



Etude des propriétés magnétiques et de la transition semiconducteur - métal des composés : $(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)\text{O}_3$

Jean Dumas

► To cite this version:

Jean Dumas. Etude des propriétés magnétiques et de la transition semiconducteur - métal des composés : $(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)\text{O}_3$. Physique [physics]. Université scientifique et médicale et institut polytechnique de Grenoble, 1978. Français. $\langle \text{NNT} : \rangle$. $\langle \text{tel-03713923} \rangle$

HAL Id: tel-03713923

<https://hal.science/tel-03713923v1>

Submitted on 5 Jul 2022

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.



HAL Authorization

T0101

1978/DS

1978.1
(043)D.E

THÈSE

présentée à

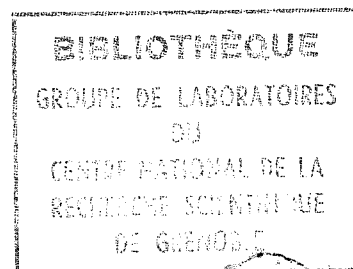
L'UNIVERSITE SCIENTIFIQUE ET MEDICALE
ET L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE
DE GRENOBLE

pour obtenir le grade

DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

par

JEAN DUMAS



SUJET

**étude des propriétés magnétiques
et de la transition semiconducteur -
métal des composés : $(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_3$**

Soutenue le 22 juin 1978

devant la commission d'Examen

Président :

B. DREYFUS

Examineurs :

D. BLOCH
B.K. CHAKRAVERTY
F. GAUTIER
N.F. MOTT
P. NOZIERES
C. SCHLENKER
R. TOURNIER

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
	BELORINZY 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-EYMARD 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
	CAQUIS 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 générale
	KLEIN Joseph	Mathématiques Pures
	KCSZUL Jean-Louis	Mathématiques Pures
	KRAVTCHENKO Julien	Mécanique
	KUNTZMANN Jean	Mathématiques Appliquées
	LACAZE Albert	Thermodynamique
	LACHARME Jean	Biologie végétale
Mme	LAJZERWICZ Janine	Physique
MM.	LAJZERWICZ 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
	LOTSEAUX 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	Spectrométrie Physique
	OZENDA Paul	Botanique
	PAYAN Jean-Jacques	Mathématiques Pures
	PEBAY-PEYROULA Jean-Claude	Physique
	PERRET Jean	Sémiologie Médicale (Neurologie)
	RASSAT André	Chimie systématique
	RENARD Michel	Thermodynamique
	REVCL 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
 VALENTIN Jacques
 VAUQUOIS Bernard
 Mme VERAINE Alice
 MM. VERAINE André
 VEYRET Paul
 VIGNAIS Pierre

Zoologie
 Physique Nucléaire
 Calcul électronique
 Pharmacie galénique
 Physique
 Géographie
 Biochimie médicale

PROFESSEURS ASSOCIES

MM. CRABBE Pierre
 DEMBICKI Eugéniuz
 JOHNSON Thomas
 PENNEY Thomas

CERMO
 Mécanique
 Mathématiques appliquées
 Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

Mlle AGNIUS-DELCORD Claudine
 ALARY Josette
 MM. AMBROISE-THOMAS Pierre
 ARMAND Gilbert
 BENZAKEN Claude
 BIAREZ Jean-Pierre
 BILLET Jean
 BOUCHET Yves
 BRUGEL Lucien
 BUISSON René
 BUTEL Jean
 COHEN ADDAD Pierre
 COLOMB Maurice
 CONTE René
 DELOBEL Claude
 DEPASSEL Roger
 FONTAINE Jean-Marc
 GAUTRON René
 GIDON Paul
 GLENAT René
 GROULADE Joseph
 HACQUES Gérard
 HOLLARD Daniel
 HUGONOT Robert
 IDELMAN Simon
 JOLY Jean-René
 JULLIEN Pierre
 Mme KAHANE Josette
 MM. KRAWCIAC Sacha
 KUHN Gérard
 LUU DUC Cuong
 MAYNARD Roger
 Mme MINIER Colette
 MM. PELMONT Jean
 PERRIAUX Jean-Jacques
 PFISTER Jean-Claude
 Mlle PIERY Yvette

Physique pharmaceutique
 Chimie analytique
 Parasitologie
 Géographie
 Mathématiques appliquées
 Mécanique
 Géographie
 Anatomie
 Energétique (IUT I)
 Physique (IUT I)
 Orthopédie
 Spectrométrie physique
 Biochimie
 Physique (IUT I)
 M.I.A.G.
 Mécanique des fluides
 Mathématiques Pures
 Chimie
 Géologie et Minéralogie
 Chimie organique
 Biochimie médicale
 Calcul numérique
 Hématologie
 Hygiène et Médecine préventive
 Physiologie animale
 Mathématiques Pures
 Mathématiques Appliquées
 Physique
 Mathématiques Appliquées
 Physique (IUT I)
 Chimie organique
 Physique du solide
 Physique (IUT I)
 Biochimie
 Géologie et Minéralogie
 Physique du solide
 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)
	BACHELOT 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
	CHJAVERINA Jean	Biologie appliquée (EFP)
	CONTAMIN Charles	Chirurgie thoracique et cardio-vasculaire
	CCRDONNIER 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.
	KOLCDIE 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
 MICHOUPLIER 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
 STOEUBNER Pierre
 VROUSOS Constantin

MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES

MM. DEVINE Roderick
 HODGES Christopher

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
 habilitée à être directeur
 de thèse)
 Cancérologie
 Chimie Générale
 Anatomie Pathologie
 Radiologie

Spectro Physique
 Transition de Phases

Fait à SAINT MARTIN D'HERES, NOVEMBRE 1976

Président : M. Philippe TRAYNARDVice-Présidents : M. Pierre-Jean LAURENT
M. René PAUTHENETPROFESSEURS TITULAIRES

MM. BENOIT Jean	Radioélectricité
BESSION Jean	Electrochimie
BLOCH Daniel	Physique du solide
BONNETAIN Lucien	Chimie minérale
BONNIER Etienne	Electrochimie et Electrometallurgie
BRISSONNEAU Pierre	Physique du solide
BUYLE-BODIN Maurice	Electronique
COUMES André	Radioélectricité
DURAND Francis	Métallurgie
FELICI Noël	Electrostatique
FOULARD Claude	Automatique
LESPINARD Georges	Mécanique
NOREAU René	Mécanique
PARIAUD Jean-Charles	Chimie-Physique
PAUTHENET René	Physique du solide
PERRET René	Servomécanismes
POLOUJADOFF Michel	Electrotechnique
VEILLON Gérard	Informatique fondamentale et appliquée

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM. BLIMAN Samuel	Electronique
BOUVARD Maurice	Génie Mécanique
COHEN Joseph	Electrotechnique
LACOURNE Jean-Louis	Géophysique
LANCIA Roland	Electronique
ROBERT François	Analyse numérique
ZADWORNY François	Electronique

MAÎTRES DE CONFERENCES

MM. ANCEAU François	Mathématiques Appliquées
CHARTIER Germain	Electronique
GUYOT Pierre	Chimie Minérale
IVANES Marcel	Electrotechnique
JOUBERT Jean-Claude	Physique du solide
LESIEUR Marcel	Mécanique
MORET Roger	Electrotechnique Nucléaire
PIAU Jean-Michel	Mécanique
PIERRARD Jean-Marie	Mécanique
SABONNADIÈRE Jean-Claude	Informatique Fondamentale et Appliquée
Mme. SAUCIER Gabrièle	Informatique Fondamentale et Appliquée

CHERCHEURS DU C.N.R.S. (Directeur et Maîtres de Recherche).

M. FRUCHART Robert	Directeur de Recherche
MM. ANSARA Ibrahim	Maître de Recherche
CARRE René	Maître de Recherche
DRIOLE Jean	Maître de Recherche
LANDAU Ioan Doré	Maître de Recherche
MATHIEU Jean-Claude	Maître de Recherche
MUNIER Jacques	Maître de Recherche

A ma femme,

A mes parents,

A mon oncle.

REMERCIEMENTS

Le travail faisant l'objet de cette thèse a été effectué à Grenoble, au Groupe des Transitions de Phases dirigé par Monsieur B.K. CHAKRAVERTY, Directeur de Recherche, qui a bien voulu m'accueillir dans son laboratoire. Qu'il soit ici assuré de ma profonde reconnaissance.

C'est très sincèrement que je remercie Monsieur le Professeur B. DREYFUS, Directeur du DRF/CENG, qui a accepté de présider ce jury.

Monsieur le Professeur N.F. MOTT, Prix Nobel, a suivi l'avancement de ces recherches et a pris part à l'interprétation de certains résultats. Je l'en remercie vivement. Qu'il sache combien je suis sensible à l'honneur qu'il me fait en acceptant de siéger dans ce Jury.

Messieurs les Professeurs D. BLOCH, F. GAUTIER et P. NOZIERES ont bien voulu juger ce travail. Qu'ils soient ici très sincèrement remerciés.

J'ai eu avec Monsieur R. TOURNIER, Directeur du Centre de Recherches sur les Très Basses Températures, Directeur de Recherche, de fructueuses discussions. Je lui exprime mes remerciements respectueux pour avoir accepté de siéger dans ce Jury.

Madame C. SCHLENKER, Maître Assistante à l'Université Scientifique et Médicale de Grenoble, a été l'animatrice de ce travail. Elle a guidé mes recherches avec un grand dévouement. Son dynamisme et son enthousiasme ont été très stimulants pour moi, et il m'est particulièrement

agréable de dire combien je lui suis reconnaissant. Je lui exprime ici ma sincère et amicale gratitude.

Je remercie vivement Monsieur le Professeur D.F. HOLCOMB (Cornell University) pour sa participation à ce Jury comme membre invité.

Une large part de ce travail a été possible grâce à de nombreuses et amicales collaborations, en particulier avec Monsieur M. MAREZIO, Directeur de Recherche. Je le remercie pour sa constante disponibilité.

Je remercie ici Messieurs THOLENCE, CHOUTEAU, MERCIER, MINIER, TUCHENDLER, RANNINGER, PERNET et BUEVOZ de l'aide qu'ils m'ont accordée à divers titres.

Je suis très reconnaissant envers Monsieur R. BUDER, Ingénieur, qui m'a fait profiter de ses connaissances techniques.

Mademoiselle L. LOTITO a assuré avec efficacité, rapidité et beaucoup de gentillesse la frappe de cette thèse. C'est très amicalement que je la remercie pour le soin qu'elle y a apporté.

Madame J. TREVISSON s'est chargée du tirage et de la reliure et je l'en remercie vivement.

Enfin, j'adresse mes remerciements à tous mes camarades chercheurs et techniciens du laboratoire pour leur esprit d'entr'aide.

TABLE DES MATIERES

	Pages
<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>CHAPITRE I : LES THEORIES DE LA TRANSITION ISOLANT - METAL</u>	9
1. <u>Introduction</u>	11
2. <u>Modèles améliorant la théorie des bandes</u>	11
2.1. Modèle de recouvrement de bandes	11
2.2. Modèle de distorsion structurale	12
2.3. Modèle basé sur l'importance de l'interaction électron - phonon	12
2.4. Transition due à l'antiferromagnétisme	13
2.5. Modèle qualitatif de liaisons chimiques	14
3. <u>Polarons</u>	15
3.1. Le concept	15
3.2. Propriétés de transport des polarons	16
3.3. Possibilité de transition isolant - métal	16
3.4. Polarons de spins	17
3.5. Bipolarons	17
4. <u>Modèles basés sur l'importance des corrélations</u>	18
4.1. La transition de Mott	18
4.2. Modèle de Hubbard	20

	Pages
4.3. Modèle de Brinkman-Rice	22
4.4. Modèle de Falicov-Kimball	23
4.5. Modèle de Hubbard en présence d'interactions électrons - phonons	24
5. <u>Les transitions dues au désordre : modèle d'Anderson et de Mott-Anderson</u>	24
6. <u>Conclusion</u>	26
 <u>CHAPITRE II : ANALYSE DES TRAVAUX ANTERIEURS</u>	 29
1. <u>Introduction</u>	31
2. <u>Propriétés de Ti_2O_3 pur</u>	33
2.1. Structure cristalline	33
2.2. Diffraction neutronique	40
2.3. Propriétés de transport	40
2.4. Chaleur spécifique vers 450 K	44
2.5. Susceptibilité magnétique	45
2.6. Effet Raman, constantes élastiques et atténuation ultrasonore	46
2.7. Réflectivité, ESCA	50
2.8. Conclusion	50
3. <u>Théories de la transition isolant - métal de Ti_2O_3 pur</u>	51
3.1. Niveaux d'énergie dans Ti_2O_3 et structure de bandes	51
3.2. Modèle phénoménologique de Goodenough et Honig	54

	Pages
3.3. Modèle de polarons de Mott	54
3.4. Modèle de Zeiger et al.	55
3.5. Modèle phénoménologique de Barros et al.	56
3.6. Autres modèles	57
3.7. Conclusion	57
 4. <u>Les composés mixtes $(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_3$</u>	 58
4.1. Introduction	58
4.2. Aspects cristallographiques	58
4.3. Propriétés de transport	60
4.4. Chaleur spécifique à 450 K et à très basse température	64
4.5. Effet Raman, constantes élastiques, ESCA	67
4.6. Effet Schottky à basse température	69
4.7. Conclusion	69
 5. <u>Modèles théoriques concernant $(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_3$</u>	 70
5.1. Transition à 450 K	70
5.2. Anomalie de chaleur spécifique à basse température	71
5.3. Conclusion	74
 6. <u>Propriétés de V_2O_3 et de V_2O_3 faiblement dopé au Titane</u>	 74
6.1. Situation expérimentale	74
6.2. Situation théorique	81
 7. <u>Conclusion</u>	 82

	Pages
<u>CHAPITRE III : PREPARATION ET CARACTERISATION DES MATERIAUX</u>	83
1. <u>Introduction</u>	85
2. <u>Rappel des travaux antérieurs</u>	86
3. <u>Préparation des poudres</u>	86
4. <u>Préparation des monocristaux</u>	87
4.1. Description du four triarc	88
4.2. Mode opératoire	90
5. <u>Aspects thermodynamiques de la croissance</u>	93
6. <u>Moyens de caractérisation</u>	94
6.1. Caractérisation des poudres	95
6.2. Caractérisation des monocristaux	95
6.2.1. Moyens d'analyse	96
6.2.2. Moyens physiques	97
7. <u>Conclusion</u>	100
<u>CHAPITRE IV : DESCRIPTION DES TECHNIQUES EXPERIMENTALES</u>	101
1. <u>Diffraction des rayons X</u>	103
2. <u>Enthalpies et chaleurs spécifiques</u>	103

	Pages
3. <u>Résonance Paramagnétique Electronique</u>	104
4. <u>Mesures de résistivité électrique des monocristaux</u>	105
5. <u>Susceptibilité magnétique entre 4,2 et 600 K</u>	107
6. <u>Susceptibilité et aimantation entre 0,05 et 4,2 K</u>	108
7. <u>Aimantation en champ intense</u>	109
 <u>CHAPITRE V : SUSCEPTIBILITE MAGNETIQUE STATIQUE ET RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE DE Ti_2O_3</u>	111
1. <u>Introduction</u>	113
2. <u>Résultats expérimentaux</u>	113
2.1. Susceptibilité magnétique de Ti_2O_3	113
2.2. Résonance Paramagnétique Electronique dans Ti_2O_3 pur et dopé au Scandium	116
3. <u>Discussion</u>	124
3.1. Discussion des résultats de mesures de suscepti- bilité statique	124
3.2. Discussion des résultats de RPE	127
3.2.1. Origine du signal de RPE dans Ti_2O_3 pur	127
3.2.2. Origine du signal dans Ti_2O_3 dopé au Scandium	131
3.2.3. Variation thermique de l'intensité et de la largeur de raie	131

	Pages
4. <u>Conclusion</u>	134
 <u>CHAPITRE VI : RESISTIVITE, SUSCEPTIBILITE MAGNETIQUE ET</u> PARAMETRES DE RESEAU DE $(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_3$ ENTRE 4,2 ET 600 K ($0 < x < 0,075$)	135
1. <u>Propriétés électriques à basse température</u>	137
1.1. Mécanisme de conduction dans les semiconducteurs extrinsèques	137
1.2. Résistivité entre 4,2 et 300 K	139
1.3. Discussion	145
1.3.1. Les mécanismes de conduction	145
1.3.2. Origines du pouvoir thermoélectrique à $T < 300$ K de Ti_2O_3 pur	148
2. <u>Susceptibilité magnétique de $(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_3$ entre 4,2 et 300 K</u>	150
2.1. Résultats expérimentaux entre 4,2 et 300 K	150
2.2. Discussion	159
2.2.1. Concentrations $0 < x \lesssim 0,01$	159
2.2.2. Concentrations intermédiaires $0,01 < x \lesssim 0,03$	161
2.2.3. Concentrations $0,03 < x \lesssim 0,075$	162
2.2.4. Comparaison avec le modèle de Van Zandt	162
3. <u>Propriétés physiques au voisinage de la transition semiconducteur - métal</u>	164
3.1. Paramètres de réseau	164
3.2. Résistivité entre 300 et 500 K	165

	Pages
3.3. Susceptibilité à $T > 300 \text{ K}$	166
3.4. Discussion des résultats à $T > 300 \text{ K}$	167
4. <u>Conclusion</u>	168
<u>CHAPITRE VII : PROPRIETES DE VERRES DE SPIN DE</u> $(\text{Ti}_{1-x} \text{V}_x)_2 \text{O}_3$	169
1. <u>Rappel sur les verres de spin</u>	171
1.1. Définition	171
1.2. Propriétés caractéristiques des verres de spin	172
1.3. Modèles théoriques	174
2. <u>Propriétés de verres de spin $(\text{Ti}_{1-x} \text{V}_x)_2 \text{O}_3$</u>	179
2.1. Méthode de mesure de la susceptibilité réversible et des aimantations rémanentes	180
2.2. Résultats expérimentaux	181
2.2.1. Susceptibilité réversible	181
2.2.2. Aimantations rémanentes et susceptibilités irréversibles	186
2.2.3. Mesures d'aimantation en champs intenses	192
3. <u>Discussion</u>	196
3.1. Lien avec les mesures de chaleur spécifique et de magnétorésistance	196
3.2. Application de la théorie des grains fins de Néel à $(\text{Ti}_{1-x} \text{V}_x)_2 \text{O}_3$	202
3.3. Origines des couplages magnétiques	205
3.4. Origines de l'anisotropie	212
4. <u>Conclusion</u>	215

	Pages
<u>CHAPITRE VIII : LES MECANISMES DE LA TRANSITION A</u>	219
450 K DANS $(Ti_{1-x}V_x)_2O_3$	
1. <u>Origines de la transition à 450 K dans</u>	221
<u>$Ti_{2-3}O_3$ pur</u>	
1.1. Aspects structuraux de la transition	221
1.2. Relation avec les semiconducteurs classiques	222
1.3. Analyse des mécanismes moteurs de la	222
transition	
2. <u>Disparition de la transition à ~ 450 K par</u>	230
<u>dopage au V</u>	
3. <u>Transition semiconducteur - métal induite par</u>	231
<u>le dopage au V</u>	
4. <u>Conclusion</u>	232
<u>CHAPITRE IX : PASSAGE DU REGIME DE VERRES DE SPIN AU</u>	235
REGIME ANTIFERROMAGNETIQUE METALLIQUE	
$(0,075 \lesssim x \lesssim 0,90)$	
1. <u>Introduction</u>	237
2. <u>Mesures de susceptibilité, aimantations rémanentes,</u>	237
<u>aimantations en champs intenses</u>	
2.1. Concentrations $x < 0,40$	238
2.2. Concentrations $x > 0,40$	244
2.3. Concentrations $x > 0,90$	249

	Pages
3. <u>Mesures de résistivité électrique</u>	250
4. <u>Paramètres de réseau</u>	251
5. <u>Diffraction neutronique</u>	253
6. <u>Comparaison avec d'autres résultats</u>	255
7. <u>Discussion</u>	256
7.1. Régime mictomagnétique	256
7.2. Régime antiferromagnétique métallique	257
7.2.1. Analyse de la susceptibilité et de l'aimantation	257
7.2.2. Variation de T_N avec x	258
7.2.3. Origines des effets magnétoélastiques	261
8. <u>Conclusion</u>	262
CONCLUSIONS GENERALES	265
APPENDICE	275
BIBLIOGRAPHIE	277

INTRODUCTION

Les oxydes de métaux de transition présentent une grande variété de comportements électriques ou magnétiques ; nous pouvons classer de tels matériaux en trois catégories :

a) Ceux qui sont isolants ou semiconducteurs à toute température, tels que NiO, MnO, CoO, CuO.

b) Ceux qui sont conducteurs, métalliques, à toute température : TiO, VO notamment.

c) Ceux qui, sous l'effet de la température ou de la pression ou de la composition chimique s'il s'agit de composés mixtes, présentent une transition d'un état isolant ou semiconducteur vers un état conducteur métallique, par exemple : V_2O_3 , VO_2 , Ti_2O_3 , $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$. L'étude de leurs propriétés s'est développée de façon intensive ces dix dernières années.

La théorie des bandes de Bloch-Wilson a longtemps fourni une description satisfaisante de la classification entre isolants, semiconducteurs et métaux. Mais cette théorie repose sur des hypothèses qui ne sont pas valables universellement. Il s'agit de :

a) L'hypothèse de Born

b) L'hypothèse de la périodicité du réseau

c) L'hypothèse des électrons indépendants selon laquelle chaque électron ne ressent qu'une répulsion électrostatique moyenne due à la présence des autres électrons.

L'approximation c) est souvent mise en défaut dans les oxydes de métaux de la première série de transition où les électrons responsables des propriétés de transport sont les électrons 3d dont le spectre d'énergie s'étale en bandes relativement étroites. Dans ces conditions, les répulsions électrons - électrons ne sont plus négligeables devant l'énergie cinétique et les électrons corrélient leur mouvement de façon à s'éviter l'un l'autre ce qui tend à localiser ceux-ci sur les sites atomiques.

Les oxydes de métaux 3d ont un caractère ionique assez marqué. La bande 2p des oxygènes est pleine et la bande 4s vide. Entre ces deux bandes, se situe la bande 3d, étroite, partiellement pleine et contenant le niveau de Fermi. Les propriétés physiques de ces oxydes sont en grande partie gouvernées par les électrons des couches 3d. La simple application de la théorie des bandes conduirait à affirmer que tous les oxydes de métaux de transition sont métalliques, ce qui est faux dans le cas des composés de la catégorie c) ci-dessus et dans le cas des oxydes de la catégorie a). L'effet du champ cristallin ne suffit pas à expliquer le caractère isolant d'un oxyde comme MnO ($3d^5$). Dans cet oxyde, le niveau 3d, dix fois dégénéré, est divisé par le champ cristallin de symétrie cubique en deux niveaux e_g et t_{2g} de dégénérescence respective 4 et 6. Le couplage spin - orbite subdivise le niveau t_{2g} en deux niveaux de dégénérescence respective 4 et 2. Les bandes issues de ces niveaux conduiraient donc à un état conducteur.

Parmi les oxydes présentant une transition Isolant - Métal, les sesquioxides Ti_2O_3 , V_2O_3 et les composés mixtes $(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_3$ auxquels nous nous sommes intéressés dans cette thèse, ont suscité, ces dernières années, un nombre considérable d'études expérimentales et théoriques liées à :

a) L'existence dans Ti_2O_3 d'une transition progressive vers 450 K d'un état semiconducteur non magnétique vers un état métallique ou

semi-métallique à haute température. Cette transition disparaît progressivement lorsque l'on incorpore du Vanadium dans Ti_2O_3 ; une concentration de l'ordre de 10 % V stabilise complètement la phase métallique de Ti_2O_3 .

b) L'existence, dans V_2O_3 , d'une transition très abrupte à ~ 150 K d'un état semiconducteur antiferromagnétique à basse température vers un état métallique ou semi-métallique à haute température. L'incorporation de ~ 5 % Ti dans V_2O_3 stabilise la phase métallique de V_2O_3 .

c) L'existence, dans V_2O_3 , d'une seconde transition progressive, vers 500 K, vers un état moins conducteur. Cette dernière est très controversée actuellement.

d) L'existence, dans $(Ti_{1-x} V_x)_2 O_3$, d'une contribution à la chaleur spécifique proportionnelle à la température, anormalement grande aux basses températures. Sur la base de ce résultat, des modèles de bandes d'impuretés supposant que le Vanadium dans $(Ti_{1-x} V_x)_2 O_3$ n'était pas magnétique avaient été élaborés.

Le but primitif de notre travail était l'étude de la transition semiconducteur - métal de $(Ti_{1-x} V_x)_2 O_3$ mais tous les travaux tant expérimentaux que théoriques ayant complètement ignoré les éventuelles propriétés magnétiques, nous avons porté notre effort sur l'étude détaillée de celles-ci.

Nous montrons dans cette thèse que le Vanadium, dans ces composés, est magnétique, ce qui conduit à une révision des modèles existants. Nous établissons que le désordre dans la répartition des atomes de V sur les sites atomiques conduit, pour $x <^{\sim} 0,10$, à un magnétisme de verres de spin aux basses températures. Il se différencie du magnétisme de verres de spin des alliages dilués, par les aspects suivants :

a) Il s'agit d'oxydes et non de métaux de transition

b) La structure cristalline est uniaxiale et non pas cubique

c) Le Vanadium est responsable, comme nous le verrons, à la fois des propriétés magnétiques et électriques, alors que dans les alliages dilués, la matrice est toujours métallique.

Le désordre spatial des atomes de V conduit, en outre, à une conductivité par sauts (conductivité de Mott en $T^{-1/4}$) à basse température, pour $x \lesssim 0,005$.

Lorsque nous augmentons la concentration en V ($0,10 \lesssim x \lesssim 0,40$), nous montrons qu'une phase de caractère "mictomagnétique" apparaît. Celle-ci laisse place, aux fortes concentrations ($0,40 \lesssim x \lesssim 0,90$) à une phase antiferromagnétique métallique. Enfin, pour $0,95 < x < 1$, nous retrouvons la phase antiferromagnétique semiconductrice bien connue de V_2O_3 dopé au Ti.

Nous proposons, à partir de l'ensemble des résultats expérimentaux, un diagramme de phases magnétiques de la solution solide $Ti_2O_3 - V_2O_3$, que nous tentons d'interpréter en liaison avec l'évolution de la structure de bandes.

Le plan de ce mémoire est le suivant :

Au premier chapitre, nous rappelons quelques modèles théoriques importants de la transition Isolant - Métal.

Au second chapitre, nous résumons les travaux expérimentaux et théoriques concernant Ti_2O_3 , $(Ti_{1-x}V_x)_2O_3$, V_2O_3 antérieurs à notre travail.

Dans le troisième chapitre, nous exposons la méthode de fabrication de nos monocristaux et les moyens de caractérisation employés puis, dans le quatrième chapitre, nous décrivons les diverses techniques expérimentales utilisées.

Au cinquième chapitre, nous présentons nos résultats de susceptibilité magnétique et de résonance paramagnétique électronique concernant Ti_2O_3 pur. Ceci nous permet de préciser la nature de la bande de valence et celle de la bande de conduction de Ti_2O_3 pur. Nous discutons également dans ce chapitre le mécanisme de la transition à 450 K.

Au sixième chapitre, nous décrivons les résultats de mesures de résistivité, susceptibilité, paramètres de réseau de $(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_3$ pour $0 < x < 0,075$ et montrons dans un modèle de bandes d'impuretés comment le Vanadium induit la phase métallique et par quel processus il porte un moment magnétique.

Le septième chapitre est consacré à la mise en évidence à très basse température des propriétés de verres de spin de $(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_3$ pour $x \leq 0,075$. Nous décrivons nos mesures de susceptibilités initiales, de températures de blocage, d'aimantations rémanentes, de susceptibilités irréversibles, d'aimantation en champs intenses. Ces résultats sont discutés en liaison avec des mesures antérieures de chaleur spécifique. Ils confirment clairement que le Vanadium est magnétique et démontrent que l'anomalie de chaleur spécifique à basse température est d'origine magnétique. Les mesures en champs intenses nous permettent d'évaluer la force des interactions magnétiques. Nous discutons, dans ce chapitre, l'origine des couplages magnétiques ainsi que l'origine de l'anisotropie.

Au huitième chapitre, nous discutons l'origine de la transition semiconducteur - métal dans $(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_3$.

Au neuvième chapitre, nous décrivons nos résultats pour $x > 0,075$, de résistivité, susceptibilité, aimantations en champs intenses, paramètres de réseau, diffraction des neutrons et mettons en évidence successivement un

régime à caractère "mictomagnétique" pour $x \lesssim 0,40$, puis un régime antiferromagnétique métallique pour $0,40 < x < 0,90$. Nous discutons ensuite le diagramme de phases magnétiques issu de notre étude systématique de la solution solide $\text{Ti}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_3$ et son origine possible.

CHAPITRE I

LES THEORIES DE LA TRANSITION ISOLANT - METAL

1. INTRODUCTION

Très nombreux sont les modèles théoriques de transition isolant - métal ⁽¹⁾ ; aussi ne décrivons-nous que les plus importants. Nous les regrouperons en quatre catégories :

a) Ceux qui essaient d'améliorer la théorie des bandes de Bloch-Wilson : modèle de recouvrement de bandes, modèle de distorsion structurale, modèle basé sur l'ordre magnétique, modèle de liaisons chimiques, modèles d'interactions électrons - phonons.

b) Ceux qui, lorsque le couplage électrons - phonons ne peut plus être traité comme une perturbation, introduisent un concept nouveau : celui de polaron.

c) Ceux qui reposent sur l'importance des corrélations électrons - électrons : modèles de Mott, de Hubbard, de Falicov-Kimball, modèle de Hubbard en présence d'interactions électrons - phonons.

d) Ceux qui sont basés sur l'effet du désordre dans la répartition des atomes : modèles d'Anderson, de Mott-Anderson.

2. MODELES AMELIORANT LA THEORIE DES BANDES

2.1. Modèle de recouvrement de bandes

Ce modèle est le plus simple de tous quant à son idée directrice. Sous l'influence de la température ou de la pression, les paramètres de réseau peuvent varier sans qu'il y ait un changement de symétrie. Si le matériau se contracte lorsque la température augmente, les bandes

d'énergie s'élargissent. Dans le cas d'un semiconducteur, la largeur de la bande interdite E_g entre la bande de valence et la bande de conduction diminuera et pourra s'annuler si E_g n'est pas trop grand. On obtient alors un semi-métal. Ce mécanisme conduit à une transition progressive d'un état semiconducteur vers un état métallique.

2.2. Modèle de distorsion structurale

Peierls a montré qu'un métal hypothétique à une dimension dont la bande de conduction est à moitié pleine, est instable vis-à-vis d'une distorsion statique qui double la périodicité. Une bande interdite s'ouvre alors au niveau de Fermi et le métal devient isolant. Un traitement mathématique détaillé de cette instabilité a été donné par Fröhlich.

Cette notion de distorsion a été reprise d'un point de vue thermodynamique par Adler et Brooks ⁽²⁾ et fut appliquée à un arrangement régulier d'atomes à un électron.

La distorsion peut rendre isolant un matériau primitivement conducteur, de deux manières :

- S'il y a un abaissement de symétrie cristalline, la structure de bandes peut être modifiée par le champ cristallin.
- Si la distorsion s'accompagne du doublement de la maille élémentaire, la zone de Brillouin est réduite de moitié. La bande de conduction se divise alors en une bande pleine à $T = 0K$ et en une bande vide séparées par une bande interdite E_g .

Adler et Brooks ont calculé les propriétés de leur modèle à température finie et ont comparé l'énergie libre des phases isolantes et métalliques. Le résultat est que la phase isolante est la phase stable à basse température si la diminution d'énergie électronique à la transition l'emporte sur l'augmentation de l'énergie élastique due à la distorsion. Cette condition est satisfaite dans les matériaux dont la largeur de bande est faible et nettement inférieure à E_g .

