mesures optiques afin de tenter de déterminer l'énergie de liaison des bipolarons et leur variation avec x.

- de mesurer la distance $Ti^{3+} - Ti^{3+}$ dans la phase ordonnée pour des cristaux $(Ti_{1-x}V_x)_4O_7$ avec $x < 0.5$ % et de comparer avec la distance obtenue pour Ti_4O_7 pur pour la même phase. Ceci permettrait en effet de tester l'hypothèse de la diminution de l'énergie de liaison des paires avec x.

BIBLIOGRAPHIE

1. ZIMAN J.M., Principles of the theory of solids, Cambridge University Press (1964).
2. MOTT N.F., JONES H., The theory of the properties of metals and alloys Dover Public., Inc., New York, (1958).
3. MOTT N.F., Metal-Insulator Transition (Francis and Taylor), London (1974).
4. SCHLENKER C., Deuxième Thèse d'Etat (1970) Université de Grenoble.
5. GOODENOUGH J.B., Prog. Solid State Chem. 5, 145 (1972).
6. CHAKRAVERTY B.K., J. Solid State Chem. 12, 376 (1975).
7. BARTHOLEMEW R.F. et FRANKL D.F., Phys. Rev. 187, 828 (1969).
8. DANLEY W.J. et MULAY L.N., J. Appl. Phys. 41, 877 (1970).
9. LAKKIS S., SCHLENKER C., CHAKRAVERTY B.K., BUDER R. et MAREZIO M., Phys. Rev. B 14, 1429 (1976).
10. MAREZIO M., MCWHAN D.B., DERNIER P.D. et REMEIKA J.P., J. of Sol. State Chem. 6, 213 (1973).
11. LAKKIS S., Thèse d'Etat (1975) Université de Grenoble.
12. CHAKRAVERTY B.K. et SCHLENKER C., J. Physique C4-353 (1976).
13. ANDERSON P.W., Mater. Res. Bull. 8, 153 (1973).
14. ANDERSON P.W., Phys. Rev. Lett. 34, 953 (1975).
15. SCHLENKER C., CHAKRAVERTY B.K. et BUDER R., Int. Conf. on the Phys. of Semiconductors, Rome (1976), Ed. F.G. Fumi, p. 334.
16. SCHLENKER C., LAKKIS S., AHMED S., HODEAU J.L., MAREZIO M., J. Phys. C, 10, L151 (1977).
17. DUMAS J., Bull. de l'Union des Physiciens, n° 561, p. 387 (1974).
18. MOTT N.F., Proc. Phys. Soc. (London) A62, 416 (1949).
19. MOTT N.F. et STEVENS K.W.H., Phil. Mag. 2, 1346 (1957).
20. MOTT N.F., Phil. Mag. 6, 287 (1961).

21. FRENKL J., Phys. Rev. 37, 17 (1931).
22. MOTT N.F., Contemp. Phys. 14, 401 (1973).
23. HUBBARD J., Proc. Royal Soc. A276, 238 (1963).
24. HUBBARD J., Proc. Royal Soc., A277, 401 (1964).
25. BRINKMAN W.F. et RICE T.M., Phys. Rev. B2, 4302 (1970).
26. GUTZWILLER M.C., Phys. Rev. A137, 1726 (1965).
27. SLATER J.C., Phys. Rev. 82, 538 (1951).
28. DESCLOISEAUX J., J. Phys. Rad. 20, 606 (1959).
29. DESCLOISEAUX J., J. Phys. Rad. 20, 751 (1960).
30. ADLER D., Rev. Mod. Phys. 40, 714 (1968).
31. MORIN F.J., Phys. Rev. Lett. 3, 34 (1959).
32. PEIERLS R., Quantum Theory of Solids, p. 108, Oxford Clarendon Press (1955).
33. ADLER D. et BROOKS H., Phys. Rev. 155, 826 (1967).
34. ANDERSON G., Acta. Chem. Scand. 10, 623 (1956).
35. MAGNELI A. et ANDERSON G., Acta. Chem. Scand. 9, 1378 (1955).
36. NEUNHAM R.E. et HAAN Y.M., Zeitschrift für Kristallographie 117, 235 (1962).
37. CAPPONI J.J., MAREZIO M., DUMAS J. et SCHLENKER C., Sol. State Comm. 20 893 (1976).
38. GOODENOUGH J.B., Phys. Rev. 117, 1442 (1960).
39. GOODENOUGH J.B., Les oxydes des métaux de transition, Ed. Gauthier-Villars (1973).
40. MOTT N.F., Cooperative phenomena, Editeur : Haken H. et Wagner M., Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York (1973).
41. AUSTIN I.G. et MOTT N.F., Science 168, 71 (1970).
42. HOLSTEIN T., Ann. Phys. 8, 343 (1959).
43. APPEL J., Sol. State Phys. 21, 193 (1968).
44. AUSTIN I.G. et MOTT N.F., Advan. Phys. 18, 41 (1969).
45. VERWEY E.J.W. et HAAYMANN P.W., Physica 81, 979 (1941).
46. VERWEY E.J.W., Z. Crist. 91, 65 (1935).