Dans ce modèle, la température T_t de transition est telle que $E_g (T = 0) / k_B T_t \sim 8$ et la transition est "abrupte".

2.3. Modèles basés sur l'importance de l'interaction électron - phonon

Ils ont été jusqu'à ce jour peu développés. Nous mentionnons ici le modèle de Mattis et Langer ⁽³⁾ qui semble être le plus élaboré. Dans ce modèle, l'état isolant est associé à une distorsion cristalline qui double la maille élémentaire. Selon la forme des bandes et leurs largeurs, et selon la force du couplage électron - phonon, la transition isolant - métal peut être du premier ou du second ordre. L'état isolant est supposé non magnétique et les interactions électrons - électrons sont supposées négligeables devant la constante de couplage électrons - phonons.

2.4. Transition due à l'antiferromagnétisme

Comme dans le cas d'une distorsion structurale, le doublement du nombre de molécules par maille élémentaire magnétique peut conduire à un état isolant.

Slater ⁽⁴⁾ a montré, en introduisant explicitement l'énergie d'échange dans un hamiltonien Hartree-Fock qu'une transition isolant - métal pouvait avoir lieu. Si la séparation des niveaux due à l'échange est supérieure à la largeur de bande, une bande interdite E_g apparaît et l'état antiferromagnétique est isolant. Dans ce modèle, E_g doit s'annuler à la température de Néel T_N . A $T > T_N$, le système devrait être métallique, ce qui n'est pas le cas dans NiO par exemple. Il n'existe pas, à notre connaissance, de matériaux obéissant à cette théorie.

La transition prédite est "abrupte" si les bandes sont étroites.

2.5. Modèle qualitatif de liaisons chimiques

Ce modèle, développé par Goodenough ⁽⁵⁾, utilise le concept de distance interionique critique, développé par Mott (Cf. § 4.1). Goodenough a considéré les distances cations-cations et cations-anions-cations d'un grand nombre de composés de métaux de transition et a proposé des formules empiriques de distances critiques métal - métal en-dessous desquelles l'état est métallique et au-dessus desquelles l'état est isolant. Goodenough a pu construire des diagrammes de phases phénoménologiques avec pour paramètres :

- la température
- le nombre d'électrons par orbitale
- l'interaction cation - cation et le couplage covalent.

Il existe une valeur critique de l'interaction cation - cation qui sépare l'état localisé de l'état itinérant, et qui est reliée aux distances interioniques.

Goodenough observe que, dans de nombreux exemples de transitions isolant - métal, les cations se groupent par paires (c'est le cas de VO_2 et Ti_4O_7 notamment). Goodenough suggère que l'état isolant est dû au fait que les électrons sont engagés dans des liaisons homopolaires cations - cations.

A la transition, les paires se "rompent" et la distance métal - métal augmente en franchissant la valeur critique.

3. POLARONS

3.1. Le concept (6)

Dans les matériaux à caractère ionique marqué, les électrons ont en général une mobilité faible ($\mu \sim 1 \text{ cm}^2 / \text{Vs}$) qui reflète une forte interaction des électrons avec le réseau. Dans ces conditions, l'approximation adiabatique qui sépare le mouvement des électrons de celui des ions est tout à fait insuffisante car le couplage résiduel électrons - phonons est particulièrement important dans ces corps.

Au cours de son mouvement, un électron altère la position des atomes environnants : un électron reste suffisamment longtemps sur un site pour qu'un réarrangement du réseau puisse avoir lieu. Les ions + se rapprochent du porteur tandis que les ions - s'en éloignent. Le puits de potentiel attractif additionnel créé sur l'électron et dû à la polarisation du réseau peut être assez profond. Dans ce cas, l'électron occupe un état lié de ce potentiel ; on dira que l'électron est "auto-piégé" par ce potentiel de déformation.

On appelle "polaron" l'électron habillé du "nuage de phonons" correspondant à la déformation induite de réseau.

Le rayon du polaron r_p est une mesure de l'extension de la déformation produite, dans le réseau "parfait", par le mouvement du porteur. Si $r_p \sim a$ (a est une distance interatomique), la déformation est localisée ; on a un "petit polaron". Si $r_p \gg a$, on a un "grand polaron". Le type de polaron

dépend de la largeur de bande du système et de l'énergie de liaison du polaron, qui s'écrit: $W_p = \frac{1}{2} \cdot \frac{e^2}{r_p} \left(\frac{1}{K_\infty} - \frac{1}{K} \right)$; K_∞ est la constante diélectrique haute fréquence, K la constante diélectrique statique.

3.2. Propriétés de transport des polarons

Dans le cas des "grands polarons", on observe une masse effective élevée et une mobilité faible qui diminue avec la température. Les propriétés sont celles d'un matériau à bande étroite.

Le cas des petits polarons a été très étudié, en particulier par Holstein (7).

Il distingue deux régimes :

$$\text{--- } T > \frac{\theta_D}{2} \quad (\theta_D \text{ est la température de Debye}):$$

Le mouvement des porteurs se fait par sauts activés thermiquement d'un site au site adjacent. Les vibrations de réseau produisent les fluctuations d'énergie de l'électron et les fluctuations des intégrales de transfert entre sites. La mobilité croît alors avec la température.

$$\text{--- } T < \frac{\theta_D}{2} :$$

Le mouvement se fait par effet tunnel à travers les barrières de potentiel ; ce mouvement est possible grâce à l'énergie de point zéro des phonons. La mobilité est faible et diminue lorsque la température augmente.

3.3. Possibilité de transition isolant - métal

L'analyse de Holstein montre qu'une transition progressive de la conductivité a lieu vers $T = \theta_D/2$. Aux basses températures, l'état serait

conducteur, avec une mobilité très faible tandis qu'il serait semiconducteur à haute température. Un tel comportement n'a jamais été rencontré expérimentalement.

3.4. Polarons de spins

Dans les matériaux ordonnés magnétiquement (par exemple certains semiconducteurs magnétiques) où existent des moments localisés, la direction des moments au voisinage d'un électron (polaron) est perturbée à cause du couplage entre le spin de l'électron et celui de l'atome. L'électron accompagné de cette perturbation est appelé polaron de spin. Ce concept peut aussi s'appliquer aux atomes voisins d'une impureté ou d'une lacune qui peuvent être dans un état magnétique différent de ceux dont l'entourage est normal.

3.5. Bipolarons

P.W. Anderson ⁽⁸⁾ a suggéré que, dans le cas de certains semiconducteurs amorphes, un électron est constamment engagé dans une paire covalente avec un autre électron. De telles liaisons ne sont possibles que grâce à un fort couplage électron - phonon qui conduit à une interaction coulombienne attractive responsable de la formation d'un "double polaron".

Une idée similaire a été utilisée avec succès dans le cas d'un composé cristallin, Ti_4O_7 ⁽⁹⁾, dans lequel il y a un électron pour deux sites. Dans ce système, deux électrons d'une paire $\text{Ti}^{3+} - \text{Ti}^{3+}$ quittent ensemble les sites respectifs, pour reformer une autre liaison homopolaire sur une chaîne de Ti voisine constituée initialement de Ti^{4+} ($3d^0$), avec formation concomitante d'une distorsion locale de réseau. Les formations de paires associées à la distorsion de réseau ont été décrites comme étant des polarons à deux particules ou des bipolarons.

4. MODELES BASES SUR L'IMPORTANCE DES CORRELATIONS

4.1. La transition de Mott ⁽¹⁰⁾

Mott, le premier, a mis en lumière dès 1949, le rôle des corrélations électrons - électrons pour expliquer l'apparition de l'état isolant de certains oxydes de métaux de transition pour lesquels la théorie classique des bandes s'avérait inappropriée. L'idée de Mott contient les bases physiques du problème et elle a connu un grand succès.

De façon semi-quantitative, Mott a montré que si l'on diminue continuellement dans une expérience fictive à $T = 0K$ la distance interatomique d'un réseau régulier d'atomes monovalents, en conservant la symétrie cristalline, une transition brutale vers un état métallique a lieu.

A $T = 0K$, un petit nombre de porteurs ne peut exister car un électron et un trou s'attirent et reconstituent une paire liée par l'attraction coulombienne $\frac{-e^2}{Kr}$. Cette attraction conduit toujours à un état lié, mais s'il y a d'autres électrons libres, la présence de ceux-ci constitue un écran à l'attraction coulombienne et le nouveau potentiel $V(r)$ est du type $\frac{-e^2}{Kr} \exp(-\lambda r)$, si l'on se place dans l'approximation de Thomas-Fermi. Dans cette approximation, λ est une fonction monotone de la concentration n en électrons :

$$\lambda^2 = \frac{4m^* e^2 n^{1/3}}{K \hbar^2} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3}.$$

m^* est la masse effective de l'électron, e sa charge, K la constante diélectrique et $\hbar$ la constante de Planck.

On obtient un critère de transition en comparant la distance d'écran $1/\lambda$ au rayon a_H de la première orbite de Bohr de l'atome d'hydrogène : $a_H = \frac{K \hbar^2}{m^* e^2}$. On peut écrire : $\lambda^2 = \frac{3,93}{a_H} n^{1/3}$. La transition a lieu pour $1/\lambda \sim a_H$ soit $n^{1/3} a_H \sim 0,25$.

Si nous appliquons ce résultat à un semi-conducteur dopé, $n^{-1/3}$ est de l'ordre de la distance moyenne entre impuretés : $n^{-1/3} \sim d$ ($n^{-1/3} \equiv d$ si la structure est cubique simple). Le critère de Mott s'écrit alors : $d_{\text{crit}} \approx 4 a_H$. Pour $d > d_{\text{crit}}$, l'état fondamental du système est isolant. Autrement dit, lorsque le système est peu dense, les effets des corrélations l'emporte sur les effets de bandes. Pour $d < d_{\text{crit}}$, l'état est métallique. Compte-tenu des approximations choisies, la valeur de d_{crit} n'est qu'une estimation.

Une seconde approche proposée par Mott permet de relier l'énergie d'activation de la conductivité d'un semiconducteur à la distance moyenne d entre sites.

Si l'on arrache un électron à un site i pour le placer sur le site j , l'énergie requise est, dans la limite atomique, $\epsilon = I - E$ où I est l'énergie d'ionisation de l'atome i et E l'affinité de l'atome j . Lorsque d possède une valeur finie, il faut tenir compte de la largeur de bande J des électrons et J' des trous ; l'énergie d'excitation minimum est alors : $\epsilon = I - E - J - J'$. ϵ est la bande interdite due aux corrélations de Mott-Hubbard. J et J' sont des fonctions régulières décroissantes de d . Il existera une certaine valeur de d telle que $\epsilon = 0$, ce qui correspond à la transition isolant - métal. Dans l'approximation des liaisons fortes, on peut montrer que ce critère conduit à un paramètre d_{crit} du même ordre de grandeur que celui défini plus haut.

Nous avons seulement évoqué l'application du critère de localisation de Mott aux semiconducteurs dopés car il ne semble pas exister, à notre connaissance, de transition de Mott pure, induite par la pression ou la température (sauf peut-être dans l'hydrogène sous très forte pression - 3 Mbar - à 4,2 K). Il faudrait que le paramètre de réseau soit très proche

de la valeur critique et de plus, dans le cas d'une éventuelle transition thermique, un coefficient de dilatation négatif.

L'application du critère de localisation de Mott est compliquée par l'existence d'un désordre spatial dans la répartition des impuretés sur les sites atomiques. P.W. Anderson a montré, de son côté, que le désordre spatial pouvait conduire à une localisation des électrons. Nous étudierons dans le paragraphe 5 ce nouveau critère de localisation.

4.2. Modèle de Hubbard (11)

Le traitement mathématique des idées de Mott est très difficile et Hubbard, dans une série d'articles, a essayé de tenir compte simultanément de l'énergie cinétique et de l'énergie de répulsion coulombienne des électrons. Le modèle que cet auteur propose est le plus simple possible pour discuter le problème des corrélations dans les bandes étroites. Hubbard a traité le cas d'une bande s et n'a considéré que les répulsions coulombiennes intra-atomiques. L'hamiltonien du problème s'écrit :

$$H = \sum_{i,j} \sum_{\sigma} t_{ij} C_{i\sigma}^{\dagger} C_{j\sigma} + U \sum_i n_{i,\uparrow} n_{i,\downarrow}$$

- Le premier terme exprime l'énergie cinétique des électrons. $C_{i\sigma}^{\dagger}$ est l'opérateur qui crée un électron au site i dans l'état de Wannier $|i\rangle$; $C_{j\sigma}$ le détruit en j. L'élément de matrice du transfert de j vers i est t_{ij} . Ce terme favorise la délocalisation. t_{ij} est relié aux états de Bloch $\epsilon(K)$ par : $t_{ij} = \frac{1}{N} \sum_K \epsilon(K) \exp i K(R_i - R_j)$.

- Le second terme exprime la répulsion coulombienne intra-atomique entre un électron de spin $\uparrow$ et un électron de spin $\downarrow$ situés sur le même site i. L'énergie augmente de U chaque fois qu'un électron de spin $\downarrow$ et un électron de spin $\uparrow$ sont situés sur le même site.

$n_{i,\sigma} = C_{i,\sigma}^{\dagger} C_{i,\sigma}$ est l'opérateur nombre d'occupations de l'état i,σ .

On voit que U s'oppose au saut d'un électron vers un site déjà occupé et réduit la proportion d'états doublement occupés ainsi que les fluctuations de spin sur chaque site. U contribue à créer un moment magnétique sur chaque site.

L'approximation importante de ce modèle est de négliger les répulsions coulombiennes interatomiques.

Il n'existe de solutions exactes à trois dimensions dans ce modèle que dans la limite atomique ($t_{ij} = t_0 \delta_{ij}$) et la limite de bande ($U \approx 0$).

Hubbard a résolu cet hamiltonien par une technique de fonctions de Green-Zubarev et est conduit à de sévères approximations de troncatures de ces fonctions. Néanmoins, il obtient dans le cas d'une bande s parabolique à moitié pleine, une transition isolant - métal quand $\left(\frac{\Delta}{U}\right) = \frac{2}{\sqrt{3}} = 1,15$. Δ est la largeur de la bande s supposée non perturbée ($\Delta = \max_K | \epsilon(K) |$).

Quand $\frac{\Delta}{U} < 1,15$, le matériau est un isolant antiferromagnétique et la largeur de bande interdite E_g est de l'ordre de U . E_g diminue progressivement quand $\frac{\Delta}{U}$ croît et s'annule quand $\frac{\Delta}{U} = 1,15$.

La transition est progressive dans ce modèle ; ceci est vraisemblablement dû au fait que les interactions interatomiques ont été négligées.

Cyrot ⁽¹²⁾ a donné une solution de l'hamiltonien de Hubbard qui lui a permis de construire un diagramme de phase $(T, \frac{\Delta}{U})$ représenté sur la figure (1). Ce diagramme reflète assez bien celui obtenu dans $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ mais prévoit une phase supplémentaire antiferromagnétique métallique.

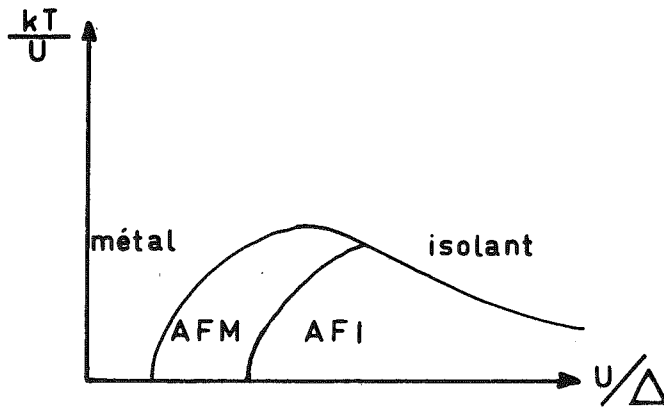


Fig. 1 : Diagramme de phases théorique dans le modèle de Hubbard.
AFM : antiferromagnétique métallique ; AFI : antiferromagnétique isolant.

Le cas des bandes dégénérées a été étudié par Cyrot et Madame Lyon-Caen-Lacroix ⁽¹³⁾. Ils ont montré, dans le cas d'orbitales deux fois dégénérées et pour un réseau cubique, qu'il peut se former un "super-réseau orbital" dont la nature dépend des valeurs de U et des interactions d'échange. Ce concept a été utilisé par Ranninger et Feinberg ⁽¹⁴⁻¹⁵⁾ qui l'ont appliqué au cas de V_2O_3 notamment.

4.3. Modèle de Brinkman-Rice ⁽¹⁶⁾

Ces auteurs partent du modèle de Hubbard et le traitent par la méthode variationnelle de Gutzwiller. Ils obtiennent une certaine valeur critique U_0 et montrent que la masse effective m^* diverge à la transition :

$$\frac{m^*}{m} = \left[1 - \left(\frac{U}{U_0} \right)^2 \right]^{-1} .$$

La chaleur spécifique électronique et la susceptibilité de la phase métallique sont plus fortes que dans un gaz d'électrons libres car elles sont renforcées d'un même facteur par l'effet des corrélations.

4.4. Modèle de Falicov-Kimball (17-18)

Ce modèle repose sur l'existence simultanée de deux types d'états électroniques : des états localisés très corrélés et des états itinérants. A $T = 0K$, tous les états localisés sont occupés. On suppose pouvoir n'exciter qu'un seul électron par cation et on néglige les interactions interatomiques électrons - électrons et trous - trous, comme dans le modèle de Hubbard. Le changement d'occupation de ces états gouverne le changement de conductivité ; il est dû aux interactions entre états localisés et itinérants.

Pour exciter la fraction n des paires électrons - trous, l'énergie requise est, à $T = 0K$: $E(n) = \Delta n - n^2 G$ où Δ est l'énergie nécessaire pour placer un électron dans la bande de conduction à partir de l'état localisé et où G est le paramètre d'interaction intraatomique électron - trou.

La largeur de bande interdite, dans ce modèle, est alors :
 $E_g = \Delta - 2n G$; n augmentant avec T , E_g s'annulera pour une valeur critique de n .

Ce modèle rend compte, lorsqu'il est résolu dans l'approximation Hartree-Fock, aussi bien des transitions brutales que des transitions progressives.

Il a été appliqué avec succès aux systèmes à valences mixtes et aux composés de Terres Rares. Il a, lui aussi, permis de construire, un diagramme de phases pour V_2O_3 analogue à celui proposé par Cyrot.

Avignon ⁽¹⁹⁾ a amélioré ce modèle en incluant l'hybridation entre états localisés et étendus et a pu rendre compte des propriétés de conductivité, valence, compressibilité, chaleur spécifique, ordre de la transition de nombreux chalcogénures de Terres Rares. Avignon et Dumas ⁽²⁰⁾ ont appliqué ce type de modèle pour comprendre la transition semiconducteur - métal dans $Sm_{1-x}Nd_xSe$ ⁽²¹⁾.

4.5. Modèle de Hubbard en présence d'interactions électrons - phonons (22-23)

Dans le cas des composés unidimensionnels, nous avons vu (§ 2.2) qu'une distorsion permettait d'ouvrir une bande interdite à $k = \pi/2a$. Cette distorsion statique correspond à un phonon mou de vecteur d'onde $\frac{\pi}{a}$. Elle induit une "onde de densité de charge".

Si l'on incorpore les interactions électrons - phonons, on est conduit à l'hamiltonien de Peierls-Hubbard que différents auteurs ont étudié. Nous nous bornons ici à signaler le résultat d'Egri ⁽²²⁾ qui a traité un tel hamiltonien dans le cas d'une bande à moitié pleine. L'interaction électrons - phonons est découplée par une technique de champ moyen. Egri a calculé l'onde de densité de charge (due à la distorsion) et l'aimantation antiferromagnétique de sous-réseau de l'état isolant. Le résultat est que la distorsion de réseau et l'ordre magnétique s'excluent l'un l'autre.

Une autre approche est celle due à Bari ⁽²³⁾. Il considère un isolant de Mott. Le point de départ est un hamiltonien de Hubbard sans le terme d'énergie cinétique. Il découple l'interaction électron - phonon et montre qu'une transition de l'état isolant de Mott vers un état possédant une onde de densité de charge peut avoir lieu. Selon la force du couplage électron - phonon, la transition est du premier ou du deuxième ordre.

5. LES TRANSITIONS DUES AU DESORDRE : MODELE D'ANDERSON ET DE MOTT-ANDERSON

Anderson ⁽²⁴⁾ considère un gaz d'électrons dégénéré soumis à un ensemble de puits de potentiel de profondeurs aléatoires comprises entre les valeurs $-\frac{V_0}{2}$ et $+\frac{V_0}{2}$. Soit Δ la largeur de bandes des états permis aux électrons. Par une méthode probabiliste, Anderson démontre que tous les états

du spectre d'énergie sont localisés si $\frac{V_0}{\Delta}$ dépasse une valeur critique $\left(\frac{V_0}{\Delta}\right)_{\text{crit}} \sim 5$. Pour $\frac{V_0}{\Delta} = \left(\frac{V_0}{\Delta}\right)_{\text{crit}}$ on a alors une "transition d'Anderson".

Ce résultat signifie que si le désordre (mesuré par V_0) est grand, les électrons ne peuvent plus être décrits par des fonctions d'onde de Bloch. Le désordre peut imposer aux électrons d'être localisés.

Mott ⁽²⁵⁾ a rendu ce critère applicable aux semiconducteurs amorphes et aux bandes d'impuretés des semiconducteurs fortement dopés et a montré que, si $\frac{V_0}{\Delta}$ est inférieur à $\left(\frac{V_0}{\Delta}\right)_{\text{crit}}$, il existe néanmoins un quasi-continuum d'états localisés près des bords de bande ainsi qu'une énergie limite E_c (seuil de mobilité) séparant les énergies où les états sont localisés des énergies où les états sont délocalisés (Fig. 2).

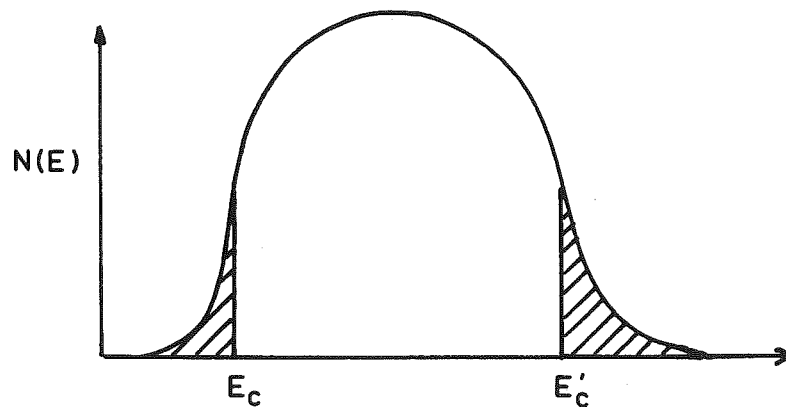


Fig. 2 : Densité d'états et seuils de mobilité E_c , E'_c .

Selon la position de E_c par rapport au niveau de Fermi E_F , deux cas sont à considérer :

- a) $E_F < E_c$: la conductivité électrique est nulle à $T = 0$
- b) $E_F > E_c$: la conductivité a une valeur finie et est de type métallique.

Lorsque $E_F = E_C$, on a une "transition de Mott-Anderson". La conductivité, dans un modèle tridimensionnel, a été calculée par Mott lorsque $E_C = E_F$: $\sigma \sim \frac{0,1 e^2}{\hbar a} \cdot \left(\frac{V_0}{\Delta_{\text{crit}}}\right) = \sigma_{\text{min}}$. Cette quantité est appelée conductivité métallique minimum ; $\sigma_{\text{min}} \approx \frac{610}{a}$ (a est la distance moyenne entre impuretés en Å et σ est exprimé en $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Typiquement, $\sigma_{\text{min}} \sim 200 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Lorsque E_F franchit la valeur E_C , il n'est pas encore clair si la conductivité σ est continue ou discontinue. D'autre part, l'effet des corrélations sur la transition de "Mott-Anderson" est encore mal résolu sur le plan théorique.

Du point de vue expérimental, on peut déplacer le niveau de Fermi E_F en faisant varier le taux de compensation d'un semiconducteur dopé ou bien en modifiant par dopage le nombre d'électrons dans la bande de conduction.

Signalons qu'un calcul de la conductivité métallique minimum, effectué par Liciardello et Thouless ⁽²⁶⁾ dans le cadre du modèle d'Anderson et dans le cas bidimensionnel, conduit à une valeur de σ_{min} indépendante du degré de désordre et indépendante des distances entre impuretés. σ_{min} est alors une "constante universelle" ($\sigma_{\text{min}} = \frac{e^2}{4\pi\hbar}$).

6. CONCLUSION

Nous avons montré la diversité des modèles théoriques de la Transition Isolant - Métal et avons regroupé les théories en quatre catégories : celles qui tentent de sauver la théorie des bandes, celle qui introduit le concept de polarons (notion que nous utiliserons d'ailleurs au chapitre VIII consacré à la transition dans Ti_2O_3), celles basées sur l'importance de l'effet des répulsions coulombiennes entre électrons dans les bandes étroites, celles

basées sur l'effet du désordre de la répartition des atomes. Il reste difficile de dégager la primauté d'un modèle sur l'autre lorsqu'il s'agit de l'appliquer à un matériau donné. Enfin, près de trente ans après la suggestion de Mott (Cf. § 4.1), celle-ci n'a pas encore reçu de traitement quantitatif exact en raison de la difficulté de ce problème à N corps.

CHAPITRE II

ANALYSE DES TRAVAUX ANTERIEURS

Nous présentons dans ce chapitre les résultats expérimentaux et théoriques concernant Ti_2O_3 , $(Ti_{1-x} V_x)_2 O_3$, V_2O_3 antérieurs à la rédaction de notre travail. Bien que ceux-ci soient très diversifiés, nous verrons que les propriétés de tels composés s'avèrent très imparfaitement comprises. Soulignons, de plus, l'absence d'étude des propriétés magnétiques. L'étude détaillée que nous avons entreprise de ces dernières, développée dans les chapitres qui suivent, montrera toute leur importance pour la compréhension de $(Ti_{1-x} V_x)_2 O_3$.

1. INTRODUCTION (27)

Dans Ti_2O_3 , une transition progressive vers 450 K d'un état semi-conducteur à basse température vers un état métallique à haute température a été signalée pour la première fois par Foex et Loriers en 1948 (28 - 29) sur des poudres frittées, puis par Morin (30) sur de petits cristaux, ainsi que par Pearson (31) sur des poudres. Cette découverte a suscité depuis une dizaine d'années des études systématiques intensives principalement dans le groupe du Professeur Honig à l'Université Purdue (West Lafayette ; Indiana) sur des monocristaux soigneusement caractérisés. Pour apporter des renseignements supplémentaires, ce même groupe étudia l'effet de l'incorporation du Vanadium dans Ti_2O_3 . V_2O_3 étant isomorphe et miscible en toutes proportions à Ti_2O_3 , une étude détaillée de la solution solide $(Ti_{1-x} V_x)_2 O_3$ fut alors entreprise. Les deux résultats majeurs observés furent :

a) La stabilisation de la phase métallique de Ti_2O_3 dès que $x \sim 0,10$ et l'absence de déplacement de la température de transition par dopage.

b) L'apparition d'un terme linéaire anormalement élevé dans l'expression de la chaleur spécifique à très basse température. Cette remarquable anomalie relança l'intérêt pour $(Ti_{1-x} V_x)_2 O_3$.

Les très nombreux résultats expérimentaux existant à ce jour concernent :

- a) Les paramètres de réseau, la diffraction neutronique, l'effet Mössbauer.
- b) Les propriétés de transport : résistivité, pouvoir thermoélectrique, effet Hall, magnétorésistance.
- c) La chaleur spécifique.
- d) La susceptibilité magnétique, à haute température dans Ti_2O_3 pur.
- e) L'effet Raman, les constantes élastiques, la réflectivité et l'ESCA.

Nous présentons une revue critique des propriétés physiques connues de $(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_3$. Et puisque leur interprétation est loin de faire l'unanimité, nous évoquons l'état de la controverse concernant :

- a) Les origines possibles de la transition dans Ti_2O_3 pur (modèles de Goodenough, Honig, Mott, Zeiger, Barros, ...).
- b) Sa disparition lorsque l'on incorpore du Vanadium (modèles de Goodenough, Mott).
- c) La forte anomalie de chaleur spécifique à basse température de $(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_3$ (modèle de Sjöstrand, Van Zandt, Mott).

2. PROPRIETES DE Ti_2O_3 PUR

2.1. Structure cristalline (32 - 34)

Le groupe d'espace auquel appartient Ti_2O_3 est, d'après les études structurales aux rayons X, $R\bar{3}c$ (D_{3d}^6). Ti_2O_3 est isomorphe de $\alpha-Al_2O_3$. Ce groupe d'espace est le même de part et d'autre de la transition à 450 K.

Cependant, par diffraction neutronique, Marezio et Tran Qui, du laboratoire de Cristallographie de Grenoble, ont récemment démontré, tout en observant également une structure corindon aux rayons X, qu'il était impossible d'indexer toutes les raies de diffraction neutronique avec le groupe d'espace $R\bar{3}c$. Ces auteurs observent des réflexions très peu intenses (hol) avec $l = 2n + 1$ qui sont interdites par la symétrie $R\bar{3}c$. Les raies supplémentaires (hol) avec $l = 2n + 1$, existent encore au-delà de la température de transition semiconducteur - métal (~ 450 K). Le désaccord entre les deux méthodes d'investigation pourrât, peut-être, s'interpréter en invoquant une distorsion du sous-réseau des oxygènes auxquels les neutrons sont très sensibles. Nous reparlerons de cette difficulté au § 2.2.

Ainsi, le groupe d'espace de Ti_2O_3 n'est pas connu avec certitude à ce jour. Nous admettrons, dans tout ce qui suit, que le groupe spatial est $R\bar{3}c$.

La maille élémentaire rhomboédrique contient quatre cations Ti^{3+} soit quatre électrons $3d^1$. La structure cristalline représentée sur les figures 3 et 4 peut être décrite de la façon suivante:

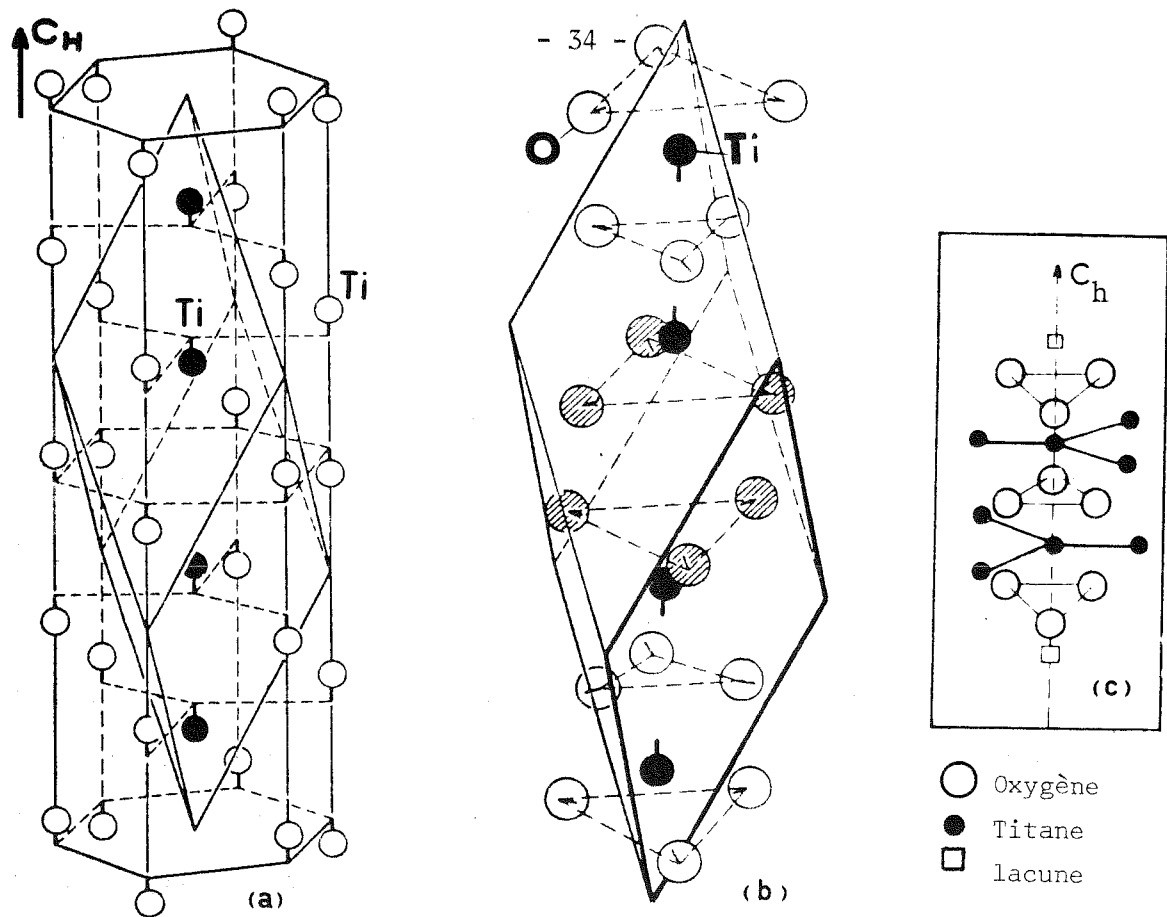


Fig. 3 : a) Structure cristalline de Ti_2O_3 ; maille hexagonale.
 b) Maille rhomboédrique.
 c) Arrangement des atomes de Titane, d'Oxygène et des lacunes le long de c_h

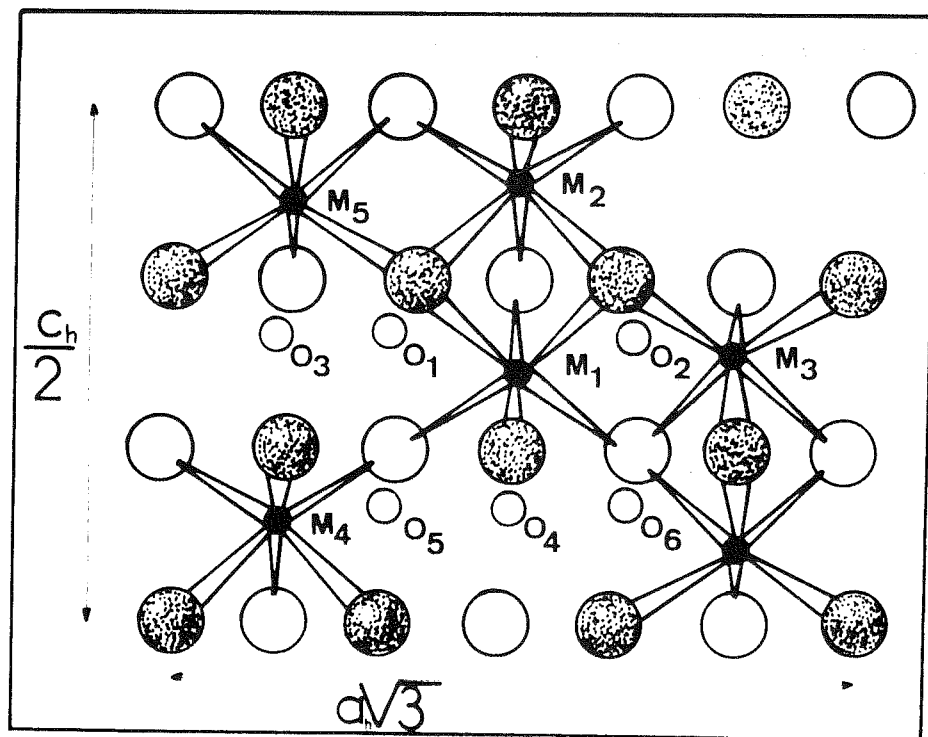


Fig. 4 : Projection sur un plan perpendiculaire à l'axe $[110]$
 (M : cations ; O : anions).

Les anions O^{--} forment un réseau approximativement hexagonal compact et constituent des chaînes infinies d'octaèdres légèrement distordus qui s'assemblent en mettant en commun une face le long de l'axe c_H de la maille hexagonale ; d'une chaîne à une chaîne adjacente, ces octaèdres mettent en commun une arête.

Les atomes de Titane occupent les positions spéciales $00z$ à l'intérieur des interstices octaédriques. Le long de c_H , l'ordre des cations est : lacune - cation - cation - lacune - cation - cation. En d'autres termes, les cations sont arrangés par paires le long de c_H et les atomes d'oxygène forment des triangles entre chaque paire. Les cations ne sont pas exactement au centre des octaèdres du fait des forces électrostatiques entre paires. Nous verrons plus loin que l'existence de ces paires $Ti^{3+} - Ti^{3+}$ conduit à de fortes interactions covalentes directes. La formation de ces liaisons déplace l'un vers l'autre les cations appartenant aux paires du centre de symétrie de leur interstice.

Chaque Ti possède quatre premiers voisins Ti : l'un M_2 le long de c_H et trois situés dans un plan normal à c_H , M_3 (Fig. 4). Chaque anion est lié à quatre cations proches voisins.

Les paramètres de réseau indiqués par plusieurs auteurs (31 - 35) présentent des écarts notables ; ceci est vraisemblablement dû aux écarts à la stoechiométrie d'un échantillon à l'autre. Le tableau I résume les mesures dues à R.D. Shannon (35), à température ambiante, obtenues sur des monocristaux de stoechiométrie connue (36).

TiO_x	c_H (Å)	a_H (Å)	c_H/a_H	v (Å ³)
1,501	13,605	5,1567	2,6383	313,309
1,503	13,604	5,1577	2,6376	313,407
1,504	13,610	5,1555	2,6398	313,278
1,507	13,622	5,1508	2,6446	312,983
1,515	13,626	5,1505	2,6455	313,038

Tableau I : Paramètres affinés de la maille hexagonale de Ti_2O_3 , rapport c_H/a_H et volume de la maille à $T = 300$ K. D'après (35).

Le rapport c_H/a_H est anormalement faible dans Ti_2O_3 ; il est anormalement grand dans V_2O_3 (2,83). Rappelons que $c_H/a_H \sim 2,70$ dans Al_2O_3 .

Les distances caractéristiques Ti - Ti, Ti - O, O - O à 23°C et 595°C ainsi que les paramètres a_H et c_H sont indiqués dans le tableau II ci-dessous.

	T = 23 C	T = 595 C
Ti ₁ - Ti ₂	2,582	2,722
Ti ₁ - Ti ₃	2,994	2,985
Ti ₁ - O ₁	2,068	2,094
Ti ₁ - O ₅	2,024	2,016
O ₁ - O ₂	2,798	2,756
O ₁ - O ₄	2,791	2,826
O ₁ - O ₅	2,879	2,923
O ₄ - O ₅	3,071	3,065
a_H	5,1561	5,1275
c_H	13,608	13,981

Tableau II : Distances caractéristiques dans la phase semiconductrice et dans la phase métallique.

La distance moyenne Ti - O est compatible avec la valence Ti³⁺ (37). Ce tableau indique que la distance métal - métal la plus courte est celle Ti₁ - Ti₂ le long de c_H . La distance Ti₁ - Ti₃ est à rapprocher de celle observée dans le Titane métallique (2,93 Å).

Les paramètres de maille varient anormalement dans la région de transition semiconducteur - métal (38 - 42).

Vers 450 K, c_H augmente de manière progressive de $\sim 2,5 \%$ tandis que a_H décroît de $\sim 0,6 \%$. Il en résulte une augmentation de c_H/a_H . Parallèlement, la distance $M_1 M_2$ le long de c_H augmente de $5,7 \%$ tandis que $M_1 M_3$ dans le plan perpendiculaire à c_H diminue de $\sim 0,3 \%$ (Fig. 5 et 6).

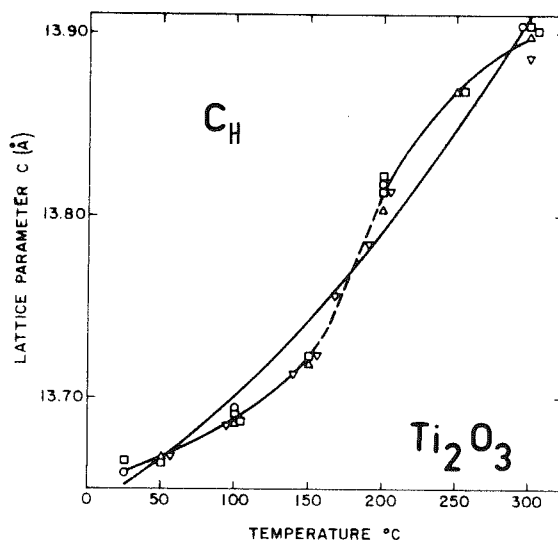


Fig. 5 a. : Variation thermique du paramètre c_H .

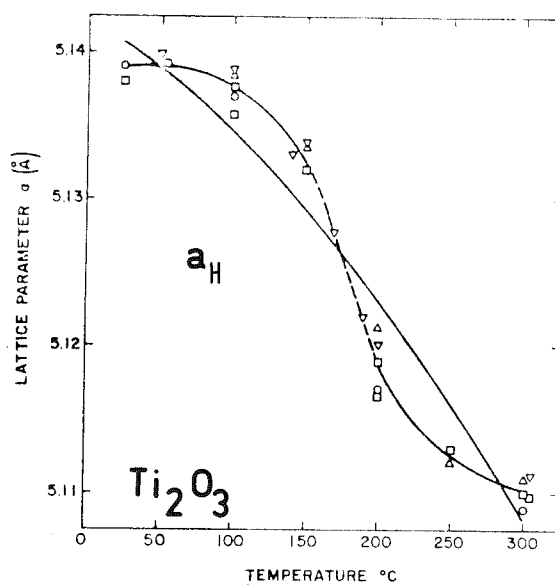


Fig. 5 b. : Variation thermique du paramètre a_H .

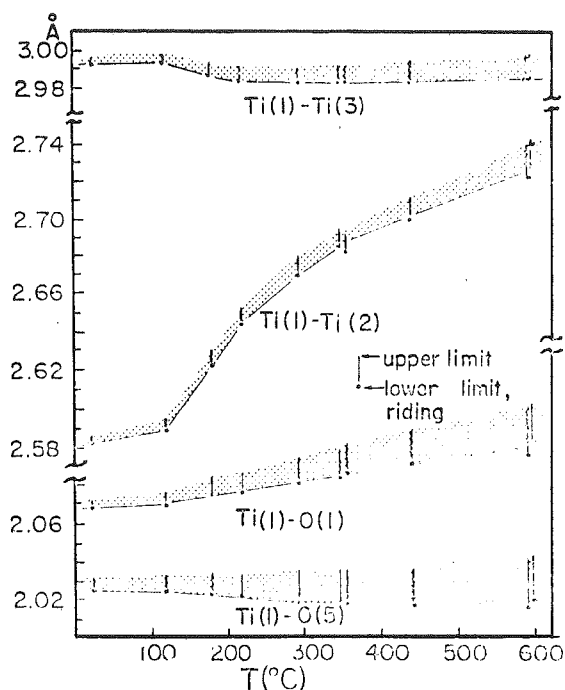


Fig. 6 a. : Variation thermique des distances Ti-Ti et Ti-O.

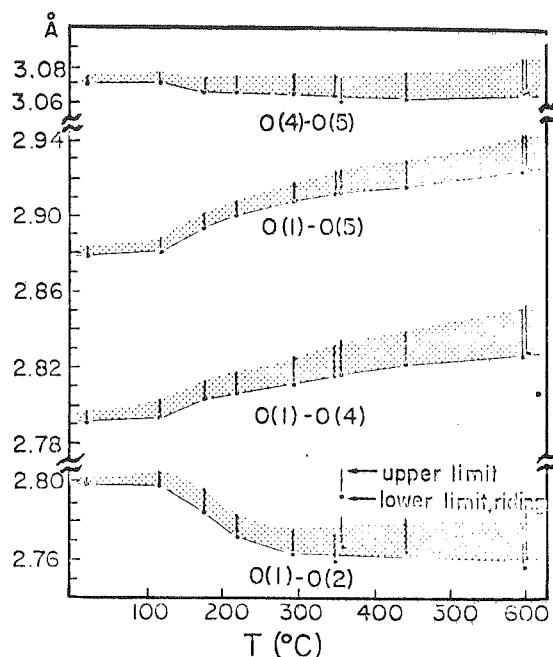


Fig. 6 b. : Variation thermique des distances O-O.

La distance $M_1 M_2$ continue de croître alors que la transition de conductivité semble être achevée (Cf. § 2.3). La distance oxygène - oxygène la plus affectée par le chauffage est la distance $O_1 - O_2$ qui diminue de 2,798 Å à 2,759 Å. A température croissante, les couches d'oxygène s'éloignent : $O_1 O_4$ et $O_1 O_5$ augmentent tandis que dans leurs couches d'oxygènes respectives $O_1 O_2$ et $O_4 O_5$ diminuent. Le réarrangement du réseau à haute température est tel que $Ti_1 - O_1$ croît alors que $Ti_1 - O_5$ décroît.

A 300 K, une pression hydrostatique de ~ 100 Kbar provoque une diminution de c_H et a_H de 0,6 % et 1,3 % respectivement (43 - 44). Cet effet va, en ce qui concerne a_H , dans le même sens que celui produit par un échauffement. La température de transition est cependant très peu sensible à la pression : $dT_t/dP \simeq -0,50$ K/Kbar.

2.2. Diffraction neutronique (45 - 50)

L'étude aux rayons X indique qu'il n'y a pas de changement de symétrie cristalline au passage de la transition à 450 K. Faisant suite aux mesures de diffraction neutronique de Shirane et al. ⁽⁴⁵⁾ qui ne purent décider si Ti_2O_3 était antiferromagnétique ou non, Abrahams ⁽⁴⁶⁾ en 1963 entreprit l'étude de Ti_2O_3 par cette technique afin de déceler si la transition pouvait avoir une origine magnétique. Ses mesures l'amènèrent à conclure à l'existence d'un ordre antiferromagnétique disparaissant à la transition. D'autres auteurs vinrent appuyer ce résultat ⁽⁴⁷⁾ mais Moon et al. ⁽⁴⁸⁾ et d'autres ⁽⁴⁹⁾, en employant des neutrons polarisés, démontrèrent qu'il n'y avait pas d'ordre magnétique et qu'il n'y avait pas de moment magnétique mesurable sur les atomes de Ti. C. Blaauw, ⁽⁵⁰⁾ par des mesures d'effet Mössbauer, puis Marezio et Tran Qui du Laboratoire de Cristallographie confirmèrent par leurs résultats de diffraction neutronique les résultats de Moon et al.

2.3. Propriétés de transport

L'ordre de grandeur des paramètres de transport diffère selon les auteurs. Nous résumons ici les résultats les plus récents obtenus sur des monocristaux de stoechiométrie contrôlée.

- Résistivité (51 - 53)

Lorsque l'on élève la température, la résistivité diminue d'un facteur ~ 50 autour de 450 K (Fig. 7). La conductivité est plus grande dans les plans perpendiculaires à c_H que le long de c_H .

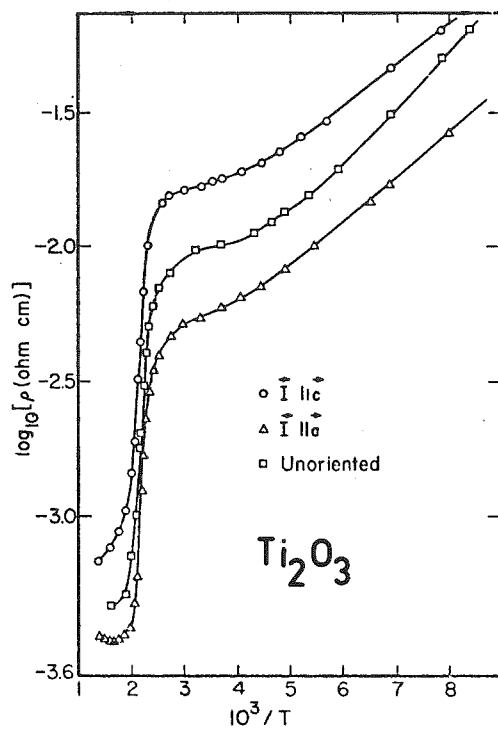


Fig. 7 : Variation du logarithme de la résistivité en fonction de $10^3/T$.

A $T < 450$ K, Ti_2O_3 se comporte comme un semiconducteur extrinsèque normal ; la variation thermique de la résistivité suit une loi approximativement exponentielle. La largeur de la bande interdite E_g est encore controversée car l'énergie d'activation de la résistivité n'est pas constante sur une gamme étendue de températures. La largeur de bande interdite selon Honig et al. ⁽⁵²⁾ serait comprise entre 0,1 et 0,2 eV.

Dans la phase haute température ($T > 450$ K), la résistivité augmente faiblement par chauffage. Les valeurs absolues de la résistivité à $T > 450$ K sont comprises entre 10^{-3} et 10^{-4} Ω cm. La température de transition ne semble pas dépendre de la stoechiométrie.

- Résistivité sous pression (54 - 55)

Une pression hydrostatique de 10 Kbar n'affecte pas de façon significative la température de transition observée ⁽⁵⁴⁾. Chen et Sladek ⁽⁵⁵⁾ ont récemment étudié, entre 77 K et 300 K, l'effet d'une contrainte uniaxiale sur la résistivité. Ils ont observé que la variation relative de résistivité $\Delta\rho/\rho$ est positive pour une contrainte appliquée le long de c_H et, qu'à pression donnée, $\Delta\rho/\rho$ diminue lorsque l'on élève la température. En revanche, $\Delta\rho/\rho$ est négatif pour une contrainte parallèle à a_H et $|\Delta\rho/\rho|$ diminue par chauffage. Dans ces deux configurations, on a $|\Delta\rho/\rho P| \sim 1/T$. Ces résultats indiquent que la largeur de bande interdite est sensible à la pression.

Chen et Sladek ont interprété leurs résultats en supposant que la largeur de bande interdite est une fonction linéaire des contraintes. Il est admis dans ce modèle que les bandes de valence et de conduction (Cf. § 3.1) ne font que se déplacer sous l'effet de la contrainte. La variation thermique des constantes élastiques intervenant dans le modèle est tirée des mesures de Chi et Sladek (Cf. § 2.6). Le modèle n'est pas en très bon accord avec l'expérience lorsque $T \sim 300$ K. Ceci est peut-être dû aux insuffisances de la théorie des "potentiels de déformations" qu'ils utilisent et qui ignore les variations éventuelles, avec la pression, des masses effectives, des temps de relaxation et des potentiels eux-mêmes. Il est curieux de constater que le modèle développé par Chen et Sladek décrit bien le comportement $\Delta\rho/\rho$ pour $T \gtrsim 77$ K car, dans cette gamme de température, nous avons montré que Ti_2O_3 n'est pas un semiconducteur intrinsèque (Cf. chapitre VI).

- Pouvoir thermoélectrique (PTE) (52 - 53 - 58)

Le PTE étudié par Honig et al. (52) permet de déterminer le régime de transport prépondérant selon la température. Dans Ti_2O_3 , il garde un signe constant positif dans la région de transition (Fig. 8). Le signe du PTE indique que Ti_2O_3 est un semiconducteur de type p (conduction par trous). A $T > 450$ K, le PTE diminue notablement.

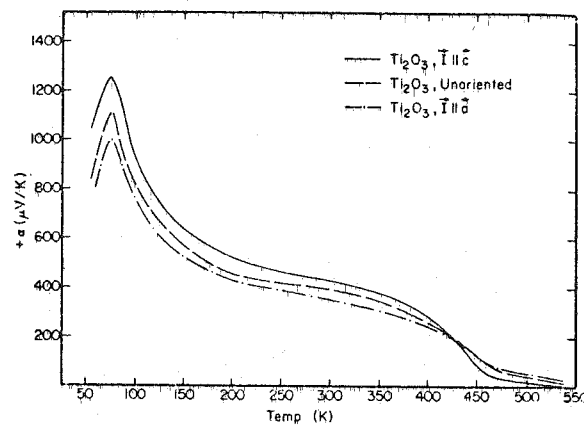


Fig. 8 ; Pouvoir thermoélectrique en fonction de la température de Ti_2O_3 monocristallin.

La figure 8 montre qu'il passe par un maximum vers 70 K. En-dessous de 70 K, il décroît par abaissement de la température. Il n'existe pas de résultats expérimentaux en-dessous de 54 K. L'analyse de ces résultats dans un modèle à deux bandes conduit Honig et al. à adopter un rapport $\frac{m_n}{m_p}$ des masses effectives d'électrons (m_n) et de trous (m_p) de l'ordre de 3.

- Effet Hall

Le coefficient de Hall R_H est positif quelle que soit la stoechiométrie lorsque $T < 77$ K. Il est d'autant plus faible que l'écart à la stoechiométrie est plus important. Mais à $T = 4,2$ K, il est négatif dans un échantillon non stoechiométrique ($TiO_{1,515}$). La mobilité à 4,2 K serait élevée ($500 - 1000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$). A 300 K, elle serait de l'ordre de $5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ⁽⁵³⁾. De cette dernière valeur, Yayia et Frederikse déduisent une masse effective de trous d'environ $5 m_e$ ⁽⁵³⁾. La valeur de la mobilité à basse température est discutable ; elle repose sur l'application de la relation $\mu_H = \sigma R_H$; σ et R_H n'ont peut-être pas la même origine. Nous verrons au chapitre VI que σ obéit à une loi de Mott.

- Magnétorésistance ⁽⁵⁹⁾

La magnétorésistance à 4,2 K est élevée, positive, $\frac{\Delta\rho}{\rho} \sim 3,5$ dans un champ de 200 KG et proportionnelle au carré du champ appliqué, quelle que soit la stoechiométrie. A $T \geq 77$ K, la magnétorésistance est à peine mesurable. La variation de $\Delta\rho/\rho$ est d'autant plus prononcée que la stoechiométrie est proche de la stoechiométrie idéale. Honig et al. ⁽⁵⁹⁾ montrèrent qu'il était nécessaire d'utiliser un modèle à deux bandes pour interpréter ces effets. Ils en déduisent que la mobilité à 4,2 K serait très élevée ($\mu \sim 1000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$). Le modèle de Honig et al. n'est peut-être pas correct, car, à 4,2 K, nous avons montré que la conductivité était extrinsèque et obéissait à une loi de Mott en $T^{-1/4}$ (Cf. chapitre VI).

2.4. Chaleur spécifique vers 450 K ^(60 - 64)

La chaleur spécifique de Ti_2O_3 a été mesurée par de nombreux auteurs et des écarts notables sont à signaler. La figure 9 représente les résultats les plus récents obtenus sur des monocristaux. Elle met en évidence une anomalie, étalée entre 400 K et 560 K, de la variation thermique de la chaleur spécifique C_p . Le maximum de C_p a lieu à ~ 465 K ; c'est sur le même intervalle de température (400 - 500 K) que l'anomalie de résistivité a lieu.

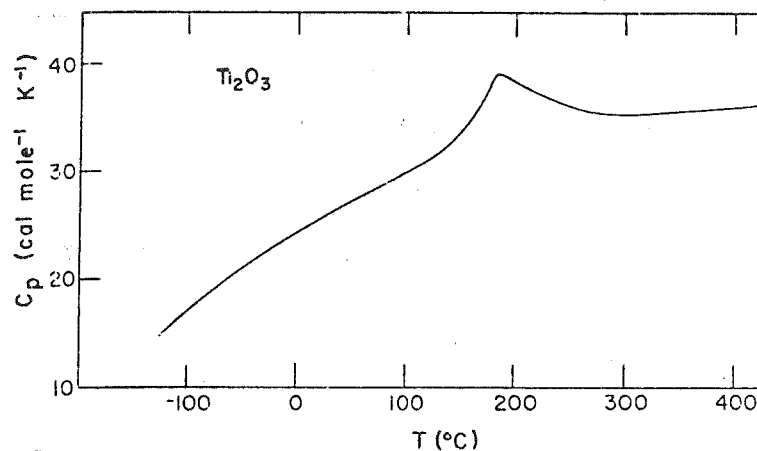


Fig. 9 : Chaleur spécifique en fonction de la température.

L'enthalpie de la transition est ~ 380 cal/mole, et la température de Debye Θ_D est d'environ 670 K. Remarquons que la température de transition $T_t \approx 450$ K est relativement proche de Θ_D . La valeur à saturation de C_p est de 35 cal/mole ; elle est supérieure à la valeur classique attendue $15 R = 30$ cal/mole. Ceci dénote de fortes interactions anharmoniques. Au chapitre VIII, nous analysons les origines possibles de l'anomalie de C_p à 450 K.

2.5. Susceptibilité magnétique statique de Ti_2O_3 en poudre

Les résultats de différents auteurs sont à peu près en accord (65-69).

La figure 10 illustre la variation thermique de la susceptibilité de Ti_2O_3 pulvérulent.

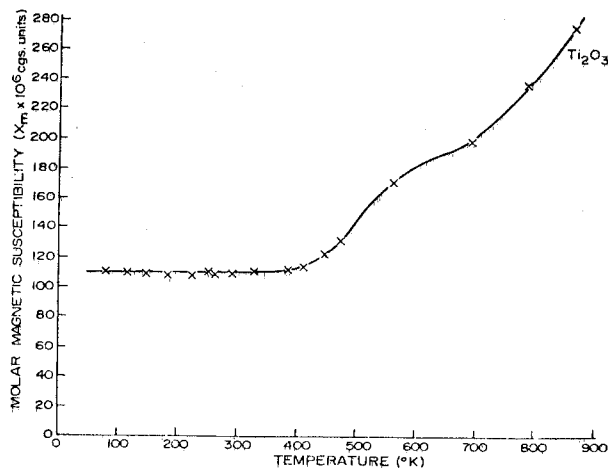


Fig. 10 : Susceptibilité magnétique en fonction de la température.

la susceptibilité est faible et constante jusqu'à ~ 400 K puis elle augmente notablement dans la région de transition et continue à croître aux températures plus élevées. Goodenough a suggéré que cette susceptibilité correspondait à un paramagnétisme de Pauli renforcé par échange.

A la suite de nos mesures de susceptibilité sur monocristaux, nous discutons au chapitre VIII ses origines possibles.

2.6. Effet Raman ^(70 - 71), constantes élastiques ^(72 - 73), atténuation ultrasonore ⁽⁷⁴⁾

La théorie des groupes des modes normaux de vibration montre qu'il ne peut exister que sept modes Raman actifs pour la structure corindon ; deux modes A_{1g} et cinq modes E_g . Ils sont tous observés dans Ti_2O_3 et la variation thermique de la fréquence de ces modes est représentée sur la figure 11.

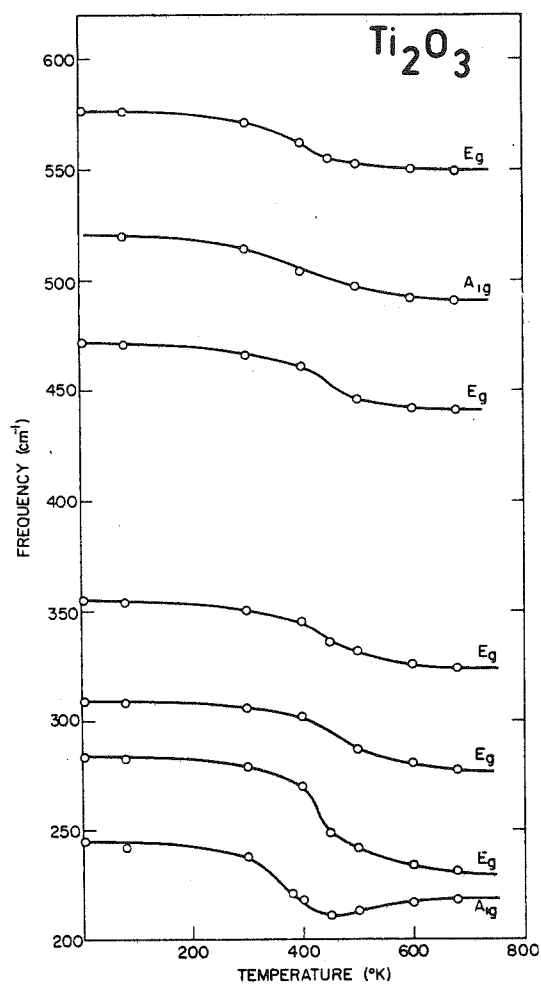


Fig. 11 : Variation de la fréquence des modes Raman en fonction de la température.

Soulignons que tous les modes persistent à la transition, qu'ils sont tous amortis à température croissante et qu'aucun mode nouveau n'apparaît. Le mode qui possède l'énergie la plus basse est un mode A_{1g} . Celui-ci s'amortit par chauffage puis sa fréquence croît à nouveau aux températures élevées.

Notons que, dans Al_2O_3 , Cr_2O_3 ⁽⁷⁵⁾, V_2O_3 ($T > 150$ K)⁽⁷⁶⁾, le mode de plus basse énergie est un mode E_g et non pas A_{1g} . Cette différence de comportement n'est pas comprise actuellement.

Le mode le plus amorti, à l'approche de la transition, est le mode de basse fréquence A_{1g} ; sa fréquence décroît de ~ 15 % et son intensité augmente fortement vers 450 K. Ce mode correspond à un mouvement l'un vers l'autre des cations d'une paire le long de c_H tandis que les anions oscillent en phase avec les cations.

L'effet Raman a, par ailleurs, été étudié sous contrainte à la température ambiante⁽⁷⁷⁾. Sous l'effet d'une contrainte appliquée le long de c_H , la fréquence des modes A_{1g} augmente. Elle décroît lorsque la contrainte est appliquée le long de a_H . Pour une contrainte appliquée le long de a_H , la fréquence des cinq modes E_g diminue. Il n'apparaît pas de levée de dégénérescence de ces modes, contrairement à ce qui a lieu dans Al_2O_3 . Une telle anomalie est encore inconnue.

Les constantes élastiques diminuent toutes à l'approche de la transition par température croissante puis augmentent pour $T > 450$ K (Fig. 12). En revanche, seule la constante C_{13} augmente avec T puis diminue ensuite aux hautes températures. La constante C_{14} est particulièrement faible ; elle est environ 10 fois plus faible que celle de Al_2O_3 ; les autres constantes sont par contre très comparables. La figure 12 montre que le minimum de C_{33} apparaît à une température supérieure à celle des autres mini-

ma. L'interprétation de ces comportements repose sur l'existence d'une contribution électronique négative aux constantes élastiques ⁽⁷²⁾. Cette interprétation conduit à admettre que les bandes sont très sensibles aux déformations élastiques.

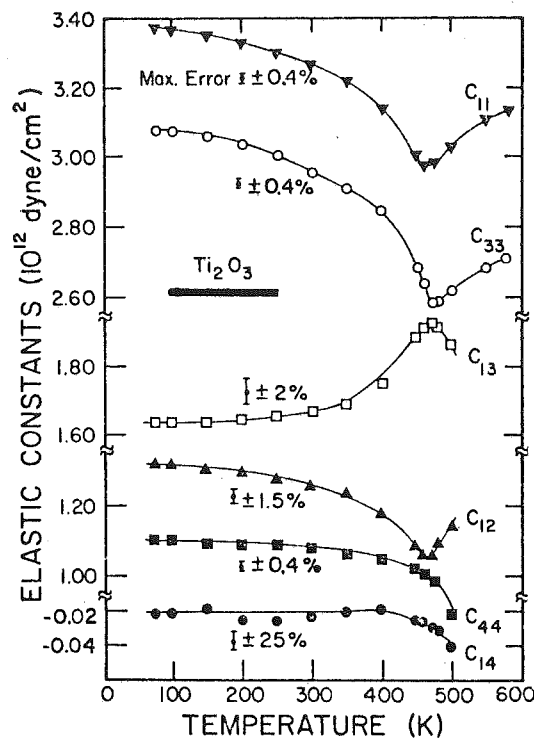


Fig. 12 : Variation des constantes élastiques en fonction de la température.