47. ANDERSSON S., COLLEN B., KUYLENSTIERNA U. et MAGNELI A., Acta Chem. Scand. 11, 1641 (1957).
48. MAREZIO M. et DERNIER P.W., J. of Sol. State Chem. 3, 340 (1971).
49. ANDERSSON S. et JAHNBERG L., Arkiv Kemi 21, 413 (1963).
50. MAREZIO M., McWHAN D.B., DERNIER P.D. et REMEIKA J.P., J. of Sol. State Chem. 6, 213 (1973).
51. MAREZIO M., DERNIER P.D., McWHAN D.B. et REMEIKA J.P., Mat. Res. Bull. Vol. 5, 1015 (1970).
52. SCHLENKER C., LAKKIS S., COEY J.M.D. et MAREZIO M., Phys. Rev. Lett. 32, 1318 (1974).
53. COEY J.M.D., ROUX-BUISSON H., SCHLENKER C., LAKKIS S. et DUMAS J., Rev. Gén. Therm. Fr. 179, 1013 (1976).
54. HODEAU J.L., MAREZIO M., SCHLENKER C., BUDER R. et LAKKIS S., J. Appl. Cryst. 9, 391 (1976).
55. FAZEKAS D. et ANDERSON P.W., Phil. Mag. 423, 30 (1974).
56. MOTT N.F., DAVIS E.A. et STREET R.A., Phil. Mag. 32, 961 (1975).
57. STREET R.A. et MOTT N.F., Phys. Rev. Lett. 35, 1293 (1975).
58. HOULIHAN J.F. et MULAY L.N., Phys. Status Solidi B61, 647 (1974).
59. HOULIHAN J.F., DANLEY W.J. et MULAY L.N., J. Solid State Chem. 12, 265 (1975).
60. PHILLIPS W.A., Phil. Mag. 34, 983 (1976).
61. KAPLAN D., SCHLENKER C. et SINCE J.J., Phil. Mag. (à paraître).
62. BARTHOLOMEW R.F., Thesis Ph.D, Penn. State Univ. (1968).
63. PORTER V.R., Thesis Ph.D, Penn. State Univ. (1965).
64. NIEMYSKI T. et PIECKARCZYK W., J. Crystal Growth 1, 177 (1967).
65. LAUNAY J.C., Thèse 3e Cycle (1970) Bordeaux.
66. NAGASAWA K., BANDO Y. et TAKADA T., Jap. J. App. Phys. 8, 1262 (1969).
67. SCHAFER H., Chemical Transport Reaction, First Ed., Acad. Press, New Jersey (1964).
68. MERCIER J. et LAKKIS S., J. of Crystal Growth 20, 195 (1973).
69. WYSS R., Ann. Chimie 12, 215 (1948).

70. REED T.B., Arc techniques for material preparation and Czochralski crystal growth. Int. Union of Pure and Applied Chemistry. 3rd Int. Symposium, Asimolar, California (1967).
71. REED T.B., Growth of Oxide Crystals - Ferrites. Proceedings of the Int. Conf., July 1970, Japan.
72. REED T.B., FAHEY R.E. et HONIG J.M., Mat. Res. Bull. 2, 561 (1967).
73. REED T.B. et POLLARD E.R., J. of Crystal Growth 2, 243 (1968).
74. REED T.B., Mat. Res. Bull. 2, 349 (1967).
75. KALDIS E., J. of Phys. Chem. of Solids 26, 1701 (1965).
76. SINCE J.J., AHMED S. et MERCIER J., à paraître J. of Crystal Growth.
77. MAREZIO M., TRANQUI D., LAKKIS S. et SCHLENKER C., à paraître Phys. Rev. B (1977).
78. C.E.N. Grenoble (L.M.A.).
79. SCHAFER H., GROFE C. et TRENKEL M., J. Solid State Chem. 8, 14 (1973).
80. MERCIER J. et SINCE J.J., Comm. personnelle.
81. KALDIS E., Crystal Growth, Theory and Techniques, Vol. 5, Ed. C.H.L. Goodman (Plenum Press 1974) p. 70.
82. FONER S., Rev. Sci. Instrum. 30, 548 (1959).
83. FONER S., Rev. Sci. Instrum. 45, 1181 (1974).
84. FONER S., Rev. Sci. Instrum. 46, 1425 (1975).
85. GOURMALA M., Rapport de D.E.A., U.S.M.G. (1976).
86. HODEAU J.L., Thèse 3e Cycle (1977) Grenoble.
87. MAREZIO M., McWHAN B.D., DERNIER P.D. et REMEIKA J.P., Phys. Rev. Lett. 28, 1390 (1972).
88. GERRITSEN H.J. et LEWIS H.R., Phys. Rev. 119, 1010 (1960).
89. D'HAENENS J.P., KAPLAN D. et MERENDA P., J. Phys. C 8, 2267 (1975).
90. MAGARINO J., TUCHENDLER J. et D'HAENENS J.P., Phys. Rev. B, Vol. 14, 865 (1976).

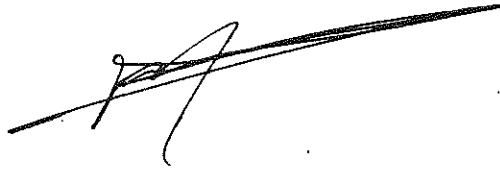
91. ABRAGAM A. et BLEANEY B., Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions, p. 55, Clarendon Press, Oxford (1970).
92. ALGER R.S., Electron Paramagnetic Resonance : Techniques and Applications, p. 43, Interscience Publishers (1968).
93. AHMED S., SCHLENKER C. et BUDER R., Conférence ICMAO, Israël, J. Magn. Magn. Mat. 1977 (à paraître).
94. DUMAS J. et SCHLENKER C., J. Physique C4-41 (1976).

Dernière page d'une thèse

VU

Grenoble, le 11/10/77

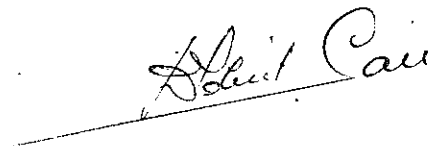
Le Président de la thèse

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'G. Cau', is written over a horizontal line.

Vu, et permis d'imprimer,

Grenoble, le 12 octobre 1977

Le Président de l'Université
Scientifique et Médicale

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'G. Cau', is written over a horizontal line.

DR G. CAU