L'atténuation ultrasonore, étudiée entre 298 et 525 K ⁽⁷⁴⁾, présente un maximum étalé vers 450 K. Celui-ci a été interprété en invoquant la variation de l'effet d'écran entre cations quand les populations des bandes de valence et de conduction sont modifiées sous l'effet de la température.

2.7. Réflectivité, ESCA

Faisant suite à des mesures d'absorption optique sur poudres ⁽⁷⁸⁾, les mesures de réflectivité en lumière polarisée entre 0,5 eV et 10 eV à 300 K, de Sh. Shin et al. ⁽⁷⁹⁾, complétées par celles de G. Lucovsky et al. ^(80 - 81) entre 6,2 meV et 0,5 eV à $T \geq 300$ K ont permis en les joignant à d'autres résultats expérimentaux, de confirmer le diagramme des niveaux d'énergie avancé par Goodenough ⁽²⁷⁾ et Honig ⁽²⁷⁾ et qui sera évoqué au § 3 où nous discutons les modèles théoriques.

Lucovsky a montré à partir des mesures de réflectivité à $T \geq 300$ K que la largeur de la bande interdite diminuait avec la température pour s'annuler vers 480 K. L'analyse du spectre de réflectance que cet auteur a effectuée conduit à adopter la valeur $\sim 0,18$ eV pour la largeur de la bande interdite à 300 K. Cette valeur est assez comparable à celle tirée des mesures électriques ⁽⁵²⁾.

Ajoutons par ailleurs que des mesures de spectroscopie ESCA de Shina et Honig ⁽⁸²⁾ dans la région de transition indiquent qu'il y a une augmentation de l'intensité observée, autour du niveau de Fermi à $T > 450$ K. Ces derniers résultats sont compatibles avec le diagramme des niveaux d'énergie proposé par Goodenough.

2.8. Conclusion

Malgré une certaine dispersion des résultats rapportés dans la littérature, il est bien établi que Ti_2O_3 passe vers 450 K d'un état semi-conducteur de type p à un état métallique ou semimétallique. La variation rapide de la résistivité s'accompagne d'anomalies de paramètres de réseau, de chaleur spécifique, de susceptibilité, de spectres Raman, des constantes élastiques, du spectre ESCA.

3. THEORIES DE LA TRANSITION ISOLANT - METAL DE Ti_2O_3 PUR

Nous nous intéressons ici aux origines possibles de la transition à 450 K dans Ti_2O_3 proposées par différents auteurs. Auparavant, nous précisons la structure des niveaux d'énergie de Ti_2O_3 .

3.1. Niveaux d'énergie dans Ti_2O_3 et structure de bandes

Afin d'expliquer certaines des propriétés observées, un diagramme phénoménologique de niveaux d'énergie compatible avec la symétrie $R\bar{3}c$ ⁽⁸³⁾ et basé sur l'importance des liaisons covalentes $Ti^{3+} - Ti^{3+}$ dans les paires de cations le long de c_H a été proposé par Goodenough et Honig ⁽⁸⁴⁾. La validité de ce diagramme est bien admise aujourd'hui ; nous le décrivons ci-dessous.

Le champ cristallin dû aux oxygènes est en première approximation de symétrie octaédrique et décompose les cinq niveaux $3d^1$ d'un cation Ti^{3+} en deux niveaux supérieurs E_g et trois niveaux T_{2g} inférieurs. Les trois niveaux T_{2g} se décomposent à leur tour, sous l'effet de la composante trigonale du champ cristallin, en un sous-niveau a_{1g} non dégénéré et deux sous-niveaux e_g dégénérés deux fois.

Les orbitales a_{1g} (d_{z^2}) ont leurs lobes les plus larges dirigés le long de c_H et il existe un fort recouvrement entre orbitales a_{1g} d'une paire $Ti - Ti$ le long de c_H . Les orbitales e_g donnent naissance à une paire d'orbitales e_g (σ) formant des liaisons σ avec les anions premiers voisins et à une paire d'orbitales e_g (π) formant des liaisons π avec les cations premiers voisins dans le plan perpendiculaire à c_H (plan de base).

Les orbitales e_g (π) permettent de construire des bandes e_g (π) par suite des interactions cation - cation dans le plan de base. Par ailleurs, nous avons vu que chaque anion est lié à quatre cations proches

voisins ; Goodenough suggère que les orbitales a_{1g} des quatre cations les plus proches d'un anion donné se couplent par liaison covalente avec les orbitales anioniques, ce qui élargit les niveaux a_{1g} en bandes. Les atomes de Ti étant groupés par paires (elles sont l'analogie de molécules H_2), les états a_{1g} et e_g se décomposent en états liants (a_{1g} , e_g) et antiliants (a_{1g}^* , e_g^*). Cette décomposition est plus forte pour les états a_{1g} que pour les états e_g .

La bande a_{1g} liante est remplie avec un électron et Ti_2O_3 est isolant à basse température ; il est donc raisonnable de placer la bande a_{1g} (issue des orbitales a_{1g}) au-dessous de la bande e_g (issue des orbitales e_g) et le niveau de Fermi entre ces deux bandes. L'étude de la variation thermique de la séparation quadrupolaire, par effet Mössbauer ⁽⁵⁰⁾, semble confirmer cette répartition des bandes. La bande a_{1g} sera la bande de valence, pleine à $T = 0K$ et la bande e_g sera la bande de conduction.

A partir de ces considérations, le diagramme des niveaux d'énergie proposé par Goodenough et Honig, et compatible avec les expériences, est celui représenté sur la figure 13.

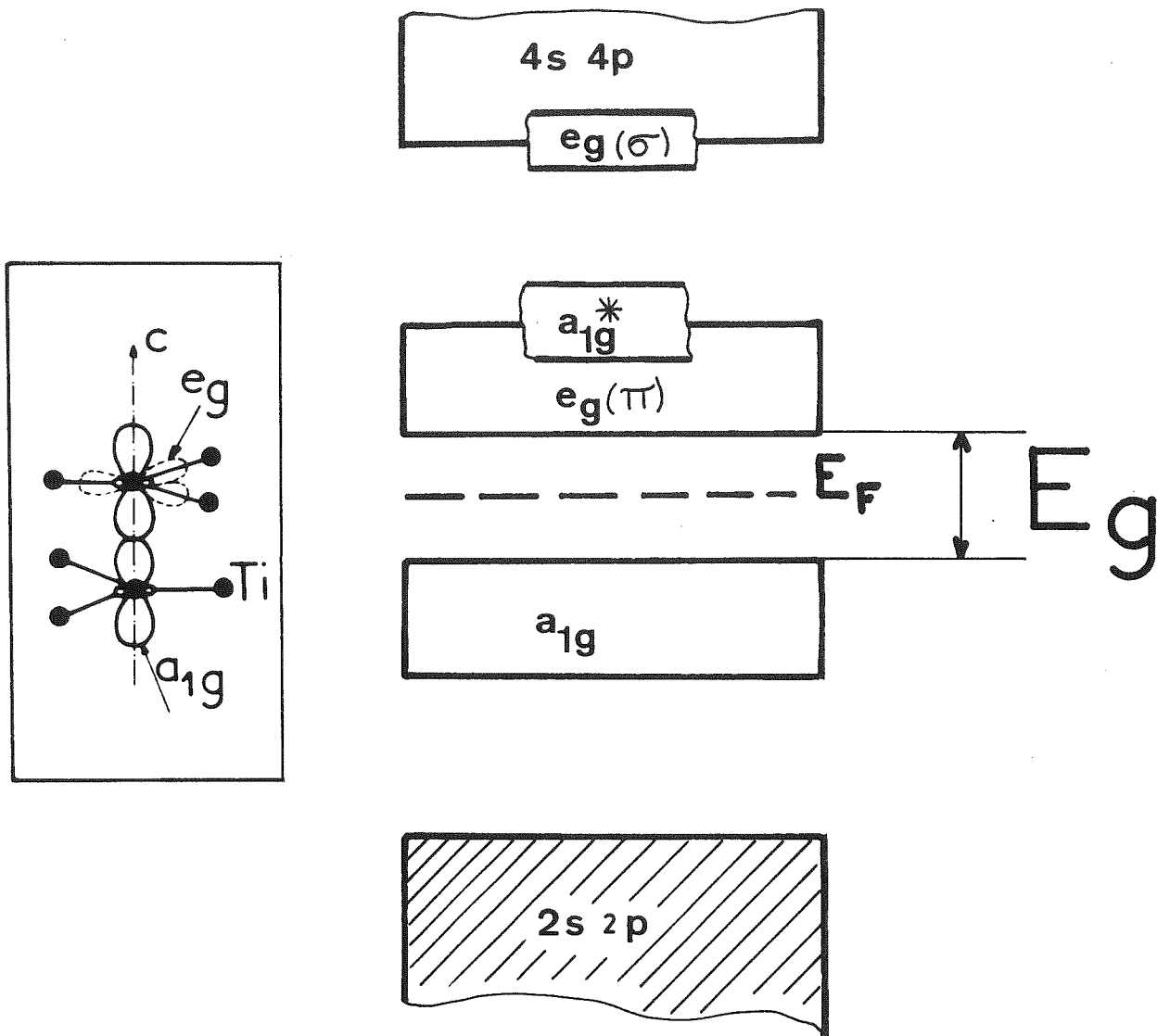


Fig. 13 : Niveaux d'énergie dans Ti_2O_3 (d'après Goodenough).
L'encart schématise les orbitales a_{1g} et e_g .

Ces auteurs ne tiennent compte qu'empiriquement des couplages covalents cations - cations. Les calculs récents de Askhenazi et al. (85 - 86) permettant d'obtenir les vingt bandes 3d de Ti_2O_3 donnent des résultats qualitativement en accord avec ce schéma. Mais le détail des bandes reste incertain. Ces calculs ne permettent pas d'obtenir de bande interdite entre la bande a_{1g} et la bande e_g ; il est nécessaire pour cela d'incorporer dans les calculs l'effet des corrélations électrons - électrons (87). En fait, de tels calculs sont assez douteux car la précision des calculs de structure de bandes ne permet pas de prévoir des largeurs de bande interdite très petites ($\sim 0,1$ eV).

3.2. Modèle phénoménologique de Goodenough et Honig (84)

Par excitation thermique, les électrons passent des orbitales a_{1g} vers les orbitales e_g (π) liantes, ce qui crée des liaisons Ti - Ti perpendiculaires à c_H aux dépens des liaisons parallèles à c_H . L'affaiblissement des liaisons parallèles à c_H et le renforcement des liaisons perpendiculaires à c_H conduit à une augmentation du rapport c_H/a_H . A température croissante, la bande a_{1g} est déstabilisée et son énergie augmente ; la bande e_g s'élargit et la largeur de la bande interdite décroît peu à peu pour s'annuler vers 450 K.

Il y aurait dans ce modèle un fort recouvrement des bandes a_{1g} et e_g à $T > 450$ K. Selon Honig, l'entropie de la transition serait due aux phonons.

L'idée de liaisons covalentes Ti - Ti et de recouvrement de bandes est bien admise mais le mécanisme moteur de la transition reste obscur de même que le degré de recouvrement des bandes a_{1g} et e_g .

3.3. Modèle de polarons de Mott (88)

Le modèle que Mott a développé reprend l'idée de Goodenough mais introduit des éléments nouveaux.

Compte-tenu de la valeur de la résistivité dans l'état métallique, 0,1 électron par atome de Titane dans la bande de conduction e_g serait suffisant pour induire la transition. La largeur de la bande interdite E_g ($a_{1g} - e_g$) serait ~ 1 eV et la valeur expérimentale (0,1 - 0,2 eV) proviendrait de ce que les électrons sont "lourds" et forment des "polarons" (Cf. chapitre I), de sorte que la largeur de la bande interdite effective mesurée serait non pas E_g mais $E_g - 2W_p$ où W_p est l'énergie de formation d'un polaron. A toute température, le transport est dû aux trous "légers" de la bande de valence a_{1g} .

Par chauffage, E_g diminue car le rapport c_H/a_H augmente et, à haute température, $E_g \sim 2W_p$ de sorte que la bande interdite effective devient très faible, ce qui explique le comportement métallique au-dessus de 450 K. Dans ce modèle, il n'y a pas nécessairement recouvrement des bandes a_{1g} et e_g vers 450 K.

La masse effective des électrons est suffisamment élevée ($m^* \sim 30 m$) pour qu'à $T > 450$ K ces électrons ne soient plus dégénérés. Comme la température de dégénérescence serait $T \sim 800$ K, ces électrons contribuent notablement à l'anomalie de chaleur spécifique. Ainsi, selon Mott, l'enthalpie de formation de ces porteurs serait: $\Delta H = \frac{3}{2} n RT$ (n est le nombre d'électrons par formule Ti_2O_3). En comparant à $\Delta H_{exp} \sim 380$ cal/mole, on tire $n \sim \frac{1}{3}$ soit $n \sim \frac{1}{6}$ électron/Ti. Cette valeur est du même ordre que celle ($\sim 0,1$) nécessaire pour expliquer la résistivité au-dessus de 450 K.

Le mécanisme moteur de la transition serait l'entropie du gaz d'électrons lourds, non dégénéré.

3.4. Modèle de Zeiger et al. (89 - 90 - 91)

Ce modèle introduit l'idée d'un recouvrement de bandes. Zeiger et al. (89 - 90) partent d'un hamiltonien de Hubbard à deux bandes auquel ils ajoutent de façon phénoménologique une interaction électrons - phonons de façon à coupler ces deux bandes au réseau. Ils calculent, dans l'approximation de Hartree-Fock, l'énergie libre F du système. F contient les répulsions coulombiennes dans chaque bande, l'énergie élastique et l'entropie des deux bandes. Ces auteurs obtiennent la variation thermique du nombre de porteurs, de c_H/a_H , de la chaleur spécifique, des modes Raman, de la susceptibilité magnétique.

L'accord avec l'expérience n'est pas très bon, en particulier dans le cas de la susceptibilité, bien que le nombre de paramètres ajustables soit assez grand. Retenons, cependant, que le résultat le plus significatif de ce calcul est qu'un minime changement de l'énergie de corrélation affecte beaucoup la transition. En d'autres termes, la transition serait davantage gouvernée par les corrélations électrons - électrons que par les interactions électrons - réseau.

3.5. Modèle phénoménologique de Barros et al. (92)

Le modèle de recouvrement de bandes que décrivent ces auteurs reflète assez bien l'anomalie de chaleur spécifique et la variation thermique des constantes élastiques mais la valeur du saut de résistivité prédite est beaucoup plus grande que celle observée.

L'origine exacte de la transition n'est pas étudiée, il s'agit d'une étude phénoménologique qui permet de montrer qu'une diminution de E_g introduit une transition semiconducteur - métal accompagnée d'anomalies de nombreuses propriétés physiques.

Ce modèle utilise deux bandes paraboliques de largeurs différentes et indépendantes de la température. La description de la variation thermique des constantes élastiques C_{ij} est obtenue en utilisant la théorie du potentiel de déformation et en supposant que la variation thermique des C_{ij} est d'origine électronique. Le résultat du calcul est que la largeur de bande interdite E_g doit décroître notablement avec la température. Le recouvrement des bandes a_{1g} et e_g serait très fort vers 500 K. Les largeurs de bandes W sont des paramètres ajustables du modèle :

$$W(a_{1g}) \sim 1 \text{ eV} ; W(e_g) \sim 0,3 \text{ eV} .$$

En utilisant les mêmes paramètres et la même variation thermique de E_g , ces auteurs calculent la variation thermique de la chaleur spécifique C_p en supposant que l'anomalie de C_p vers 450 K est d'origine électronique.

3.6. Autres modèles

Avant que l'absence d'ordre antiferromagnétique ne soit clairement établie dans Ti_2O_3 , des modèles d'ondes de spin antiferromagnétiques avaient été avancés (93 - 94 - 95). D'un autre côté, le modèle Falicov-Kimball (Cf. chapitre I) avait été appliqué à Ti_2O_3 mais la bande a_{1g} aurait due y jouer le rôle d'un niveau localisé, ce qui n'est guère réaliste.

3.7. Conclusions

Malgré leur diversité, tous les mécanismes de transition évoqués ci-dessus invoquent un recouvrement progressif de deux bandes de symétries respectives a_{1g} et e_g . Ils admettent que ces bandes sont particulièrement sensibles aux distances Ti - Ti et Ti - O. Ils diffèrent sur la nature du mécanisme moteur de la transition. Le problème est de savoir si la transition provient d'une redistribution des électrons dans les bandes, ce qui produit la variation anormale de c_H/a_H , ou si c'est le contraire. L'importance des corrélations n'est pas connue ; le rôle des interactions électrons - phonons semble important (polarons).

Nous discuterons plus en détail l'origine de la transition au chapitre VIII.

4. LES COMPOSES MIXTES $(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_3$

4.1. Introduction

L'incorporation d'électrons 3d supplémentaires par dopage au Vanadium devrait permettre de mieux comprendre les propriétés électroniques de Ti_2O_3 et le rôle de la formation des paires cation - cation dans Ti_2O_3 . Ce dopage a conduit à de remarquables résultats expérimentaux :

a) La température de la transition semiconducteur - métal n'est pas déplacée par le dopage mais l'anomalie de résistivité disparaît complètement pour $x \sim 0,10$.

b) Il apparaît une anomalie de chaleur spécifique à très basse température.

De nombreux modèles théoriques furent avancés pour expliquer ces résultats. Nous verrons aux chapitres VI et VII que nos mesures magnétiques conduisent à une remise en cause de ces modèles.

4.2. Aspects cristallographiques

Ti_2O_3 et V_2O_3 sont miscibles en toutes proportions. Les figures 14a et 14b résument les résultats des études structurales sur des monocristaux effectuées par W.R. Robinson (96 - 97) à 300 K et qui font suite à des études sur des poudres (98 - 99).

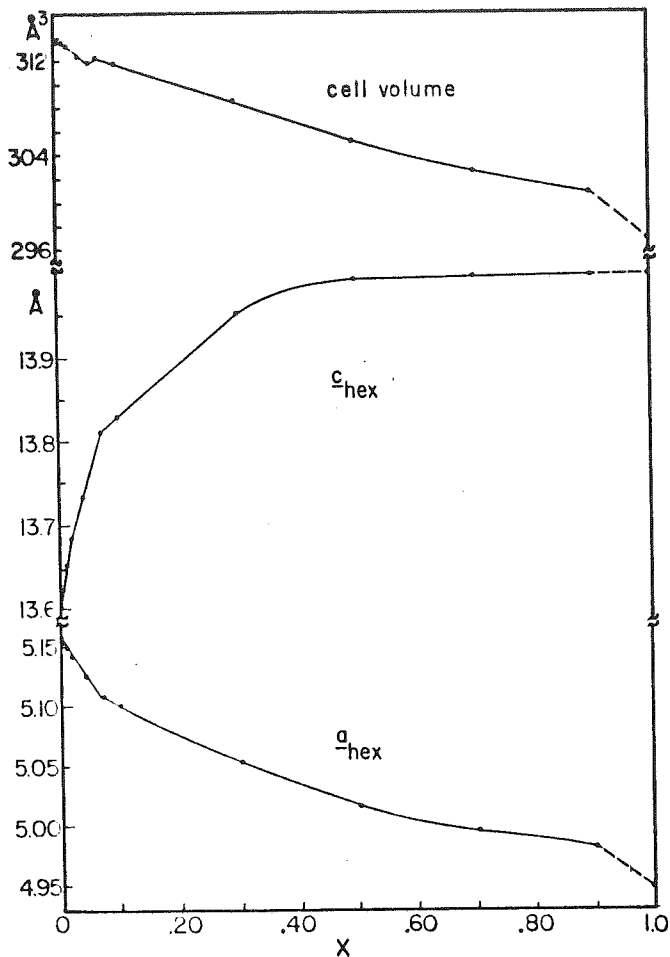


Fig. 14 a. : Paramètres de réseau en fonction de x.

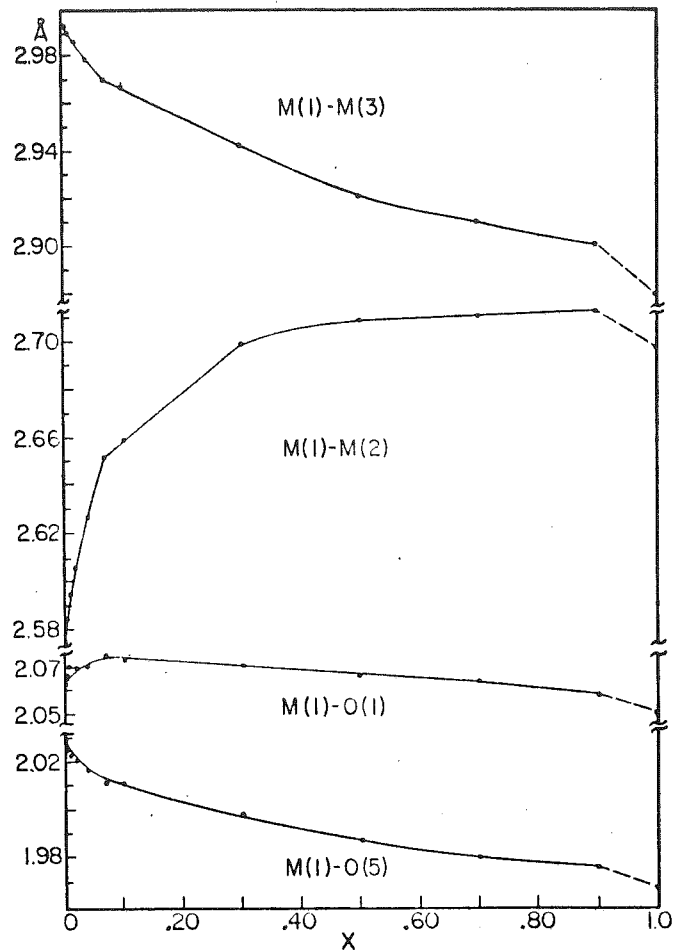


Fig. 14 b. : Distances cation - cation et cation - anion en fonction de x.

L'incorporation de V dans la matrice Ti_2O_3 a pour effet d'augmenter c_H tout en diminuant a_H . Tout au long de la série, la structure corindon de Ti_2O_3 est conservée. La distance cation - cation dans une paire $M_1 - M_2$ le long de c_H augmente avec x tandis que la distance $M_1 - M_3$ entre cations premiers voisins, dans le plan perpendiculaire à c_H , diminue. c_H augmente fortement lorsque $x \sim 0,02$ et continue de croître jusque vers $x \sim 0,50$ tandis que a_H décroît de façon plus monotone tout au long de la série. Le volume de la maille est une fonction décroissante de x. Cette évolution des paramètres de réseau présente des écarts très importants par

rapport à une simple loi de Vegard et doit être reliée à la formation progressive des liaisons covalentes cation - cation. On observera que $a(x) - a(x = 0)$ est proportionnel à $c(x) - c(0)$ lorsque $x \leq 0,02$.

Il est utile de rappeler que la variation thermique des paramètres de maille de Ti_2O_3 est telle que c_H augmente tandis que a_H diminue. Il existe donc une analogie entre l'effet du dopage au V et l'effet de la température. Cependant, il faut noter que le volume de la maille élémentaire de Ti_2O_3 pur augmente par chauffage ⁽⁴¹⁾ alors qu'il diminue par incorporation du Vanadium ⁽⁹⁶⁾.

4.3. Propriétés de transport

- Résistivité ⁽¹⁰⁰⁾

Faisant suite aux mesures de Kawakubo et al. ⁽⁹⁸⁾ de résistivité électrique et de paramètres de réseau de $(Ti_{1-x} V_x)_2 O_3$ pulvérulent, Chandrashekhar et al. ⁽¹⁰⁰⁾ étudièrent la résistivité de monocristaux de $(Ti_{1-x} V_x)_2 O_3$ ($0 < x < 0,10$) entre 77 K et 600 K (Fig. 15).

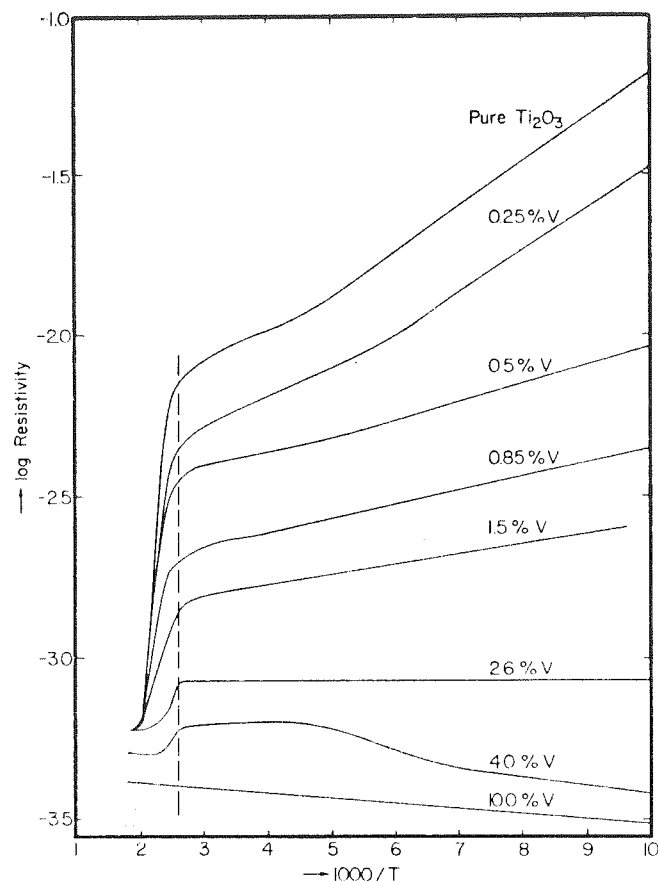


Fig. 15 : Variation du logarithme de la résistivité en fonction de l'inverse de la température.

Les résultats saillants sont les suivants :

a) A température donnée, la résistivité diminue avec x et tend vers $10^{-3} - 10^{-4} \Omega\text{cm}$ pour $x \sim 0,10$ à $T \sim 450 \text{ K}$. Cette valeur est du même ordre de grandeur que celle du Vanadium pur.

b) La transition à 450 K n'est pas déplacée par l'incorporation du V ; l'amplitude du saut de résistivité à 450 K décroît avec x et s'annule pour $x \gtrsim 0,04$. La phase métallique de Ti_2O_3 est complètement stabilisée à toute température dès que $x \sim 0,10$.

c) L'énergie d'activation de la résistivité à $T < 300 \text{ K}$ décroît avec x et s'annule vers $x \sim 0,02$.

- Pouvoir thermoélectrique (PTE) ⁽¹⁰¹⁾

Chandrashekhar et al. ⁽¹⁰¹⁾ ont également mesuré le PTE de $(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_3$ entre ~ 70 K et ~ 550 K. Le PTE reste positif quel que soit x et quelle que soit la température (Fig. 16).

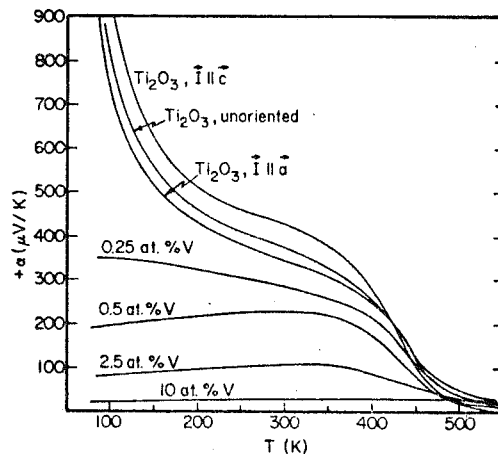


Fig. 16 : Pouvoir thermoélectrique en fonction de la température.

Le sens de la variation thermique du PTE dépend de x : pour $x \gtrsim 0,5$ % V, il augmente très faiblement par chauffage depuis les basses températures, puis diminue rapidement vers 450 K. Pour $x \sim 10$ % V, le PTE est une fonction monotone, faiblement croissante, de la température et il ne présente plus d'anomalie à 450 K, ce qui indique un comportement métallique.

- Effet Hall ⁽¹⁰²⁾

Le coefficient de Hall a été mesuré dans un champ magnétique de 150 KG à 4,2 K ⁽¹⁰²⁾. Il est toujours positif, quelle que soit la concentration et il diminue quand x augmente.

- Magnétorésistance (102-103)

Lorsque l'on incorpore du V dans Ti_2O_3 , la magnétorésistance reste positive aux faibles concentrations et varie comme H^2 , mais elle varie de moins en moins rapidement avec H à concentration croissante. Vers $x = 1 \% \text{ V}$, elle devient négative. Elle dépend peu de x pour $x > 1 \% \text{ V}$, à température donnée. Pour $x = 1 \% \text{ V}$, $\frac{\Delta\rho}{\rho} = -0,091$ à 150 KG ($T = 4,2 \text{ K}$).

A très basse température, la magnétorésistance $\frac{\Delta\rho}{\rho}$ pour $x = 1 \% \text{ V}$ est singulière (Fig. 17).

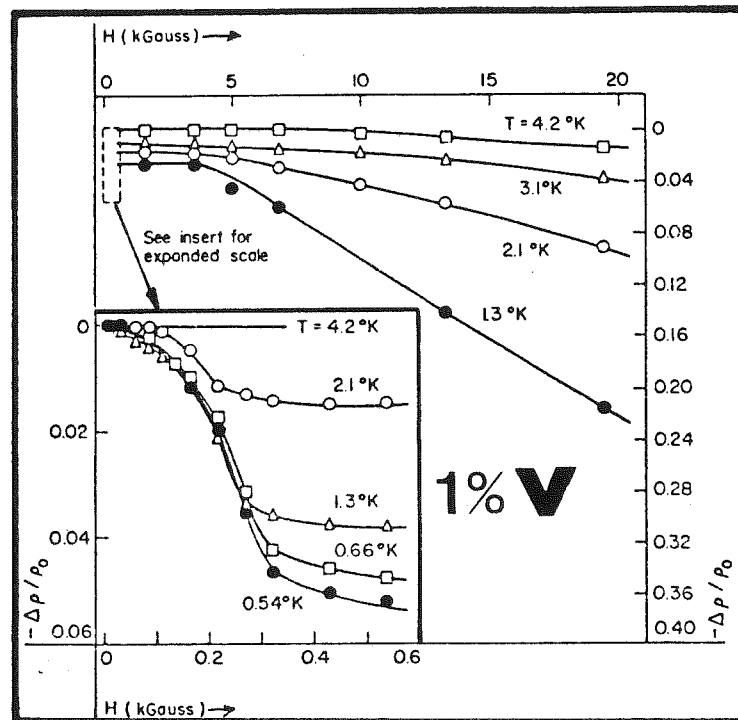


Fig. 17 : Magnétorésistance négative en fonction du champ appliqué.

Vers $T \sim 0,5$ K, $\frac{\Delta\rho}{\rho}$ décroît brutalement en champ faible (~ 200 G) puis d'une manière lente aux champs plus élevés. Ces phénomènes avaient été interprétés en supposant que le Vanadium n'était pas magnétique, et avaient été attribués à des impuretés de Fer (~ 10 ppm) subissant un effet Kondo. Nous verrons au chapitre VII que cette interprétation est incorrecte et que la diffusion des porteurs est due à des moments locaux sur le Vanadium.

Précisons enfin que la magnéto-résistance est très peu anisotrope pour toutes les concentrations étudiées.

4.4. Chaleur spécifique à 450 K et à très basse température

- Les résultats de mesures de chaleur spécifique dans la région de transition semiconducteur - métal, obtenus par Barros et al. ⁽⁶³⁾, sont représentés sur la figure 18.

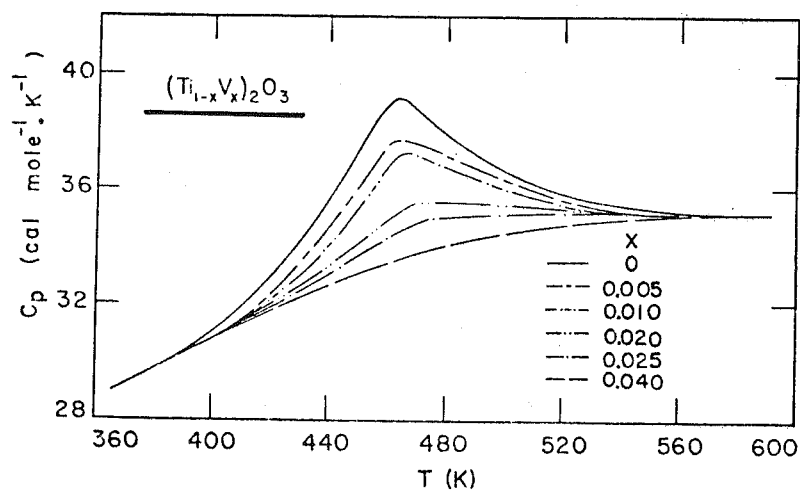


Fig. 18 : Variation de la chaleur spécifique en fonction de la température.

Ils confirment l'absence de déplacement de la température de transition avec x et montrent que l'anomalie de chaleur spécifique s'atténue progressivement avec x pour disparaître complètement lorsque $x \sim 0,04$.

- Dans une série d'articles ⁽¹⁰⁴⁻¹⁰⁵⁻¹⁰⁶⁾ Sjöstrand et Keesom ont étudié entre 0,4 K et 20 K la chaleur spécifique de $(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_3$ pour $0,019 \leq x \leq 0,103$. Dans cet intervalle de concentration, $(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_3$ a un comportement métallique (Cf. § 4.3). Ces auteurs observent que la chaleur spécifique contient un terme linéaire en température suivi d'un maximum arrondi puis d'une décroissance lente aux températures les plus élevées. Dans le cas où $(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_3$ est encore semiconducteur ($x \leq 0,01$, Cf. § 4.3), Sjöstrand obtient aussi une anomalie de chaleur spécifique ⁽¹⁰⁷⁾ de même que Myako ⁽¹⁰⁸⁾ pour $x = 0,01$. Le coefficient γ du terme en T de la chaleur spécifique est anormalement élevé et décroît lorsque x augmente (Fig. 19) ; $\gamma \approx 100 \text{ mJ/mole K}^2$ pour $x = 0,019$ (cette valeur de γ est du même ordre que celle rencontrée dans SmS rendu métallique par l'application d'une pression ($\gamma = 140 \text{ mJ/mole K}^2$)).

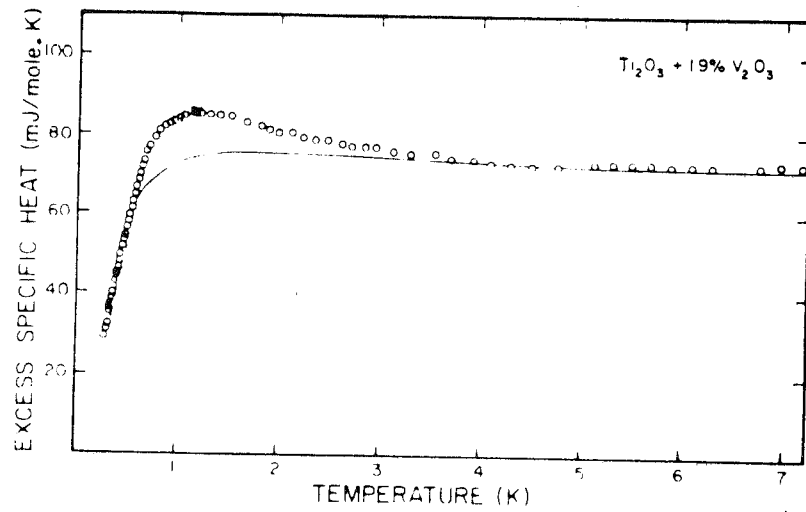


Fig. 19 a. : Chaleur spécifique à basse température de $\text{Ti}_2\text{O}_3 + 1,9\% \text{V}_2\text{O}_3$.

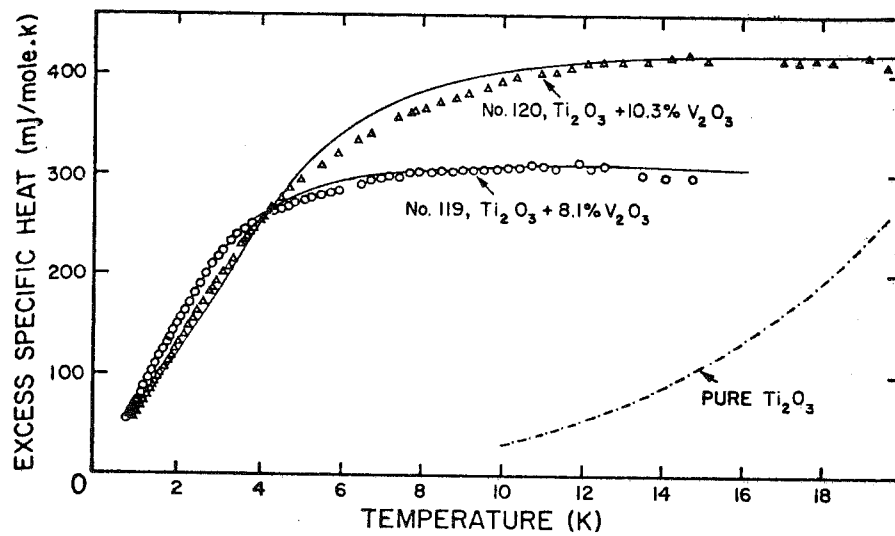


Fig. 19 b. : Chaleur spécifique à basse température de $\text{Ti}_2\text{O}_3 + 8,1\% \text{V}_2\text{O}_3$
et de $\text{Ti}_2\text{O}_3 + 10,3\% \text{V}_2\text{O}_3$.

La température du maximum de chaleur spécifique de $(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_3$ croît avec x .

Ces résultats remarquables ont donné naissance à plusieurs modèles théoriques que nous évoquerons plus loin (§ 5). Nous verrons que ces modèles ne tiennent pas compte des éventuelles propriétés magnétiques. Nous montrerons au chapitre VII, à la lumière de nos résultats expérimentaux, que l'anomalie de chaleur spécifique est liée à l'apparition d'un magnétisme de verres de spin.

4.5. Effet Raman, constantes élastiques, ESCA

- L'étude des spectres Raman de $(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_3$ ($0 < x < 0,30$) entre 80 K et 700 K de Shin et al. ⁽⁷¹⁾ a montré que l'incorporation de Vanadium dans Ti_2O_3 a pour effet d'abaisser la fréquence de tous les modes de vibrations. L'anomalie de la variation thermique des fréquences de vibrations vers 450 K disparaît peu à peu quand x croît (Fig. 20 et 21).

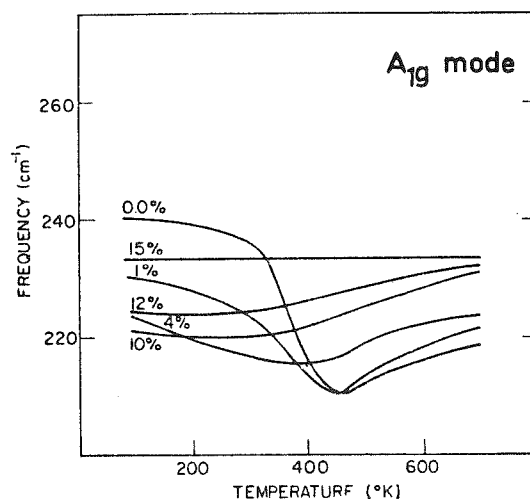


Fig. 20 : Variation de la fréquence du mode A_{1g} avec la température pour diverses concentrations de Vanadium.

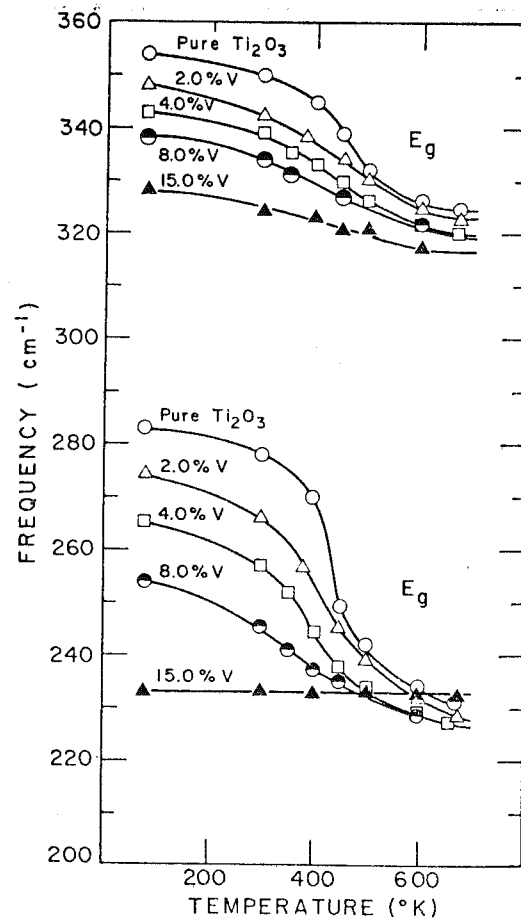


Fig. 21 : Variation de la fréquence des modes E_g en fonction de la température pour diverses concentrations en V.

Remarquons que le dopage au V produit un effet analogue à celui observé lors de l'échauffement au-dessus de 450 K de Ti_2O_3 pur.

- Les constantes élastiques de $(Ti_{1-x}V_x)_2O_3$ ($0 < x < 0,10$) mesurées par Bennett et Sladek⁽¹⁰⁹⁾ à 1,5 K présentent un comportement complexe :

- C_{11} et C_{12} augmentent avec x
- C_{44} , C_{14} et C_{13} diminuent
- C_{33} reste à peu près constante.

La variation des C_{ij} avec x n'est guère comparable à la variation thermique des constantes C_{ij} de Ti_2O_3 pur. Rappelons que, dans Ti_2O_3 , C_{11} et C_{12} diminuent par chauffage, C_{44} et C_{14} diminuent, C_{13} augmente et C_{33} diminue.

Les variations des C_{ij} avec x ont été interprétées par Van Zandt dans un modèle de bandes d'impuretés décrit au § 5.2.

- Par spectroscopie ESCA, entre 300 K et 580 K, Shina et Honig (82) ont observé que la densité d'états autour du niveau de Fermi augmentait avec x ; ce qui confirme la stabilisation de l'état métallique par dopage au Vanadium.

4.6. Effet Schottky à basse température

Eklund et Van Zandt (110) ont étudié l'effet tunnel inélastique à travers une barrière Schottky de $(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_3$ ($x = 0,02$). Ils observent, à basse température ($T \sim 1$ K), que la conductance $G = \frac{dI}{dV}$ de la jonction présente un minimum pour une tension de polarisation V_{pol} nulle. Ce minimum est symétrique par rapport à $V_{\text{pol}} = 0$. De la largeur de celui-ci et dans un modèle de bandes d'impuretés (décrit au § 5.2) Van Zandt en déduit une largeur de bande d'impuretés extrêmement faible (2 meV).

Ces auteurs ont étudié l'effet d'un champ magnétique sur G . La largeur du minimum de G dépend du champ magnétique appliqué, surtout aux champs faibles. Compte-tenu de l'existence d'une magnétorésistance anormale pour $x = 0,02$ (103) très sensible au champ, il n'est pas impossible que l'effet du champ magnétique sur G soit à relier davantage à l'existence d'un mécanisme de diffusion des porteurs par des moments localisés sur les atomes de Vanadium plutôt qu'à l'existence d'une bande d'impuretés.

4.7. Conclusion

Les résultats expérimentaux résumés ci-dessus montrent que l'incorporation de V dans Ti_2O_3 :

a) Stabilise la phase métallique haute température de Ti_2O_3 dès que $x \sim 0,10$.

b) Ne déplace pas la température de transition à 450 K.

c) Introduit un fort terme linéaire en T dans la chaleur spécifique à basse température.

La disparition de la transition à 450 K a lieu pour $x \sim 0,10$, d'après l'étude de la résistivité et de la chaleur spécifique à haute température. Par ailleurs, l'énergie d'activation de la résistivité s'annule vers $x \sim 0,02$.

En outre, d'après l'effet Raman, la variation thermique des fréquences des modes A_{1g} et E_g disparaît vers $x \sim 0,15$. La concentration de Vanadium pour laquelle la phase métallique est complètement stabilisée est de l'ordre de $\sim 0,10$.

Le mécanisme de transport sur un intervalle donné de température n'est pas clair et les grandeurs physiques caractéristiques de ce transport sont mal connues.

L'anomalie de chaleur spécifique à très basse température a suscité de nombreux développements théoriques, mais nos mesures magnétiques remettent ceux-ci en question.

5. MODELES THEORIQUES CONCERNANT $(Ti_{1-x}V_x)_2O_3$

5.1. Transition à 450 K

Le fait que l'incorporation du Vanadium augmente, à température donnée, le rapport c/a est assez bien compris dans les modèles de Goodenough et Mott. Le Vanadium entrerait à l'état V^{3+} en apportant un électron supplémentaire dans la bande e_g , ce qui renforce les liaisons cation - cation perpendiculaires à c. Il se produit un effet analogue à celui observé lors d'un échauffement de Ti_2O_3 pur, à savoir une augmentation de c/a . A son tour, l'augmentation de c/a due à l'incorporation du Vanadium entraîne

une diminution de la largeur de bande interdite. Mais on devrait s'attendre, dans ce contexte, à un déplacement de la température de transition, ce que l'on n'observe pas expérimentalement.

Mott suggère que la température de dégénérescence $T_F \sim 800$ K du gaz de polarons dans Ti_2O_3 pur ne dépend pas de la concentration en V. La température de transition est de l'ordre de $T_F/2$ et devrait être considérée comme étant la température vers laquelle le gaz de polarons commence à devenir non dégénéré. Le passage du régime dégénéré au régime non dégénéré est très progressif et ne serait pas sensible à ce dopage.

5.2. Anomalie de chaleur spécifique à basse température

Cette anomalie a été étudiée par Sjöstrand et Keesom puis par Van Zandt et par Mott et Friedman.

- Selon Sjöstrand et Keesom, le fort terme linéaire intervenant dans l'expression de la chaleur spécifique serait dû au caractère "unidimensionnel" de $(Ti_{1-x}V_x)_2O_3$ et à une température de Fermi très faible (~ 5 K) du gaz d'électrons. Mais un calcul, dans un modèle de liaisons fortes, dû à Van Zandt et Eklund ⁽¹¹¹⁾ a montré que les bandes n'ont pas de caractère unidimensionnel. De plus, la résistivité que ces derniers auteurs ont mesurée sur ces alliages est très faiblement anisotrope. Ce modèle ne s'avère donc pas physique.

- Selon Van Zandt ⁽¹¹²⁻¹¹³⁾, le Vanadium entre dans Ti_2O_3 à l'état V^{3+} avec deux électrons appariés dans un niveau a_{1g} (V) très profond situé en-dessous de la bande a_{1g} de Ti_2O_3 , de sorte que les ions V^{3+} ne seraient pas magnétiques.

Les niveaux vides e_g du Vanadium forment une bande d'impuretés très étroite qui pénètre dans la bande a_{1g} de Ti_2O_3 et se situe près du sommet de cette bande (Fig. 22).

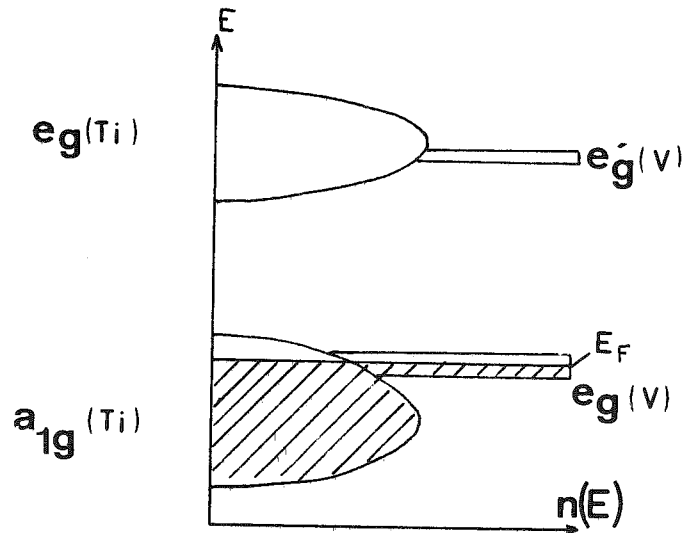


Fig. 22 : Modèle de bandes d'impuretés de Van Zandt.

Les électrons de la bande a_{1g} de valence de Ti_2O_3 se vident en partie dans les états d'impuretés du Vanadium et des trous (légers) apparaissent au sommet de la bande a_{1g} . Le niveau de Fermi est placé dans cette bande d'impuretés partiellement occupée. La très forte densité d'états au niveau de Fermi résultante est alors responsable du fort terme linéaire en T de la chaleur spécifique. Un bon accord avec l'expérience est obtenu en introduisant comme paramètres la largeur de la bande d'impuretés, son déplacement avec le dopage, les masses effectives des porteurs, etc... Van Zandt calcula aussi d'une part l'effet du champ magnétique sur la chaleur spécifique et obtint un bon accord avec l'expérience et d'autre part, les courbes d'aimantations de ces alliages. Nous verrons au chapitre VI que ses conclusions sont en profond désaccord avec nos mesures magnétiques.

La largeur de la bande d'impuretés qu'obtient Van Zandt est ≈ 2 meV ; cette valeur est beaucoup trop faible pour avoir une réelle signification physique.

Signalons enfin que ce modèle fut appliqué avec un certain succès à la description :

a) de l'effet tunnel inélastique à travers une barrière Schottky de $(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_3$, mais en utilisant des paramètres un peu différents⁽¹¹⁰⁾,

b) de la variation des constantes élastiques avec x ⁽¹⁰⁹⁾.

En ce qui concerne les barrières Schottky (Cf. § 4.6), Van Zandt tire de la largeur du minimum de la courbe de conductance $G = dI/dV$ en fonction de la tension de polarisation une largeur δ de bande d'impuretés de ~ 2 meV pour $x = 0,02$. Il utilise dans ce cas une bande d'impuretés gaussienne ; notons qu'il s'agissait d'une bande rectangulaire ($\delta \sim 2$ meV) dans l'interprétation des mesures de chaleur spécifique.

L'interprétation des mesures d'effet tunnel nécessite un nouveau paramètre qui est un certain élément de matrice de l'effet tunnel.

- Mott et Friedman avaient proposé, avant la mise en évidence des propriétés de verres de spin dans $(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_3$, que le fort terme linéaire intervenant dans la chaleur spécifique C_p soit dû à l'existence d'un gaz de polarons très lourds ($m^* \sim 1000m$) dégénéré à $T \sim 4$ K et écran-té par les trous légers de la bande a_{1g} . Dans ce modèle, la variation de cette contribution à C_p avec x était liée à une variation de la masse effective avec la concentration en V. Compte-tenu des nouvelles données expérimentales, ce modèle est maintenant rejeté par les auteurs eux-mêmes⁽¹¹⁴⁾.

5.3. Conclusions

Notre analyse des divers modèles théoriques montre qu'il n'existe pas de théorie satisfaisante permettant d'expliquer l'absence de déplacement de la transition à 450 K par incorporation de Vanadium dans Ti_2O_3 et que les interprétations de l'anomalie de chaleur spécifique à basse température sont assez diverses. Nous montrerons, à cet égard, dans les chapitres qui suivent, l'importance des mesures magnétiques pour la compréhension de cette anomalie. Nous démontrerons que l'anomalie est essentiellement d'origine magnétique et liée à l'apparition d'un magnétisme de verres de spin (Cf. chapitre VII).

6. PROPRIETES DE V_2O_3 ET DE V_2O_3 FAIBLEMENT DOPE AU TITANE (115)

6.1. Situation expérimentale

Dans V_2O_3 , le Vanadium est à l'état V^{3+} ($3d^2$) ; il y a donc dans ce système un électron de plus par cation que dans Ti_2O_3 (Ti^{3+} , $3d^1$). L'oxyde V_2O_3 a été de loin le plus étudié tant du point de vue expérimental que théorique et est particulièrement représentatif des problèmes posés par l'existence d'une transition Isolant - Métal. Nous résumons ci-dessous les propriétés physiques les plus marquantes et rappelons quelques interprétations théoriques de cette transition.

V_2O_3 présente deux transitions : l'une abrupte vers 150 K et l'autre, étalée, vers 500 K.

a) La transition à 150 K est marquée par :

- Un saut de résistivité de l'ordre de $10^{10} \Omega\text{cm}$ (Fig. 23).

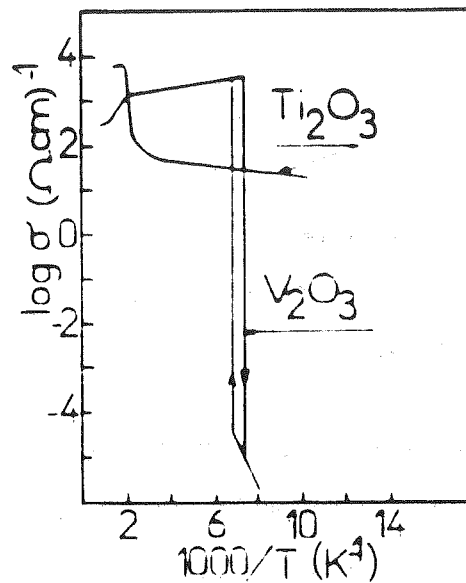


Fig. 23 : Variation du logarithme de la résistivité de V_2O_3 et Ti_2O_3 en fonction de l'inverse de la température.

Dans la phase isolante basse température, la largeur de bande interdite serait $\sim 0,15$ eV. Le pouvoir thermoélectrique change de signe à la transition. Il est positif à $T > 150$ K (dans Ti_2O_3 , il est toujours positif).

- Un pic étroit de chaleur spécifique.

- Un saut de susceptibilité magnétique d'un facteur ~ 2 .

Celle-ci est constante, anisotrope à $T < 150$ K ; elle suit une loi de Curie-Weiss à $T > 150$ K avec une constante de Curie extrapolée de l'ordre de $- 600$ K (Fig. 24).

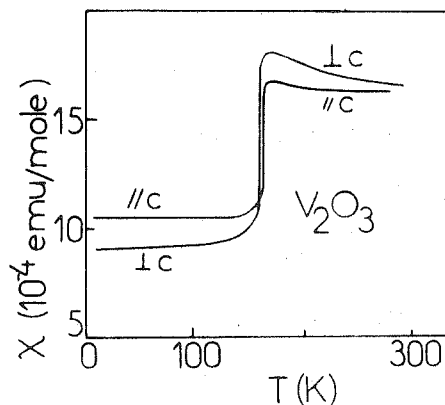


Fig. 24 : Variation thermique de la susceptibilité de V_2O_3 .

- Une distorsion structurale. La structure est isomorphe de celle de Al_2O_3 à $T > 150$ K et devient monoclinique à $T < 150$ K. Le volume de la maille élémentaire augmente lors de la transition vers la phase basse température. Le nombre de molécules par maille élémentaire est le même dans les deux phases.

- L'apparition d'un ordre à longue distance antiferromagnétique (d'après des mesures de diffraction neutronique et d'effet Mössbauer). Le moment magnétique par atome de Vanadium est de $1,2 \mu_B$ alors que l'on attendrait un moment de $2 \mu_B$ dans un modèle simple d'ions V^{3+} ($3d^2$). L'effet Mössbauer conduit, si nous extrapolons la courbe de variation thermique du champ hyperfin, à une température de Néel d'environ 220 K.

- Une variation progressive de l'intensité des modes Raman.

- La transition peut être supprimée soit par application d'une pression ($P \geq 26$ Kbar) soit en modifiant la stoechiométrie. Ueda et al. ⁽¹¹⁶⁾ ont montré, par des mesures de susceptibilité et d'effet Mössbauer, que $\text{V}_2\text{O}_{3+\delta}$ ($0,035 < \delta < 0,08$) est un antiferromagnétique métallique. Pour $\text{V}_2\text{O}_{3,06}$, $T_N = 10$ K. $\text{V}_2\text{O}_{3,04}$ possède une forte contribution linéaire en T à la chaleur spécifique ($\gamma \sim 56$ mJ/mole) ⁽¹¹⁷⁾. En outre, Mc Whan et al. ⁽¹¹⁸⁾ ont observé une faible anomalie de résistivité dans $\text{V}_2\text{O}_{3,04}$ vers ~ 40 K, mais n'ont pas obtenu d'anomalie de susceptibilité.

- Par dopage au Titane, la transition à 150 K est déplacée vers les basses températures et la phase métallique est stabilisée dès que l'on incorpore ~ 5 % de Titane dans V_2O_3 . Lorsque l'on introduit ~ 10 % Ti dans V_2O_3 , Mc Whan et al. ⁽¹¹⁹⁾ ont observé un fort terme linéaire en T dans la chaleur spécifique à basse température, qu'ils ont attribué à de fortes corrélations électroniques. Nous verrons que cette interprétation est vraisemblablement incorrecte, à la lumière de nos mesures de susceptibilité (Cf. chapitre IX).

- Par annihilation des positons, on n'observe pas de changement de la durée de vie des positons entre l'état isolant et l'état conducteur.⁽¹²⁰⁾

Les structures cristallographiques des deux phases sont représentées sur la figure 25.

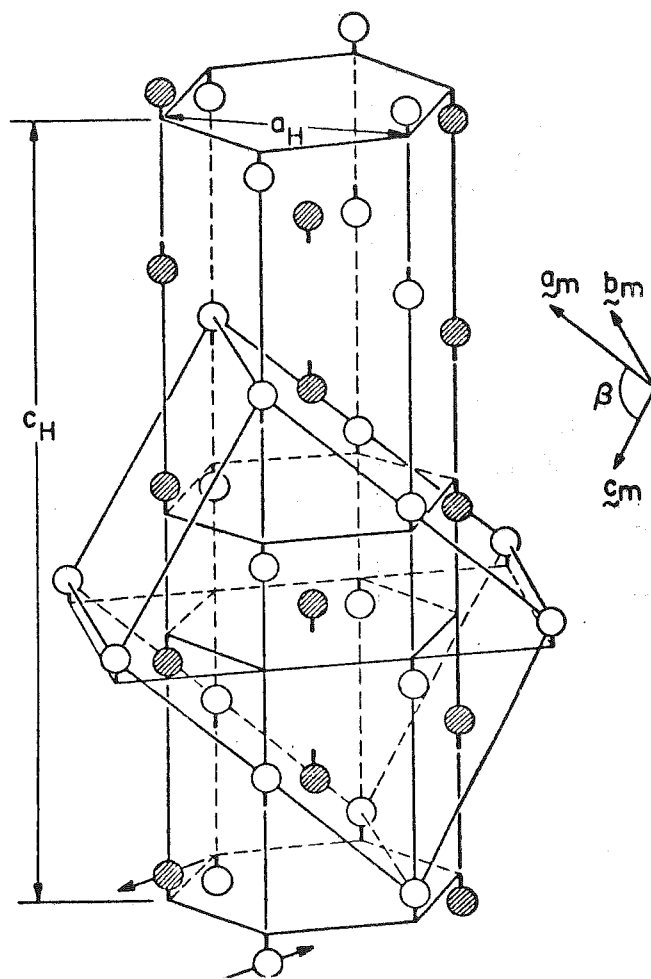


Fig. 25 : Maille hexagonale et monoclinique de V_2O_3 et structure magnétique à $T < 150$ K.

La distorsion monoclinique est telle que $b_{\text{monocl.}} \equiv a_{\text{hex.}}$; elle implique que les distances V - V augmentent en passant de l'état métallique (M) à l'état isolant (I) alors que c_H diminue à la transition et que a_H augmente par refroidissement en-dessous de 150 K (Fig. 26).

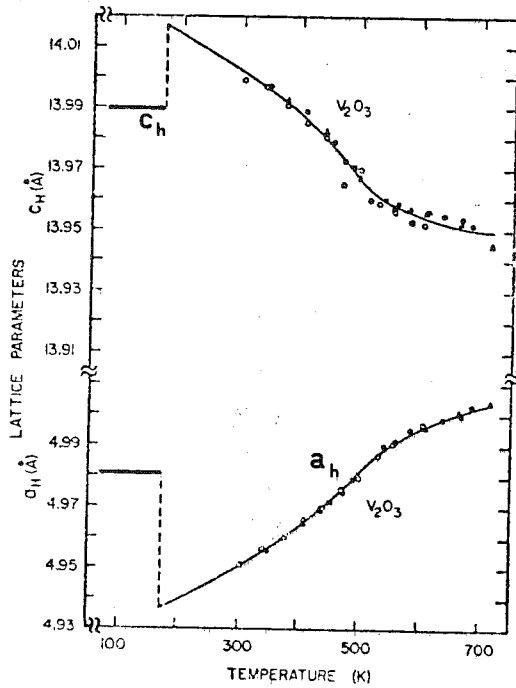


Fig. 26 : Variation thermique des paramètres a_h et c_h de V_2O_3 .

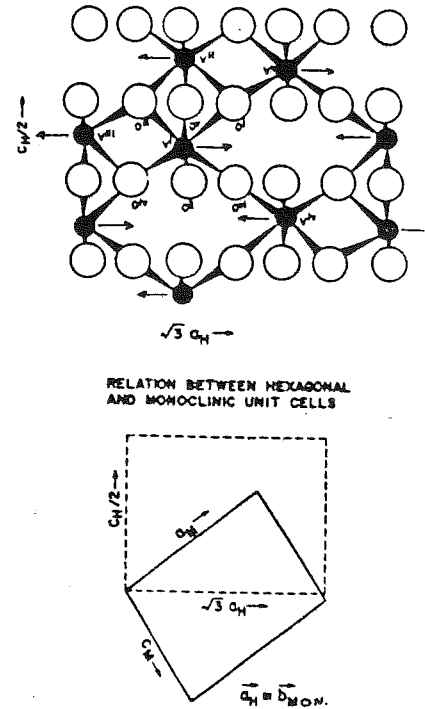


Fig. 27 : Projection de la structure sur un plan perpendiculaire à l'axe $[110]$.

A la transition $M \rightarrow I$, les distances $V_1 - V_2$ à travers les faces adjacentes des octaèdres d'oxygène augmentent brusquement de 2,700 à 2,745 Å. Les distances $V_1 - V_3$ à travers les arêtes des octaèdres augmentent de 2,872 à 2,987 Å.

Les distances $V_1 - V_3$ (Fig. 27) dans le plan ($a_{\text{monocl}} - c_{\text{monocl}}$) et $V_1 - V_3$ entre Vanadiums appartenant à des plans adjacents ne changent pas de façon significative.

La structure magnétique déterminée par Moon aux neutrons polarisés⁽¹²¹⁾ montre que les plans ferromagnétiques sont des plans $(010)_{\text{monocl}}$. Les paires V - V le long de c sont couplées ferromagnétiquement.

D'un plan $(010)_{\text{monocl}}$ au plan adjacent, le couplage est antiferromagnétique. Les moments seraient dirigés dans les plans ferromagnétiques et feraient un angle de $\sim 71^\circ$ avec le pseudo axe c_{hex} .

Il est important de noter que les distances V - V qui augmentent à la transition $M \rightarrow I$ correspondent aux paires V - V à spins parallèles. Les distances V - V qui restent constantes sont les paires à spins antiparallèles⁽¹²²⁾.

b) La transition à 500 K est caractérisée par :

- Une faible augmentation de résistivité lorsque l'on élève la température au-dessus de 500 K.
- Une faible anomalie étalée de chaleur spécifique.
- Une faible anomalie étalée de susceptibilité.
- Une anomalie ou pas d'anomalie (selon les auteurs) du déplacement de Knight.
- Un temps de relaxation nucléaire $\frac{1}{T_1}$ qui suit la loi de Korringa à $T < 500$ K et qui devient indépendant de T à $T > 500$ K.
- Des effets d'hystérésis ou des effets métallurgiques controversés⁽¹²³⁾.

- Une augmentation progressive de a_H et une diminution de c_H par chauffage alors que $(V_1 - V_3) // a$ augmente et $(V_1 - V_2) // c_{hex}$ augmente aussi au même taux ⁽¹²⁴⁾ (Figure 28) . Le sens de variation de a_{hex} et c_{hex} est opposé à celui constaté dans Ti_2O_3 pur à 450 K (Cf. chapitre II § 2.1).

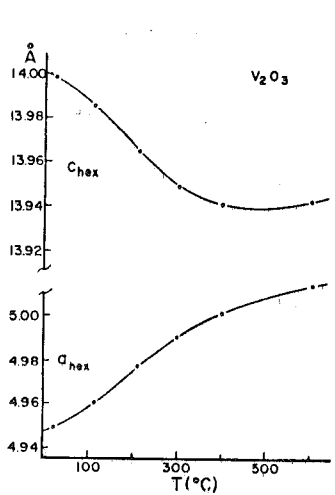


Fig. 28 a. :

Variation thermique de a_h et c_h .

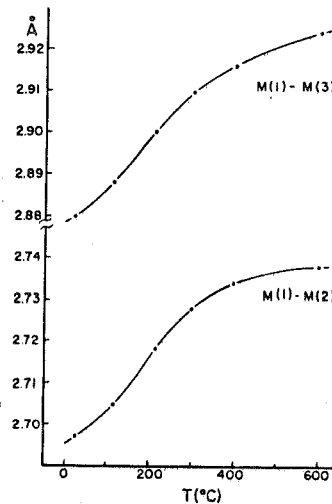


Fig. 28 b. :

Variation thermique des distances métal - métal.

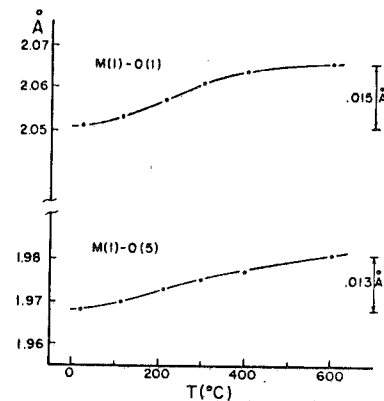


Fig. 28 c. :

Variation thermique des distances métal - oxygène.

- Un changement assez abrupt de l'intensité de la diffusion aux petits angles des neutrons ⁽¹²⁵⁾ . Tout récemment, Belbéoch et al ⁽²⁰⁸⁾ ont mesuré la variation thermique de a_h . Leurs résultats sont en désaccord avec ceux de Robinson ⁽¹²⁴⁾ . Ils notent une diminution de a_h à $T < 500K$ puis une augmentation à $T > 500K$.

6.2. Situation théorique

La plupart des modèles théoriques rappelés dans ce chapitre ont été invoqués pour expliquer l'origine de la transition. L'apparition d'un état isolant antiferromagnétique suggère que la transition est due aux corrélations électrons - électrons.

La structure de bandes demeure controversée. Dans la phase métallique, Goodenough ⁽⁵⁾ indique que la bande e_g construite sur les orbitales e_g du Vanadium, aux lobes dirigés dans des plans perpendiculaires à c_{hex} est située au-dessous de la bande a_{1g} construite sur les orbitales a_{1g} , aux lobes dirigés le long de c_{hex} . Une telle hiérarchie des bandes a été obtenue par Ashkenazi et Chuchem ⁽⁸⁵⁾ et par Ashkenazi et Weger ⁽⁸⁵⁾. Par contre, selon les calculs de Nebenzahl et Weger ⁽⁸⁶⁾ et de Ranninger et al. ⁽¹²⁶⁾, ce serait l'inverse.

La transition à 150 K a été étudiée théoriquement par Ranninger et al. ⁽¹²⁶⁾. Selon ces auteurs, les deux électrons V^{3+} se répartissent ainsi : un électron a_{1g} forme une paire diamagnétique avec l'électron correspondant du V voisin le long de l'axe c_{hex} ; le second électron e_g est responsable du moment magnétique et agit sur l'électron a_{1g} par échange intra-atomique, à la manière d'un champ extérieur, qui brise plus ou moins la liaison diamagnétique et accroît de ce fait la distance V - V par rapport aux distances équivalentes Ti - Ti observées dans Ti_2O_3 ($Ti^{3+} 3d^1$) qui ne contient pas d'électrons e_g à température nulle. Dans un modèle de paires, Ranninger et al. tiennent compte, en utilisant l'hamiltonien de Hubbard, de la dégénérescence orbitale des états e_g et de la structure corindon du V_2O_3 . Pour des valeurs correctes des paramètres (échange, intégrales de transfert), ils obtiennent l'ordre magnétique observé. La

distorsion monoclinique à $T < 150$ K est, dans ce calcul, d'origine magnétostrictive et elle ne joue pas de rôle majeur dans la compréhension de la transition. Le moment magnétique de $1,2 \mu_B$ dans la phase isolante s'explique, dans ce modèle, ainsi : $1\mu_B$ est dû à l'électron e_g et le reste à la covalence. La phase métallique serait formée d'un gaz d'électrons très corrélé et la transition serait induite par l'entropie de cette phase.

Le déplacement de la transition par dopage au Titane n'a reçu aucune interprétation théorique.

7. CONCLUSION

La transition dans V_2O_3 a été beaucoup étudiée mais V_2O_3 faiblement dopé au Titane n'a fait l'objet d'aucun travail théorique. Nos mesures de susceptibilité sur de tels cristaux montrent l'importance des propriétés magnétiques pour la compréhension de cette phase (Cf. chapitre IX).

CHAPITRE III

PREPARATION ET CARACTERISATION DES MATERIAUX

Nous exposons au cours de ce chapitre les méthodes de préparation et de caractérisation des matériaux étudiés.

1. INTRODUCTION

Notre travail d'élaboration de matériaux a été accompli en collaboration avec l'équipe Matériaux du laboratoire dirigée par Monsieur J. Mercier.

Dans une première étape, nous avons été conduits à fabriquer des solutions solides pulvérulentes de Ti_2O_3 , $(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_3$, et accessoirement de $(\text{Ti}_{1-x}\text{Sc}_x)_2\text{O}_3$ et de $(\text{Ti}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$ par réaction solide - solide en ampoule scellée sous vide d'une part et par une technique de bain fondu d'autre part.

Désirant entreprendre des mesures physiques sur des matériaux caractérisés le mieux possible, la fabrication de monocristaux était indispensable. Aussi, dans une seconde étape, avons-nous préparé des monocristaux de Ti_2O_3 , $(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_3$ ($0 < x < 1$) et quelques cristaux de $(\text{Ti}_{1-x}\text{Sc}_x)_2\text{O}_3$ et $(\text{Ti}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$. Le choix du mode d'élaboration des monocristaux était dicté par des critères de dimensions, d'homogénéité, de reproductibilité, de pureté chimique et aussi d'économie. De ce point de vue, une technique de bain fondu est bien adaptée et s'avère assez rapide tout en permettant d'augmenter la pureté du cristal par rapport au matériau de départ. Tous ces composés sont très réactifs, possèdent des températures de fusion élevée (en particulier, $T_f = 2113 \text{ K}$ pour Ti_2O_3 et 2243 K pour V_2O_3) et des pressions partielles d'oxygène très faibles autour de T_f . Dès lors, la technique de bain fondu doit être aussi un procédé "sans creuset" et se dérouler en atmosphère inerte. Le procédé retenu satisfaisant à tous ces impératifs a été particulièrement développé ces dernières années par T.B. Reed (127-132). Il s'agit du four "Tri-arc". Ce dernier s'avère particulièrement utile dans le cas de V_2O_3 qui réagit avec tous les creusets conventionnels.

2. RAPPEL DES TRAVAUX ANTERIEURS

Dès 1939, P. Ehrlich⁽¹³³⁾, lors d'une étude du système Titane - Oxygène, réussit à préparer Ti_2O_3 en poudre par une réaction entre TiO_2 et Ti en proportions stoechiométriques dans une ampoule scellée sous vide. Cette méthode fut employée par de nombreux auteurs⁽¹³⁴⁾ s'intéressant à la Transition Isolant - Métal dans Ti_2O_3 . Mais en général, les produits de départ étaient de pureté mal connue. D'autres auteurs⁽¹³⁵⁾ préparèrent Ti_2O_3 par réduction sous hydrogène de TiO_2 .

Des cristaux de Ti_2O_3 avaient été préparés selon le procédé Verneuil vers 1963, mais la stoechiométrie de ceux-ci était mal connue. Par ailleurs, la méthode de la "torche à plasma", améliorant le procédé Verneuil classique, fut développé⁽¹³⁶⁾.

Plus tard, vers 1968, T.B. Reed⁽¹²⁷⁻¹³⁰⁾ souligna l'intérêt de l'arc électrique comme moyen de chauffage et développa une méthode de croissance à partir d'un bain fondu (tirage Czochralsky) en réalisant un four à trois arcs susceptible de fournir des monocristaux de Ti_2O_3 et V_2O_3 de bonne qualité. Ce four ayant été commercialisé, il nous a permis de préparer nos cristaux au laboratoire. Reed mit également au point un four à résistance⁽¹²⁹⁾ permettant l'obtention de monocristaux de plus grandes dimensions du fait d'une meilleure homogénéité de la température autour du bain fondu. Cet auteur a montré que les cristaux de Ti_2O_3 obtenus présentaient toujours de faibles écarts à la stoechiométrie.

3. PREPARATION DES POUDRES

Les produits commerciaux (Cérac) Ti_2O_3 et V_2O_3 ont des teneurs en impuretés trop élevées (pureté 99,8 % et 99,9 % respectivement). Aussi, avons-

nous préparé au laboratoire les poudres de Ti_2O_3 , $(Ti_{1-x} V_x)_2 O_3$, $(Ti_{1-x} Sc_x)_2 O_3$, $(Ti_{1-x} Cr_x)_2 O_3$ nécessaires à notre travail.

Pour obtenir Ti_2O_3 , nous avons mis en oeuvre à $1000^\circ C$ pendant 24 heures, en ampoule de quartz scellée sous vide, la réaction : $3 TiO_2 + Ti \rightarrow 2 Ti_2O_3$. Les poudres de TiO_2 et de Ti entrant dans le mélange réactionnel proviennent de Johnson-Matthey (Puratronic, grade 1).

Nous avons obtenu V_2O_3 pulvérulent par réduction dans un courant d'hydrogène purifié du pentoxyde V_2O_5 (Johnson-Matthey) à $700^\circ C$ pendant deux jours. La réaction s'écrit : $V_2O_5 + 2 H_2 \rightarrow V_2O_3 + 2 H_2O$.

$(Ti_{1-x} V_x)_2 O_3$ s'obtient en mélangeant les poudres de Ti_2O_3 et de V_2O_3 selon les proportions désirées par réaction en ampoule scellée sous vide maintenue à $1000^\circ C$ pendant 24 heures. Il en va de même pour $(Ti_{1-x} Sc_x)_2 O_3$ et $(Ti_{1-x} Cr_x)_2 O_3$. Par la suite, toutes ces poudres ont pu être préparées dans le four Tri-arc décrit ci-dessous. Les produits de départ Cr_2O_3 et Sc_2O_3 proviennent respectivement de Johnson-Matthey et Rare Earth Products.

4. PREPARATION DES MONOCRISTAUX

Hormis quelques monocristaux de Ti_2O_3 de petites dimensions (0,2 mm x 2 mm x 4 mm) préparés au laboratoire par G. Fourcaudot par transport en phase vapeur⁽¹³⁷⁾, nous avons préparé tout nos monocristaux⁽¹³⁸⁾ dans un four Tri-arc commercial "Centorr" mis au point par Reed. Ce four est équipé d'un purificateur d'argon à flux contrôlé "Centorr".

Nous avons cependant, dans un premier stade, préparé quelques cristallites de Ti_2O_3 par une méthode sans creuset dans le four à concentration de rayonnement mis au point par A. Revcolevski au C.E.C.M. de Vitry. Ce procédé

décrit dans la réf. ⁽¹³⁹⁾ présentait l'inconvénient de créer un important gradient thermique perpendiculairement à la direction de croissance et donnait lieu à des instabilités de l'interface solide - liquide gênant la croissance. Les cristaux obtenus par ce procédé étaient assez fragiles.

4.1. Description du four Tri-arc (Fig. 29)

Ce dispositif comprend :

- a) Une alimentation en courant continu stabilité 400 A, 36 V.
- b) Une boîte de trois résistances en Kanthal refroidies à l'eau (non représentée).
- c) Un creuset, formant anode, en graphite de haute densité en bon contact thermique avec un porte-creuset en cuivre logé dans un corps inférieur refroidi par une circulation d'eau.
- d) Trois électrodes orientables en tungstène, formant cathode, logées dans le corps supérieur refroidi également à l'eau et disposées symétriquement par rapport au matériau à fondre. Elles peuvent coulisser dans un alésage aménagé dans une rotule sphérique ; elles assurent une bonne stabilité thermique autour du matériau fondu.
- e) Un cylindre en pyrex qui isole le corps supérieur du corps inférieur et qui permet d'observer la cristallisation.
- f) Un écran filtrant les ultra-violets (non représenté) entourant le cylindre de pyrex.
- g) Une tête de tirage terminée par une pointe de tungstène montée dans l'axe vertical du four, qui peut être animée d'un mouvement de rotation et de translation verticale sans vibrations. La tête est essentiellement

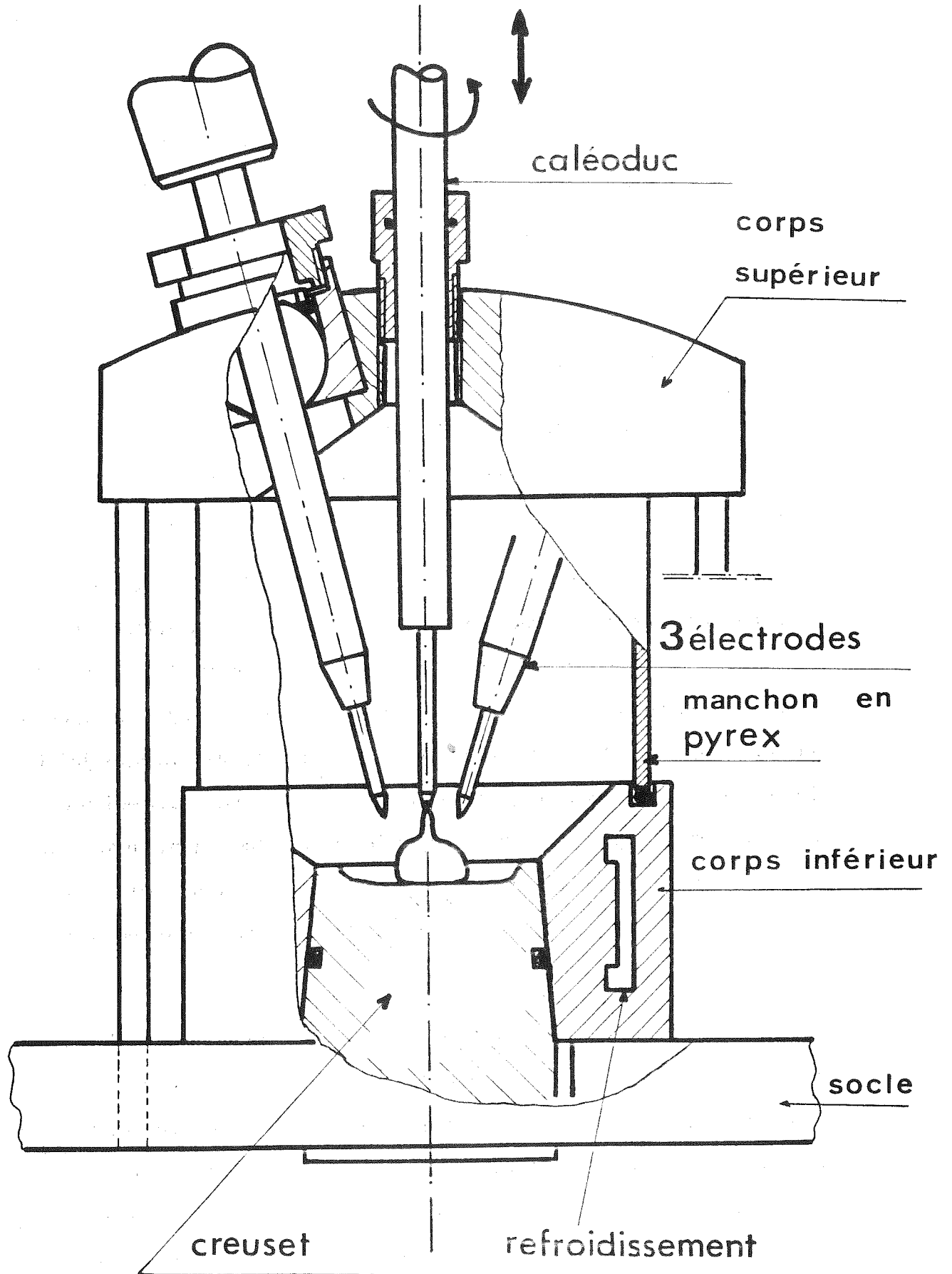


Fig. 29 : Schéma du four Triarc (Echelle ≈ 1).

un caléoduc⁽¹⁴⁰⁾ à l'intérieur duquel le transfert thermique est assuré par du sodium. Ce caléoduc est un échangeur de chaleur très efficace permettant d'obtenir des gradients de température élevés et précis, meilleurs que ceux obtenus dans les métaux. Sa partie supérieure est refroidie par un jet d'air comprimé.

4.2. Mode opératoire

Bien que celui-ci fasse appel à un savoir-faire plutôt qu'à une connaissance claire du processus de croissance, nous allons décrire les conditions qui nous ont permis d'obtenir de façon reproductible nos monocristaux.

Dans le cas de Ti_2O_3 , le mélange pulvérulent $3 TiO_2 + Ti$ est préalablement mis sous forme de pastille comprimée (ceci évitera les projections de matière lors de l'amorçage des arcs). La pastille est introduite dans le four, qui est alors soumis durant ~ 15 mn à un balayage d'argon purifié. En approchant les trois électrodes du creuset, nous faisons jaillir les trois arcs que nous dirigeons alors vers la pastille. Celle-ci prend, lors de sa fusion, l'aspect d'une boule aplatie et une couche fine du matériau en contact avec le creuset se solidifie et empêche tout contact direct entre le matériau fondu et le creuset ; la contamination par le creuset de carbone est ainsi considérablement réduite.

Si l'on désire seulement obtenir de la poudre, la fusion est maintenue 10 mn environ. Après un refroidissement rapide, le produit final est broyé de façon à obtenir une poudre assez fine. Le procédé est identique pour obtenir des solutions solides pulvérulentes de $(Ti_{1-x} V_x)_2 O_3$, $(Ti_{1-x} Cr_x)_2 O_3$, $(Ti_{1-x} Sc_x)_2 O_3$. Dans ce cas, nous introduisons alors un mélange de Ti_2O_3 et V_2O_3 , Ti_2O_3 et Cr_2O_3 , Ti_2O_3 et Sc_2O_3 respectivement, dans les proportions désirées. Quels que soient les éléments dopants, nous pouvons obtenir par refroidissement lent (1/2 heure) des cristaux de petites dimensions (2 mm^3 env.).

Afin d'obtenir un monocristal, nous approchons la pointe de tungstène placée en bout du caléoduc du bain fondu ; nous la plongeons dans le bain puis la retirons rapidement sur quelques millimètres.

En raison de phénomènes de tension superficielle, il se produit une adhérence du liquide sur la pointe et une polycristallisation. Nous retirons assez rapidement la pointe de façon à former un étranglement autour de celle-ci, comme l'illustre la figure 29 ; ceci favorise la nucléation d'un germe monocristallin unique. Enfin, la vitesse de tirage est diminuée et maintenue à ~ 1 cm/h pour $(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_3$ $0 \leq x \leq 0,30$ et à $\sim 1,5$ cm/h pour $x \gtrsim 0,30$. Il est, en effet, nécessaire d'augmenter cette vitesse pour $x \gtrsim 0,30$ car nous avons constaté une déstabilisation des arcs lors de la croissance de cristaux riches en Vanadium, due vraisemblablement à une pression partielle d'oxygène plus grande pour V_2O_3 que pour Ti_2O_3 . Pour les cristaux dopés au Cr ou au Sc, la vitesse est ~ 1 cm/h.

Nous maintenons pendant la croissance une homogénéité de température autour de l'interface de cristallisation en imprimant à la tige centrale un mouvement de rotation (~ 1 tr/s). Nous optimisons la dimension du cristal en ajustant l'intensité du courant, la distance et l'orientation des électrodes par rapport au creuset. Nous arrêtons la croissance en accélérant le retrait de la tête de tirage de sorte que le cristal se sépare du bain. Le flux d'argon est maintenu jusqu'au retour à température ambiante.

Certains cristaux s'effritent quasi spontanément ; nous avons observé qu'il s'agissait d'échantillons polycristallins. Quelques uns des monocristaux que nous avons fabriqués sont représentés sur la figure 30 ; leurs dimensions sont de l'ordre de 1 cm de longueur, 4 mm de diamètre.

Les quelques cristaux avec germe orienté de Ti_2O_3 que nous avons préparé n'étaient pas de bonne qualité à cause de la mauvaise conductivité thermique du germe.

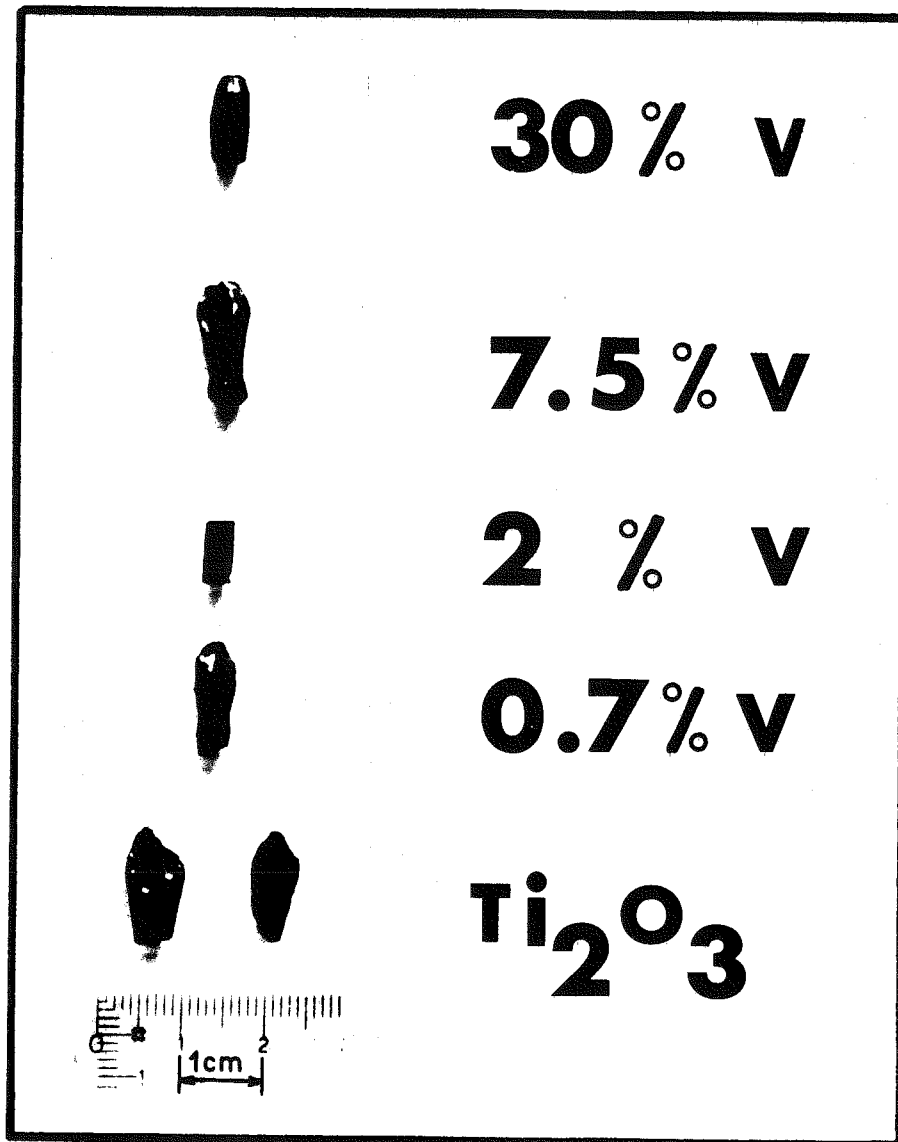
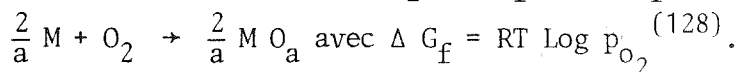


Fig. 30 : Monocristaux de $(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_3$.

5. ASPECTS THERMODYNAMIQUES DE LA CROISSANCE

Les cristaux de Ti_2O_3 sont, comme l'avait signalé Reed, non stoechiométriques. Dans ce paragraphe, nous essayons de donner une justification de l'écart à la stoechiométrie constatée par rapport à la stoechiométrie idéale.

La gamme de pression partielle d'oxygène dans laquelle un oxyde d'un métal M est stable à toute température se calcule à partir de l'enthalpie libre de formation $\Delta G_f = \Delta H_f - T \Delta S_f$ de la réaction :



Dans le cas d'un oxyde, la pression partielle d'oxygène p_{O_2} correspond à l'équilibre $MO_b \rightleftharpoons MO_a$ lors de la croissance ou de la fusion et gouverne l'écart à la stoechiométrie et le degré de dissociation des deux oxydes successifs MO_a, MO_b :

$$MO_a + \frac{b-a}{2} O_2 \rightarrow MO_b$$

$$\text{et } p_{O_2} = \frac{[b \Delta G_f (MO_b) - a \Delta G_f (MO_a)]}{2,3 \cdot RT (b-a)}$$

Les valeurs de ΔG_f ont été tabulées par Reed⁽¹⁴¹⁾; elles dépendent peu de la température. On peut alors tracer à $T \sim 1800$ K les domaines de stabilité des diverses phases en fonction de p_{O_2} . La figure 31 indique que le domaine de stabilité de Ti_2O_3 se situe vers $p_{O_2} \sim 10^{-18}$ atm⁽¹²⁸⁾ d'où la nécessité d'opérer dans une atmosphère d'argon purifié. p_{O_2} étant très faible, on doit s'attendre à des écarts faibles par rapport à la stoechiométrie idéale; la détermination de ces écarts est décrite au paragraphe suivant.

Il est important de souligner que l'on ne sait pas prévoir par le calcul la largeur d'un domaine de stabilité. Sa détermination reste expérimentale⁽¹⁴²⁾.

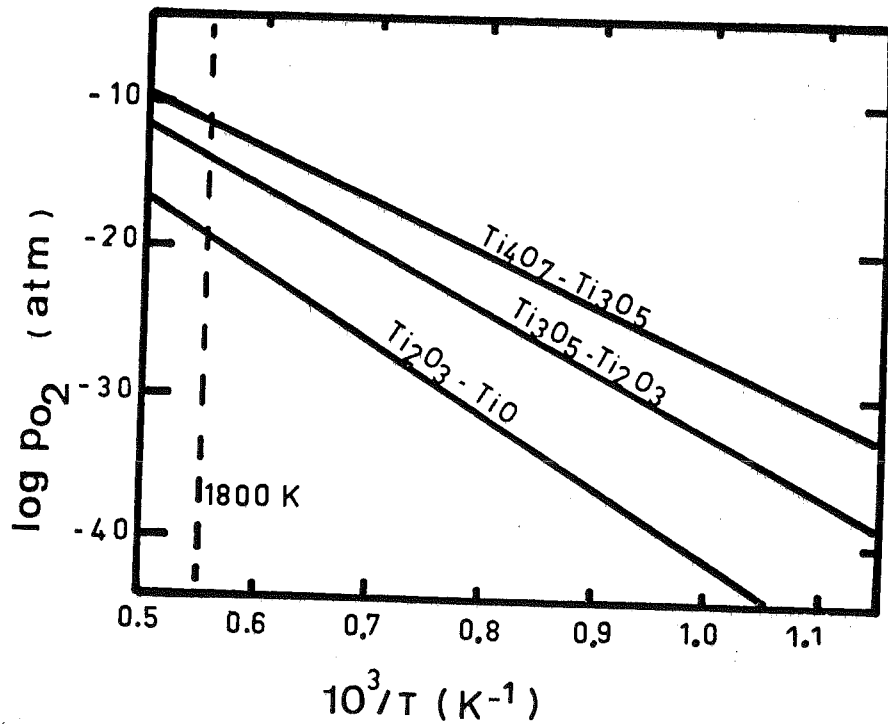


Fig. 31 : Diagrammes d'équilibre p_{O_2} en fonction de $10^3/T$.

6. MOYENS DE CARACTERISATION

Les oxydes étudiés ont la particularité de posséder certaines propriétés physiques suffisamment sensibles à de faibles écarts à la stoechiométrie idéale. Ce sont la résistivité à basse température et les paramètres de réseau. Ces propriétés sont donc précieuses pour servir de moyen de caractérisation indirecte de nos cristaux.

Les moyens d'analyse utilisés sont : analyse par activation, absorption atomique, étude radiocristallographique, densité, analyse thermique différentielle ATD et susceptibilité statique. Les moyens physiques employés sont : résistivité électrique à basse température, paramètres de réseau.

6.1. Caractérisation des poudres de $(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_3$

Les poudres préparées selon les deux procédés indiqués plus haut sont soumises à un examen radiocristallographique et analysées au moyen de l'ATD et de la susceptibilité.

- En ce qui concerne l'analyse aux rayons X, l'observation des diagrammes de poudres confirme la structure corindon de toute la solution solide $0 < x < 1$.

- L'ATD s'avère très utile car elle permet de détecter d'une manière rapide de faibles quantités de Ti_3O_5 ou de V_2O_3 , VO_2 , V_3O_5 dans $(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_3$. En effet, Ti_3O_5 présente un pic endothermique étroit de chaleur spécifique vers 450 K, V_2O_3 un pic vers 150 K, VO_2 un pic à 340 K, V_3O_5 un pic à 425 K, tous aisément discernables par ATD. Nos résultats expérimentaux indiquent que seules les poudres préparées en ampoules scellées sous vide contiennent fréquemment un peu de Ti_3O_5 qui n'est pas décelé par radiocristallographie. Ces poudres sont toutes exemptes de VO_2 , V_2O_3 , V_3O_5 . Il n'est pas totalement exclu que de faibles quantités de V_2O_5 puissent se former ; mais les moyens de caractérisation ne permettent pas de le savoir.

- Les oxydes Ti_3O_5 , V_2O_3 , VO_2 , V_3O_5 présentent une anomalie notable de susceptibilité. Nous avons constaté que, sur nos poudres préparées en ampoules scellées, apparaissait vers 450 K une anomalie de susceptibilité s'accompagnant d'une hystérésis thermique, ce qui confirme l'existence de Ti_3O_5 dans ces poudres.

6.2. Caractérisation des monocristaux de $(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_3$

Les moyens d'investigation employés furent : l'analyse par absorption atomique, l'analyse par activation, les diagrammes de Laue, la densité,

l'ATD, la chaleur spécifique, la susceptibilité, la résistivité et les paramètres de réseau.

6.2.1. Moyens d'analyse

- Le dosage par absorption atomique du V dans $(\text{Ti}_{1-x})_2 \text{O}_3$ a été effectué au C.R.T.B.T. par Mademoiselle Amiot et Palteau après attaque chimique en solution d'une fraction (~ 100 mg) de nos cristaux.

La concentration en V de nos cristaux est légèrement inférieure (~ 10 %) à la concentration nominale de la poudre, lorsque $x < 0,15$. L'écart devient quasiment nul pour les cristaux plus riches en V.

Cette méthode a aussi servi à déceler d'éventuelles fluctuations de composition en V le long d'un cristal. Nous avons découpé, pour cette analyse, un cristal en tranches perpendiculaires à son axe de croissance. Aux incertitudes de mesures près (~ 3 %), les cristaux sont homogènes, à l'exception des extrémités qui ne sont d'ailleurs jamais utilisées dans nos expériences.

- L'analyse par activation de $(\text{Ti}_{1-x} \text{V}_x)_2 \text{O}_3$ a été effectuée au L.M.A./C.E.N.G. afin de détecter les traces de tungstène pouvant provenir d'une contamination par les électrodes du four. La teneur en W des cristaux n'excède pas 7 ppm. Le dosage du carbone étant très coûteux, nous avons renoncé à cette analyse. Mais, ayant préparé nos cristaux dans des conditions analogues à celles employées par Reed⁽¹²⁹⁾, nous admettrons que la contamination par le carbone est du même ordre que celle indiquée par cet auteur (~ 40 ppm).

- Les diagrammes de Laue ont permis la découpe orientée des monocristaux. Celle-ci, assurée par J. Devenyi au laboratoire, est assez longue car $(\text{Ti}_{1-x} \text{V}_x)_2 \text{O}_3$ ne se clive pas. Il s'est avéré que l'axe C_H était le plus souvent presque perpendiculaire à la direction de croissance, parfois

incliné à 60° et quelques rares fois, dirigé le long de l'axe de croissance.

- La densité de nos cristaux de Ti_2O_3 mesurée au L.C.A.C./C.E.N.G. par pycnométrie est de 4,538 ; elle est inférieure de $\sim 0,8 \%$ à la densité théorique calculée à partir des données cristallographiques de Shannon (Cf. § 2.1 Chapitre II) selon la relation : $d = \frac{z M}{N_A v}$

z : nombre d'atomes par maille

M : masse molaire

N_A : nombre d'Avogadro

v : volume de la maille.

Nous avons aussi mesuré la densité d'un cristal $\text{TiO}_{1,506}$ fourni par Reed, ; nous obtenons $d = 4,556$ alors que la densité théorique est $d = 4,57$. On voit donc qu'il n'est pas possible de déterminer avec certitude l'écart à la stoechiométrie de $\text{TiO}_{1,506}$ et de nos cristaux par ce procédé. Il doit vraisemblablement exister des microcavités dans ces cristaux.

6.2.2. Moyens physiques

- L'ATD a montré que nos cristaux étaient exempts de Ti_3O_5 , V_2O_3 , VO_2 , V_3O_5 .

- La chaleur spécifique de Ti_2O_3 pur a été mesurée dans la région de transition semiconducteur - métal ($\sim 450 \text{ K}$). L'anomalie étalée observée est semblable à celle rapportée dans la littérature récente (63). Nous avons aussi effectué cette mesure sur des cristaux de Ti_2O_3 non stoechiométriques fournis par Reed qui avait déterminé leur stoechiométrie par thermogravimétrie. L'anomalie de chaleur spécifique semble d'autant moins prononcée que l'écart à la composition idéale est plus grand (Fig. 32).

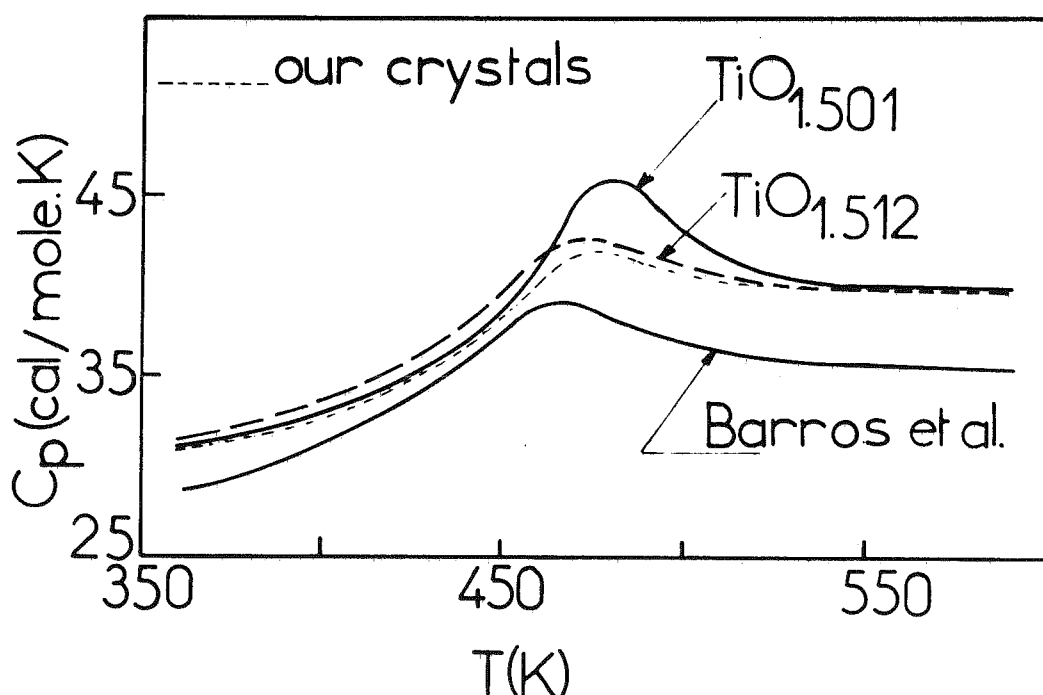


Fig. 32 : Chaleur spécifique de Ti_2O_3 en fonction de la température.

- La susceptibilité statique montre que nos cristaux de $(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_3$ sont exempts de Ti_3O_5 , V_2O_3 , VO_2 , V_3O_5 . Cette mesure est un moyen commode de caractériser nos cristaux de V_2O_3 . En effet, V_2O_3 présente une importante discontinuité de susceptibilité à $T_N = 150$ K lorsqu'il est stoechiométrique. La température à laquelle a lieu cette anomalie est très sensible aux écarts à la stoechiométrie : $T_N \ll 150$ K dans $\text{V}_2\text{O}_{3+\delta}$ ⁽¹¹⁸⁾. Dans nos cristaux de V_2O_3 , $T_N = 140$ K et dans nos poudres $T_N = 150$ K. La composition de nos cristaux est donc très proche de la composition idéale.

- La résistivité à 4,2 K de Ti_2O_3 pur est particulièrement sensible aux écarts à la stoechiométrie : Reed et Honig⁽⁵¹⁾ ont montré que plus la composition est proche de la composition idéale, plus la résistivité est élevée. L'écart à la stoechiométrie avait été déterminé par thermogravimétrie en oxydant plusieurs grammes de Ti_2O_3 en TiO_2 . La résistivité de $\text{TiO}_{1,501}$ est

$\sim 10^4 - 10^5 \Omega \text{ cm}$ tandis que $\rho \sim 20 \Omega \text{ cm}$ dans $\text{TiO}_{1,506}$. Quant à nos cristaux de Ti_2O_3 $\rho \sim 10 \Omega \text{ cm}$. Ceci semble indiquer que la stoechiométrie est très proche de $\text{TiO}_{1,506}$.

Nous avons mesuré la résistivité de nos cristaux de Ti_2O_3 et $(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_3$ dans la région de transition semiconducteur - métal et comparé nos résultats à ceux de Chandrashekar et al.⁽¹⁰⁰⁾ (Fig. 33). Le saut de résistivité est un peu moins marqué dans nos échantillons. Les résultats de Chandrashekar ont été représentés sur la figure 15 au chapitre II.

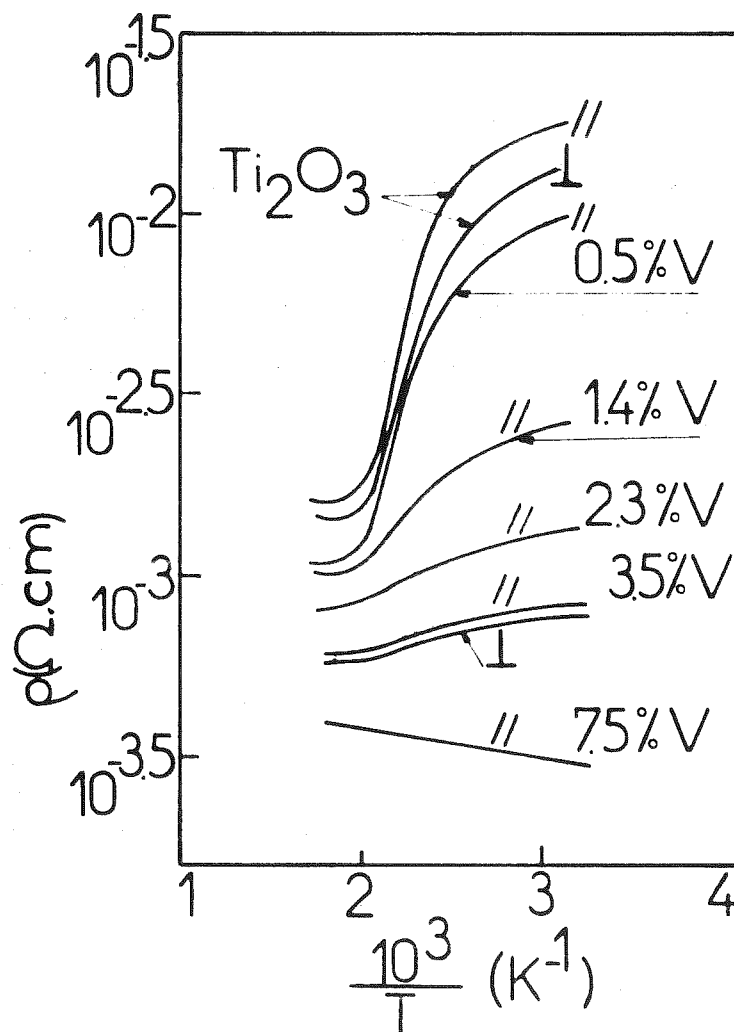


Fig. 33 : Variation de la résistivité en fonction de l'inverse de la température.

- Les paramètres de réseau des cristaux de Ti_2O_3 de Honig et Reed ont été déterminés de façon très précise à 300 K par R.D. Shannon ⁽³⁵⁾. Cet auteur a établi un lien entre l'écart à la stoechiométrie et les paramètres de réseau (Cf. chapitre II § 2.1). Les mesures des paramètres de nos cristaux de Ti_2O_3 effectuées par Marezio et al. ⁽¹⁴³⁾ nous permettent d'interpoler les données de Shannon pour en déduire la stoechiométrie de nos cristaux ; celle-ci semble être $\text{TiO}_{1,505}$ en bon accord avec celle déduite de la résistivité à 4,2 K.

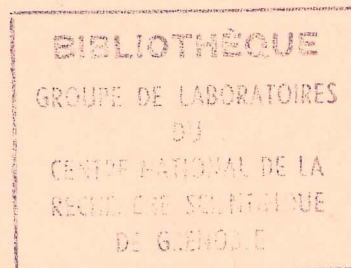
7. CONCLUSION

En résumé, notre travail de cristallogénèse s'est particulièrement appuyé sur les résultats de Reed qui avait montré que Ti_2O_3 présentait des variations continues de composition depuis $\text{TiO}_{1,501}$ à $\text{TiO}_{1,515}$. Reed avait aussi noté qu'il était impossible de fabriquer des cristaux de Ti_2O_3 tels que $\text{O/Ti} < 1,500$ et en avait déduit que la structure de Ti_2O_3 devait être lacunaire en cations.

Les procédés de caractérisation de $(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_3$ doivent leur multiplicité à l'existence de certaines propriétés physiques très sensibles aux écarts à la stoechiométrie. La croissance ne pose pas de problèmes techniques majeurs mais la très faible pression partielle d'oxygène lors de la fusion nécessite l'emploi d'un argon purifié. Les résultats de mesures de résistivité, chaleur spécifique, paramètres de réseau sont en bon accord avec les résultats les plus récents rapportés dans la littérature et concernant des monocristaux.

CHAPITRE IV

DESCRIPTION DES TECHNIQUES EXPERIMENTALES



Pour mener à bien la présente étude, il a été nécessaire de faire converger sur elle plusieurs techniques expérimentales différentes que nous exposerons brièvement dans ce chapitre.

1. DIFFRACTION DES RAYONS X

Une chambre à focalisation Seeman-Bohlin équipée d'un générateur haute tension CGR et pour laquelle la longueur d'onde utilisée est celle du Fer $\lambda_{K\alpha_1} = 1,936 \text{ \AA}$ a permis le contrôle radiocristallographique des poudres ainsi que des cristaux dont de petits fragments furent broyés à cet effet. Un autre appareil utilisant le spectre du Molybdène a permis d'effectuer les diagrammes de Laue nécessaires aux travaux d'orientation des monocristaux.

2. ENTHALPIES ET CHALEURS SPECIFIQUES

Les enthalpies et chaleurs spécifiques ont été mesurées à l'aide d'un microcalorimètre différentiel à balayage Perkin-Elmer DSC2 particulièrement adapté à l'étude de petits échantillons (~ 1 à ~ 100 mg). Son principe de fonctionnement est le suivant : il s'agit d'imposer à l'échantillon la même vitesse de montée en température que celle d'une cellule de référence. Cette montée en température est proportionnelle au temps. On enregistre la différence de puissance fournie à l'échantillon et à la référence. L'enregistrement de la variation de quantité de chaleur apportée $\frac{dQ}{dT}$ en fonction de la température T du porte-échantillon représente la différence de puissance entre celle fournie à l'échantillon et celle fournie à la référence. Cet appareil fonctionne entre ~ 120 K et ~ 1000 K avec des vitesses de montée ou de descente de la température comprises entre 0,6 et 80 K/mn. La vitesse que nous utilisons est de 10 K/mn. L'étalonnage en enthalpie se fait, entre 300 K et 500 K, par rapport au pic de chaleur spécifique correspondant à la fusion

de l'Indium ($\Delta H_{\text{In}} = 6,75 \text{ cal/g}$). L'étalonnage nécessaire aux mesures de C_p est effectué à partir de Al_2O_3 pris comme témoin.

3. RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE

L'étude de cristaux de Ti_2O_3 par RPE a tout d'abord été effectuée par Madame Schlenker au MIT sur un spectromètre Varian E9 à $T = 4,2 \text{ K}$. Nous avons poursuivi cette étude au laboratoire sur d'autres cristaux de Ti_2O_3 et sur des cristaux dopés, à température variable.

Les spectres ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre commercial Thomson CSF, THN 251 bande X, en collaboration avec R. Buder. Le signal est détecté par une diode Schottky et amplifié par un amplificateur à détection synchrone. Le champ est modulé à 4 KHz et la référence utilisée est le Si : P.

La puissance maximum de l'appareil est 200 mW et la sensibilité $\sim 10^{11}$ spins/Gauss.

Le cryostat utilisé est un modèle commercial, permettant d'opérer primitivement à $T = 4,2 \text{ K}$, et modifié par R. Buder pour permettre des mesures à température variable entre $4,2 \text{ K}$ et 300 K . La queue du cryostat est en quartz et pénètre dans une cavité cylindrique à température ambiante.

L'échantillon est collé au moyen d'un mélange polystyrène - trichloroéthylène sur une tige en cuivre de faible diamètre. Une diode As-Ga placée au voisinage de l'échantillon permet la mesure et la régulation de la température.

4. MESURES DE RESISTIVITE ELECTRIQUE DES MONOCRISTAUX

Entre 4,2 K et 300 K, les mesures de résistivité en courant continu (à I constant) ont été effectuées sur des monocristaux taillés en forme de plaquettes orientées (dimensions : 3 mm x 2 mm x 1 mm), dans un cryostat à hélium que nous avons fait réaliser par l'atelier central du C.N.R.S. Le cristal à étudier est placé au centre d'un four amovible à puissance réglable (Fig. 34) constitué d'un cylindre creux en cuivre sur lequel est collé un enroulement chauffant en constantan. Une face du cristal est collée avec une graisse conductrice sur un porte-échantillon en cuivre dont il est isolé électriquement par une mince feuille de Mylar. La sonde de mesure est une diode As-Ga TG/100 K collée avec une colle conductrice au porte-échantillon. La canne porte-échantillon plonge dans une enceinte contenant de l'hélium gazeux.

La méthode de mesure est celle à quatre fils. Ils sont collés au moyen d'une laque d'argent sur le cristal préalablement nettoyé dans un mélange CP4. Nous avons vérifié que, pour les courants utilisés, la tension mesurée était proportionnelle au courant injecté et que celui-ci n'échauffait pas l'échantillon.

La source de courant est une alimentation Keithley M225 ; la tension à mesurer est envoyée sur un multimètre Teketek TE 923. On peut recopier cette tension sur un enregistreur XY. La tension aux bornes de la diode est envoyée sur un voltmètre 1234 Schlumberger. Initialement, ce montage ne comportait pas de régulation de température. Cette dernière a été récemment ajoutée (modèle 12) et s'avère indispensable lorsqu'il s'agit d'étudier des transitions isolant - métal "abruptes". Pour la mesure de résistivité d'échantillons très résistifs, le montage a été complété par Gourmala par adjonction d'un électromètre Cary 401.

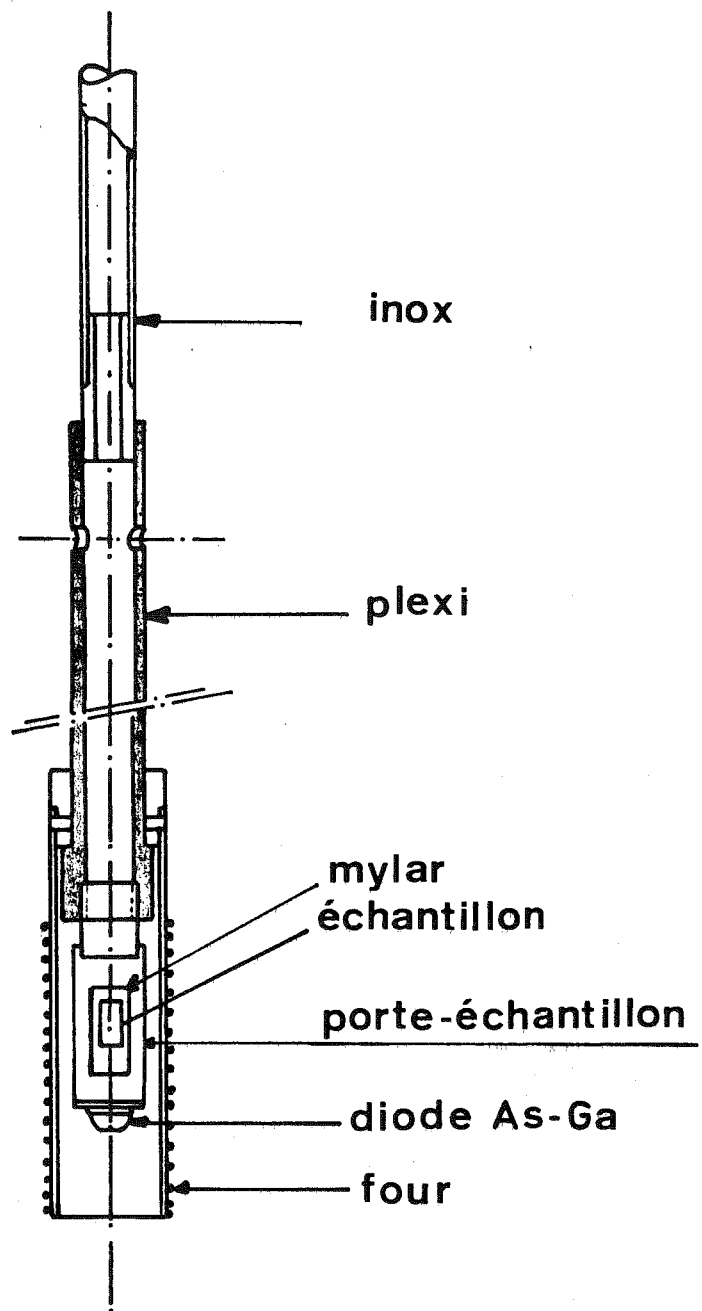


Fig. 34 : Schéma du porte-échantillon pour mesures de résistivité.

Entre 300 K et 570 K, nous avons modifié et utilisé une cellule de mesure, permettant d'opérer sous vide, construite primitivement par R. Buder au laboratoire. Le cristal est placé sur un porte-échantillon en cuivre fixé au bout d'une tige de cuivre chauffée par un fil "thermocoax" brasée sur elle.

La méthode employée est celle à quatre pointes. Celles-ci sont en tungstène et appuient fortement sur le cristal à étudier. Un thermocouple chromel-alumel placé près du cristal assure la mesure de la température.

Dans ces deux procédés, nous effectuons, à une température donnée, deux mesures de tension correspondant à un même courant dont on inverse le sens. La valeur expérimentale retenue est la moyenne de ces deux tensions. Dans le montage à basse température, l'écart entre ces deux tensions est $\sim 3\%$; il devient de l'ordre de 10% dans le montage à haute température.

5. SUSCEPTIBILITE MAGNETIQUE ENTRE 4,2 K ET 600 K

Les mesures ont été effectuées sur poudres et monocristaux grâce à un magnétomètre à échantillon vibrant du type Foner, construit au laboratoire par B. Waksman et J.C. Bruyère. Dans cet appareil, l'échantillon, monté à l'extrémité d'une tige rigide solidaire d'une bobine de haut-parleur excitée par un générateur basse fréquence, vibre perpendiculairement au champ fourni par un électro-aimant. La vibration de l'échantillon produit dans l'espace environnant une variation de flux d'induction. Deux paires de bobines de détection placées entre les pièces polaires transforment cette variation de flux en variation de tension que l'on amplifie par un amplificateur à détection synchrone P.A.R. - HR8 équipé d'un préamplificateur type C. Une diode As-Ga placée près de l'échantillon permet la mesure de la température ainsi que sa régulation. Par pompage sur le bain d'hélium, il est possible de mesurer des

susceptibilités jusqu'à 4,2 K.

L'appareil est étalonné à partir du pyrophosphate $Mn_2 P_2 O_7$ utilisé comme référence. La sensibilité en susceptibilité est $\sim 10^{-8}$ uem.

Pour nos échantillons, le poids de produit est typiquement ~ 300 mg. L'appareil détecte $1,8 \cdot 10^{-4}$ uem d'aimantation. Soit, pour un champ de 10 KG, une sensibilité en susceptibilité de $\frac{1,8 \cdot 10^{-4}}{10^4 \times 0,3} = 6 \cdot 10^{-8}$ uem/g.

Par rotation de l'échantillon autour d'un axe vertical, des mesures d'anisotropies sont possibles.

Entre 300 K et 500 K, les mesures ont été effectuées sur ce même appareil en remplaçant le cryostat par un four à température variable refroidi à l'eau. Dans ce cas, un thermocouple Pt/Pt - Rh placé à proximité de l'échantillon permet la mesure de la température.

6. SUSCEPTIBILITE ET AIMANTATION ENTRE 0,05 ET 4,2 K

Ces mesures ont été effectuées en collaboration avec J.L. Tholence au C.R.T.B.T, sur un cryostat mis au point par ce dernier⁽¹⁴⁴⁾. La technique de mesure est celle d'extraction. Ce procédé utilise une paire de bobines de détection coaxiales ; on déplace l'échantillon du centre d'une bobine au centre de l'autre, dans l'axe du champ appliqué sur l'échantillon. Le signal produit aux bornes de ces enroulements est intégré par un galvanomètre balistique qui donne une déviation proportionnelle à l'aimantation.

L'échantillon est placé dans une enceinte isolée ("calorimètre") et mis en contact thermique avec une substance paramagnétique par l'intermédiaire d'une tresse de cuivre. Ce sel paramagnétique est refroidi par désaimantation adiabatique. La sensibilité du montage est $2,82 \cdot 10^{-4}$ uem pour 1 mm de déviation à 1,5 mètre du galvanomètre. Pour un échantillon de poids ~ 300 mg

et pour un champ de 100 G, la sensibilité de la mesure de susceptibilité est de $\sim 10^{-5}$ uem/g. La bobine produisant le champ est une bobine en cuivre refroidie par un bain d'azote liquide.

7. AIMANTATION EN CHAMP INTENSE

Ces mesures ont été effectuées à $T = 1,4$ K et $4,2$ K au Service National des Champs Intenses de Grenoble en collaboration avec G. Chouteau sur une bobine résistive refroidie à l'eau. La méthode employée est la méthode classique d'extraction. Le champ maximum fourni par la bobine est de 150 KG.

CHAPITRE V

SUSCEPTIBILITE MAGNETIQUE STATIQUE ET RESONANCE

PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE DE Ti_2O_3

1. INTRODUCTION

Compte-tenu de la structure de bandes et de l'existence de paires covalentes $\text{Ti}^{3+} - \text{Ti}^{3+}$ dans Ti_2O_3 (Cf. chapitre II), nous ne nous attendons pas à des propriétés de susceptibilité magnétique et de RPE importantes. Ainsi par exemple, nous n'espérons pas observer une loi de Curie pour la susceptibilité. Les mesures que nous décrivons dans ce chapitre montrent que la susceptibilité est constante à $T < 400$ K et qu'il existe un signal de RPE à basse température dans Ti_2O_3 . Nous essayons, dans ce chapitre, de préciser l'origine de la susceptibilité et du centre responsable du signal de RPE ; nous tentons d'en déduire des renseignements sur la hiérarchie des bandes. Nous confrontons nos conclusions à celles avancées par Goodenough et rappelées au chapitre II.

2. RESULTATS EXPERIMENTAUX

2.1. Susceptibilité magnétique de Ti_2O_3

La variation thermique de la susceptibilité de Ti_2O_3 a été étudiée entre 2 K et 600 K sur des monocristaux, de stoechiométrie connue, fournis par T.B. Reed ainsi que sur nos propres monocristaux. La figure 35 illustre les résultats obtenus.

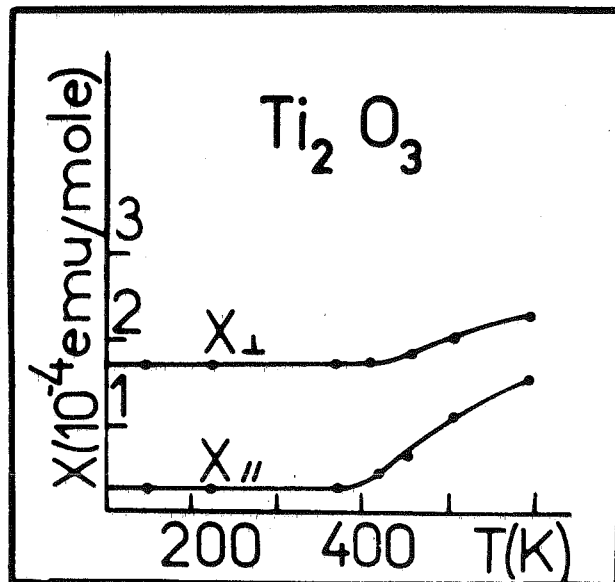


Fig. 35 : Variation thermique de la susceptibilité magnétique de Ti_2O_3 pur.

La susceptibilité χ est faible et indépendante de la température entre 2 K et 400 K ; $\chi_{\perp c}$ mesurée dans un champ perpendiculaire à l'axe c est nettement plus élevée que $\chi_{\parallel c}$. χ ne semble pas dépendre de façon mesurable de l'écart à la stoechiométrie (Cf. tableau III). Au-dessus de ~ 400 K, $\chi_{\parallel c}$ et $\chi_{\perp c}$ augmentent avec T et la différence $\chi_{\perp c} - \chi_{\parallel c}$ diminue.

O/Ti	$10^{-4} \chi_{\parallel c}$ uem/mole	$10^{-4} \chi_{\perp c}$ uem/mole
Echantillons de Reed		
1,501	$0,15 \pm 0,05$	$1,5 \pm 0,05$
1,504	0,20	1,7
1,506	0,20	1,5
1,512	0,20	1,4
Nos échantillons		
1,505	$0,40 \pm 0,05$	$1,45 \pm 0,05$

Tableau III : Susceptibilité de Ti_2O_3 à $T \leq 400$ K.

Nous avons par ailleurs étudié la susceptibilité de cristaux de Ti_2O_3 dopés au Scandium fournis par Reed. Si le Scandium entre en substitution dans Ti_2O_3 à l'état Sc^{3+} ($3d^0$), il rompt des paires $\text{Ti}^{3+} - \text{Ti}^{3+}$ et l'on doit alors s'attendre à observer une loi de Curie-Weiss. L'expérience montre qu'une telle loi est obtenue. La variation thermique de χ obéit, entre 4,2 K et ~ 250 K, à la relation : $\chi = \chi_0 + \frac{C}{T}$ comme l'illustre la figure 36 sur laquelle nous avons porté χT en fonction de T .

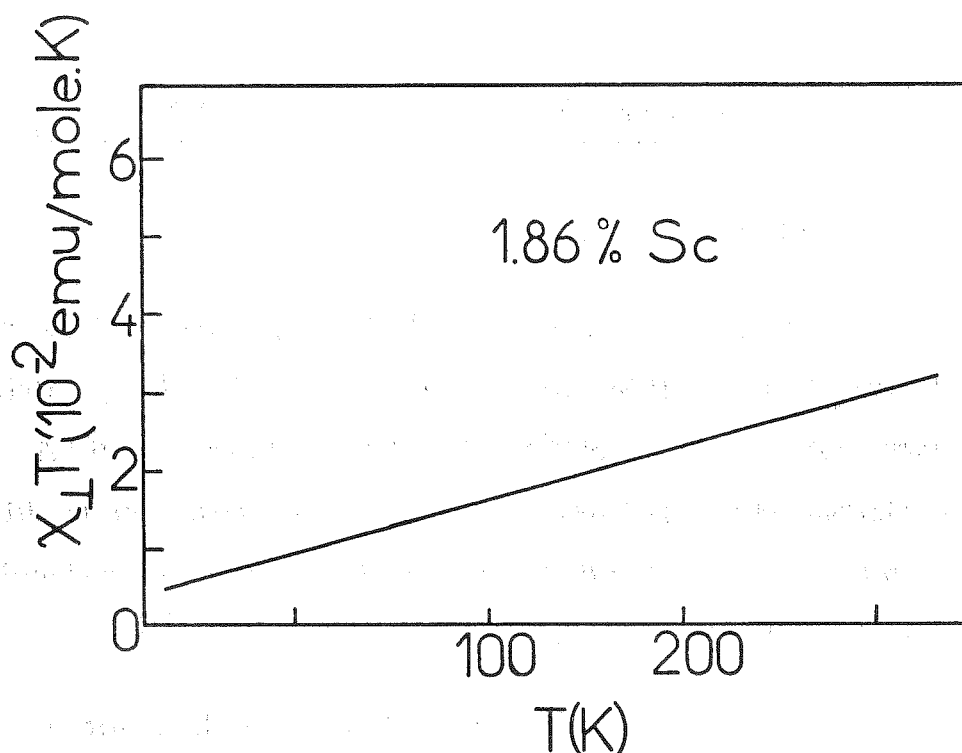


Fig. 36 : $\chi_1 T$ en fonction de T pour Ti_2O_3 dopé au Sc.

A 300 K, $\chi_{\perp c} = 1,5 \cdot 10^{-4}$ uem/mole et $\chi_{//} = 0,4 \cdot 10^{-4}$ uem/mole. Ces valeurs sont très comparables à celles obtenues sur Ti_2O_3 pur. L'ordonnée à l'origine de la droite d'équation $\chi T = \chi_0 T + C$ nous donne C .

Dans un modèle de moments localisés : $C = 2 N_A x p^2 \mu_B^2 / 3k_B$.

N_A : nombre d'Avogadro

x : concentration en Sc

p : moment effectif par atome de Sc

μ_B : magnéton de Bohr

k_B : constante de Boltzmann.

Si la concentration x déterminée par analyse par activation au L.M.A./C.E.N.G. est correcte ($x = 0,018 \pm 0,002$), nous obtenons $p = 0,9 \mu_B/\text{Sc}$.

2.2. Résonance Paramagnétique Electronique dans Ti_2O_3

a) Mesures à 4,2 K

Les premières études de RPE sur Ti_2O_3 sont très anciennes et fragmentaires et ne concernent que des poudres ⁽¹⁴⁵⁻¹⁴⁶⁾. Les premières études systématiques ont été entreprises par Mme C. Schlenker au M.I.T. sur des monocristaux fournis par Reed, à $T = 4,2 \text{ K}$ uniquement. Par la suite, nous avons poursuivi cette étude au laboratoire à température variable et l'avons complétée en étudiant des cristaux faiblement dopés ⁽¹⁴⁷⁾.

Un résultat typique est représenté sur la figure 37.

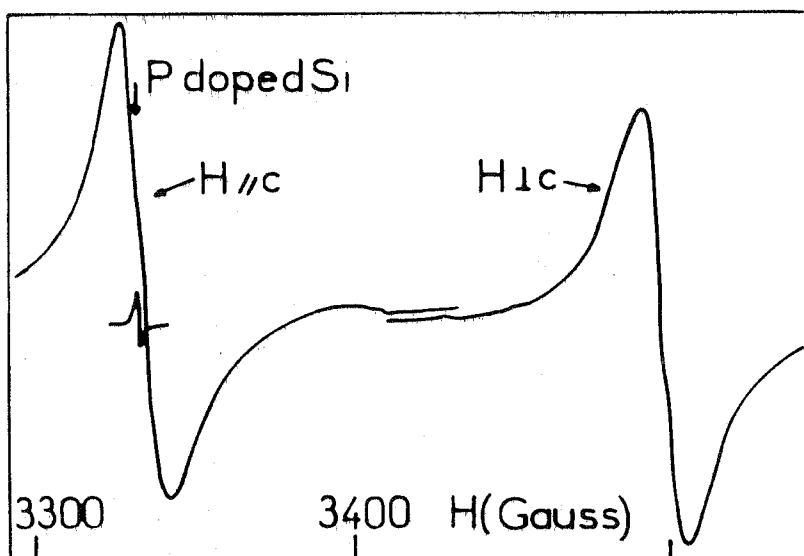


Fig. 37 : Spectre RPE de Ti_2O_3 pur à 4,2 K (échantillons de Reed).

A $T = 4,2$ K, le spectre est formé d'une seule raie symétrique anisotrope : le facteur de Landé possède une symétrie axiale $g_{\parallel c} = 2,00$; $g_{\perp c} = 1,90$. La largeur de raie est : $\Delta H \sim 20$ G. L'intensité du signal $I \propto H^2$ (I : hauteur du signal ; ΔH : largeur de raie pic à pic) est obtenue par comparaison avec un échantillon témoin de Si : P pour lequel on admet que la susceptibilité suit une loi de Curie et qu'il s'agit des spins $\frac{1}{2}$. L'intensité obtenue correspond approximativement à $2 \cdot 10^{20}$ centres/mole. Or, par mole de Ti_2O_3 , il y a $2 \times 6,02 \cdot 10^{23} \sim 1,2 \cdot 10^{24}$ cations. La concentration de centres paramagnétiques responsables du signal est donc $\sim 1,6 \cdot 10^{-4} = 160$ ppm. D'autre part, la concentration totale en impuretés est de l'ordre de 150 ppm⁽¹⁰⁰⁾. On voit que ces concentrations sont extrêmement proches.

Le tableau IV ci-dessous rassemble les valeurs de g et de ΔH obtenues sur les cristaux de stoechiométrie connue de Reed et sur les nôtres.

O/Ti	$g_{\parallel c}$	$g_{\perp c}$	ΔH (G) champ $\perp c$	ΔH (G) champ $\parallel c$	Nbre de centres 10^{20} /mole
1,501	$2,006 \pm 0,004$	$1,903 \pm 0,004$	16	18	2
1,503	2,002	1,905	11		0,2
1,504	2,005	1,902	19		1,9
1,506	1,996	1,902	31,5		2,4
1,512	1,990	1,907	27	30	1,5
Nos échantil. 1,505	1,990	1,890	50	68	3

Tableau IV : Valeurs de g et de ΔH dans Ti_2O_3 pur.

La forme de raie à 4,2 K est approximativement celle d'une lorentzienne pour tous les cristaux de Reed. Pour nos cristaux, la raie est plus large et dissymétrique (Figure 38).

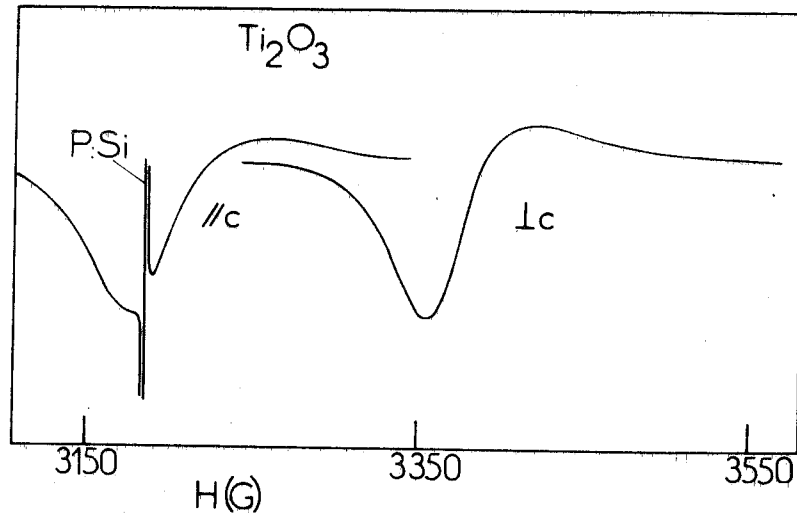


Fig. 38 : Spectre de RPE de Ti_2O_3 pur (nos échantillons).

La variation angulaire du champ de résonance est représentée sur la figure 39 pour $\text{TiO}_{1,501}$.

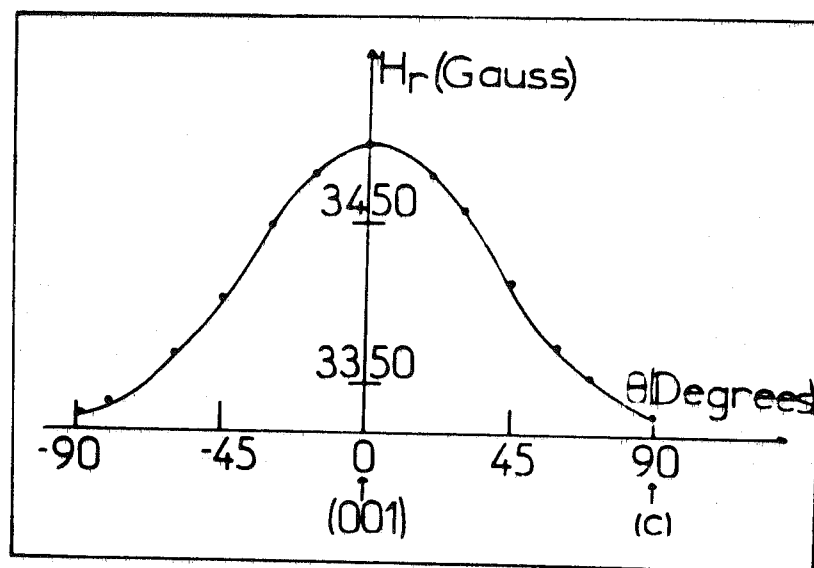


Fig. 39 : Variation du champ de résonance en fonction de l'orientation du champ statique H ; θ est l'angle entre le champ H et le plan perpendiculaire à C .

Le tableau IV montre que $g_{//c}$ diminue un peu quand les écarts à la stoechiométrie augmentent et que ΔH augmente sensiblement. Par contre, le nombre de centres demeure indépendant du rapport O/Ti (sauf pour $TiO_{1,503}$).

Pour nos cristaux, ΔH est plus élevé que dans les cristaux de Reed. Nous n'observons aucune structure hyperfine, ni dans les cristaux de Reed, ni dans les nôtres.

Postérieurement à ces résultats, Bhartia et Mieher⁽¹⁴⁸⁾ ont effectué des mesures de RPE sur d'autres monocristaux préparés par Reed, mais dont la stoechiométrie n'est pas mentionnée. Les facteurs de Landé qu'ils ont déterminés ($g_{//} = 2,002$; $g_{\perp} = 1,9040$) sont très proches des nôtres, mais le nombre de centres est, dans leurs cristaux, de l'ordre de 10^{19} /mole. Les largeurs de raie qu'ils obtiennent sont très inférieures à celles que nous avons mesurées ($\Delta H_{\perp c} = 10$ G et $\Delta H_{//c} = 4$ G) ; de plus, l'anisotropie de ΔH est très marquée et de sens opposé à celle que nous avons notée. Ils n'observent pas non plus de structure hyperfine.

Sur quelques-uns des cristaux étudiés, nous avons effectué des recuits à 1000° C pendant trois jours, susceptibles d'éliminer les contraintes. Nos résultats n'en ont pas été modifiés.

Nous avons aussi étudié le spectre de RPE de $Ti_2O_3 + 2\%$ Sc. La raie observée est symétrique et possède les caractéristiques suivantes :

$$g_{//c} = 1,983 ; g_{\perp c} = 1,890$$

$$\Delta H_{//c} = 83 \text{ G} ; \Delta H_{\perp c} = 95 \text{ G.}$$

Comme dans Ti_2O_3 pur, nous avons $g_{//c} > g_{\perp c}$ mais, ici $\Delta H_{//c} < \Delta H_{\perp c}$.

L'intensité mesurée correspond à $\sim 10^{22}$ centres/mole, valeur comparable au nombre de Sc introduits ($2 N_A x \approx 2,4 \cdot 10^{22}$ /mole).

b) Mesures à température variable

C'est sur les cristaux de Reed que nous avons étudié la variation thermique de la largeur de raie. Cette mesure n'a pas été possible sur nos cristaux car la raie est déjà large et dissymétrique à 4,2 K. Sur la figure 40, nous avons représenté la variation thermique de ΔH pour $\text{TiO}_{1,501}$ et $\text{TiO}_{1,512}$.

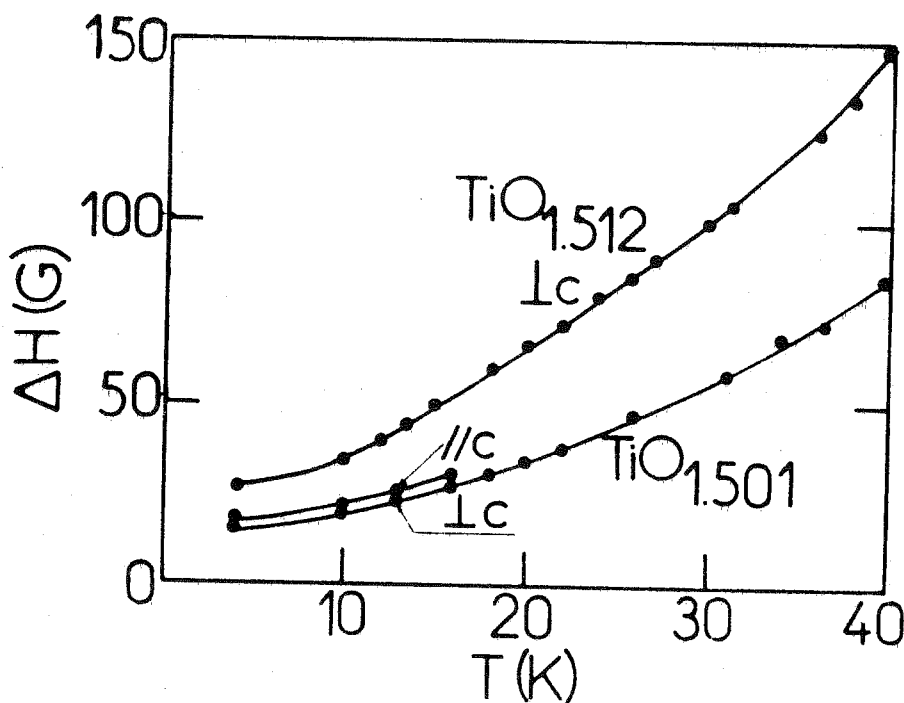


Fig. 40 : Variation thermique de la largeur de raie de Ti_2O_3 pur.

Au-delà de ~ 40 K, la forme de la raie devient très dissymétrique et la mesure de ΔH n'est de ce fait plus possible.

Les courbes $\Delta H(T)$ sont assez bien décrites par une loi de la forme $\Delta H = \Delta H_0 + \alpha T^2$ (Figure 41), (ΔH est exprimé en Gauss et la température en degrés Kelvin).

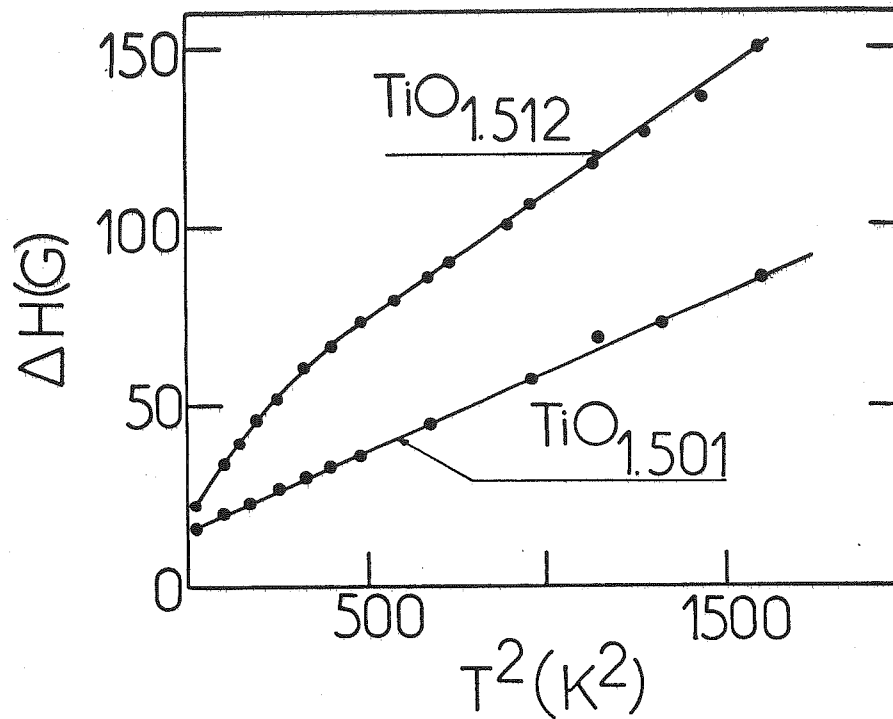


Fig. 41 : Variation de la largeur de raie en fonction de T^2 .

Pour $TiO_{1,501}$: $\Delta H = 16 + 4,5 \cdot 10^{-2} T^2$

Pour $TiO_{1,512}$: $\Delta H = 42 + 7,2 \cdot 10^{-2} T^2$

Entre 4,2 K et 27 K, l'intensité $I \propto \Delta H^2$ de la raie suit une loi de Curie-Weiss :

$$I \propto \Delta H^2 \propto \frac{1}{T - \theta} \quad \theta \sim 4,2 \text{ K} \quad (\text{Figure 42}).$$

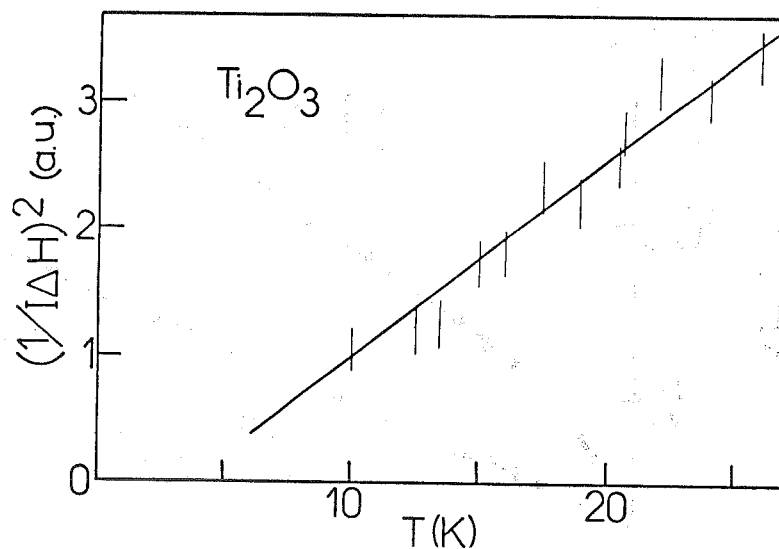


Fig. 42 : Variation thermique de l'inverse de l'intensité du signal de RPE.

Dans Ti_2O_3 dopé au Scandium, il est possible de mesurer ΔH jusque vers 70 K ; au-dessus de cette température, la raie devient dissymétrique et la mesure de ΔH n'est plus possible. Une relation de la forme $\Delta H(T) = \Delta H_0 + \alpha T^2$ décrit assez bien le comportement de ΔH en fonction de la température (Figures 43 et 44).

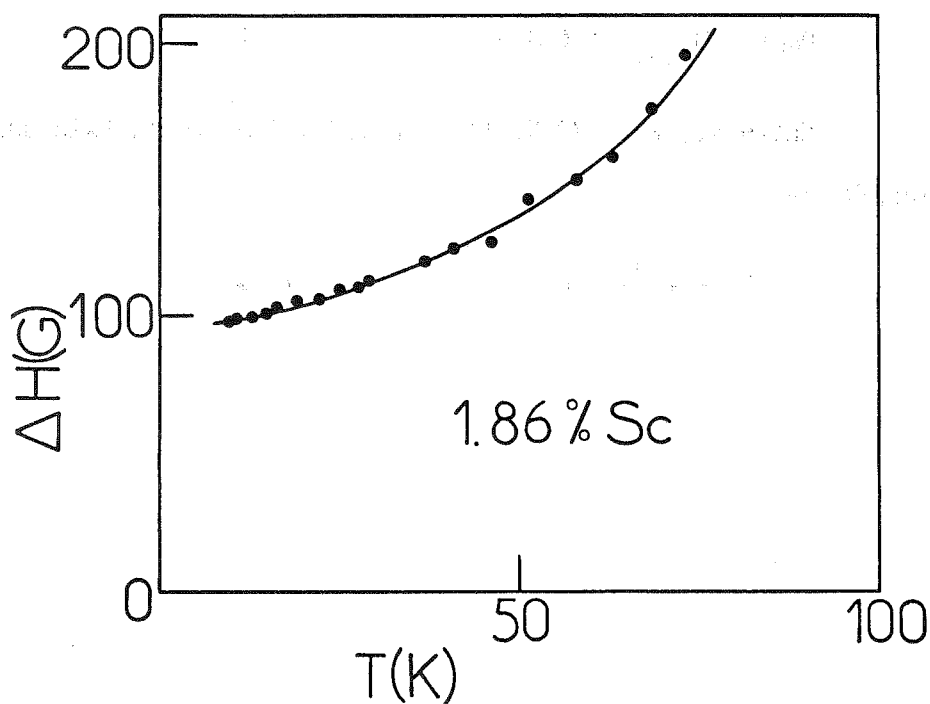


Fig. 43 : Variation thermique de la largeur de raie de Ti_2O_3 dopé au Sc.

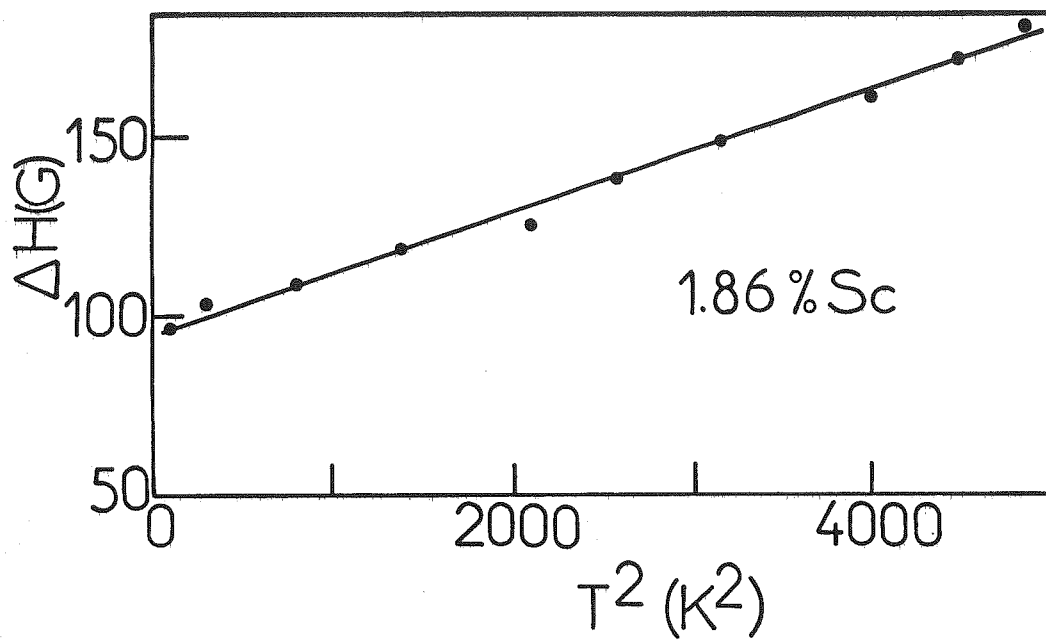


Fig. 44 : Variation de la largeur de raie en fonction de T^2 .

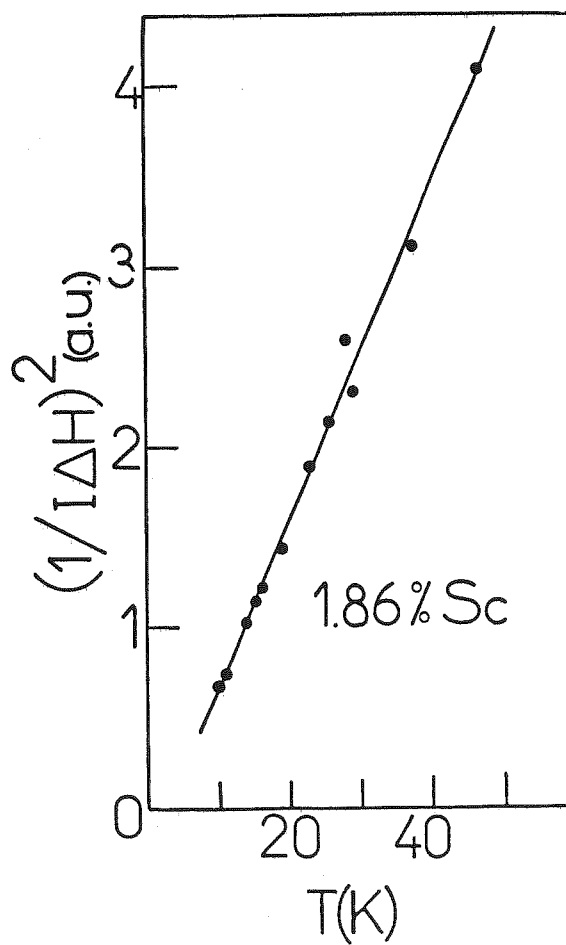


Fig. 45 : Variation thermique de l'inverse de l'intensité du signal de RPE.

Nous obtenons $\Delta H = 95 + 1,7 \cdot 10^{-2} T^2$. L'intensité obéit aussi à une loi de Curie-Weiss avec $\theta \approx 4 \pm 2$ K (Figure 45).

On peut se demander si, avec d'autres agents dopants, on pourrait mesurer une largeur de raie sur un plus large intervalle de température. Nous avons préparé dans ce but, au four Triarc, de petits cristaux dopés au V, Cr, Mn, Fe, Gd, Al. Nous avons constaté que, pour un taux de dopage inférieur à ~ 200 ppm, la raie primitive subsiste et s'élargit rapidement par chauffage. Pour des taux plus élevés, il n'existe plus aucun signal. Le Gadolinium et le Fer ne s'avèrent pas miscibles à Ti_2O_3 .

Sur les cristaux dopés au V et au Cr, des mesures complémentaires à 9 GHz furent effectuées par K. Baberschke à Berlin et s'avérèrent infructueuses. D'autres essais entre 70 et 200 GHz dus à J. Tuchendler (au laboratoire de l'E.N.S. à Paris) sur nos cristaux dopés au V furent eux aussi infructueux. Dans cette gamme de fréquence, J. Tuchendler avait pu observer la résonance du V^{3+} dans $V_{1-x}N_{bx}O_2$.

3. DISCUSSION

3.1. Discussion des résultats de mesures de susceptibilité statique

Nous discutons les résultats obtenus à $T \leq 400$ K ; ceux obtenus à haute température seront étudiés au chapitre VIII consacré à la transition semiconducteur - métal de Ti_2O_3 .

Les résultats expérimentaux montrent que la susceptibilité de Ti_2O_3 pur est, à $T \leq 400$ K, indépendante de la température, ce qui suggère que l'état fondamental de Ti_2O_3 n'est pas magnétique. La susceptibilité des $\sim 10^{20}$ centres paramagnétiques/mole est trop faible pour être décelée

à 4,2 K avec le magnétomètre à échantillon vibrant mais, au cours de nos mesures à très basses températures ($T \geq 0,05$ K ; Cf. chapitre VII), nous avons pu observer une augmentation de susceptibilité au-dessous de 1,4 K. Cette augmentation est due soit aux impuretés paramagnétiques, soit à des défauts de stoechiométrie.

Le bilan complet des contributions à la susceptibilité s'écrit :

$$\chi = \chi_{\text{dia}} + \chi_d(T) + \chi_p + \chi_{\text{vv}}.$$

- La contribution diamagnétique χ_{dia} se calcule à partir des valeurs connues des susceptibilités diamagnétiques des ions libres⁽¹⁴⁹⁾. Cette contribution $\chi_{\text{dia}} \sim -33.10^{-6}$ uem/mole n'est pas négligeable surtout dans le cas de $\chi_{\parallel c}$.

- La contribution de Curie $\chi_d(T)$ des centres paramagnétiques est, comme nous l'avons vu plus haut, négligeable à $T \geq 4$ K.

- La susceptibilité de Pauli χ_p est nulle à $T \leq 400$ K car Ti_2O_3 est un semiconducteur à basse température.

- Enfin, il reste la susceptibilité de Van Vleck χ_{vv} . Ce type de paramagnétisme d'origine orbitale provient d'une perturbation au second ordre du moment orbital par le champ magnétique.

Cette perturbation introduit des éléments de matrice non diagonaux du moment orbital et modifie le moment magnétique de l'état fondamental. Dans le cas où les niveaux sont remplacés par des bandes, cette perturbation introduit un couplage à vecteur d'onde $\vec{k}$ constant entre les états pleins et les états vides des sous-bandes 3d. Cette susceptibilité dans l'approximation

des liaisons fortes s'écrit ⁽¹⁵⁰⁾ :

$$\chi_{VV} = \frac{N \mu_B^2}{H^2} \sum_{m, m'} \int \frac{d\vec{k}}{(2\pi)^3} \cdot \frac{f(E_m(\vec{k})) - f(E_{m'}(\vec{k}))}{E_{m'}(\vec{k}) - E_m(\vec{k})} \left| \langle m, \vec{k} | \vec{H} \cdot \vec{L} | m', \vec{k} \rangle \right|^2$$

$f(E_m(\vec{k}))$, $f(E_{m'}(\vec{k}))$ sont les fonctions de Fermi des états $|m, \vec{k}\rangle$, $|m', \vec{k}\rangle$ d'énergies $E_m(\vec{k})$, $E_{m'}(\vec{k})$.

En l'absence d'une connaissance suffisamment précise de la structure de bandes de Ti_2O_3 , nous utiliserons la formulation approchée :

$$\chi_{VV} \approx \frac{N \mu_B^2}{H^2} \frac{\left| \langle e_g | \vec{H} \cdot \vec{L} | a_{1g} \rangle \right|^2}{\delta(a_{1g} - e_g)}$$

où $|a_{1g}\rangle$ correspond à la bande de valence a_{1g} (pleine à $T = 0K$) et $|e_g\rangle$ à la bande de conduction e_g (vide à $T = 0K$) et $\delta(a_{1g} - e_g)$ est la différence d'énergie entre les états $|a_{1g}\rangle$ et $|e_g\rangle$.

L'axe c_H étant l'axe privilégié de la structure corindon, nous le prenons comme axe de quantification Oz . Dans ces conditions, nous avons vérifié, dans ce modèle, que $\chi_{//c} \equiv 0$ et que $\chi_{\perp c} \neq 0$ (voir appendice). En d'autres termes, l'anisotropie de la susceptibilité de Van Vleck est considérable.

De manière approchée, nous pouvons écrire :

$$\chi_{V\perp c} \sim \frac{N \mu_B^2}{\delta(a_{1g} - e_g)}$$

De la valeur expérimentale de $\chi_{\perp c}$ ($1,5 \cdot 10^{-4}$ uem/mole), nous déduisons $\delta \sim 0,4$ eV soit ~ 4000 K. La susceptibilité de Van Vleck ainsi déterminée est supérieure à celle de VO_2 ($\sim 0,3 \cdot 10^{-4}$)⁽¹⁵¹⁾. Comme $\delta \gg kT$, la susceptibilité de Van Vleck ne dépend pas de la température.

La susceptibilité $\chi_{\parallel c}$ est très faible et son interprétation demeure incertaine : $\chi_{\parallel c}$ pourrait être due soit à un élément de matrice du type $\langle a_{1g} | L_z | a_{1g}^* + e_g \rangle$ dans lequel $| a_{1g}^* + e_g \rangle$ représente un mélange des états antiliants $| a_{1g}^* \rangle$ et des états $| e_g \rangle$, soit au fait que les orbitales a_{1g} sont partiellement hybridées avec les orbitales $2 p_x, 2 p_y$ des atomes d'oxygène.

En ce qui concerne Ti_2O_3 dopé au Scandium, le moment par atome de Sc est de $0,9 \mu_B$ (si l'analyse par activation est correcte). Cette valeur est beaucoup plus faible que celle correspondant à un spin $\frac{1}{2}$ ($1,73 \mu_B$). Nous discuterons de cette différence dans le paragraphe suivant.

3.2. Discussion des résultats de RPE

3.2.1. Origine du signal de RPE dans Ti_2O_3 pur

Le spectre observé dans Ti_2O_3 pur est caractéristique d'un ion $3d^1$ plongé dans une symétrie axiale. Si, comme il est généralement admis⁽¹²⁹⁾, un écart à la stoechiométrie se traduit par des lacunes de Titane, il est facile de voir que la composition $\text{TiO}_{1,501}$ correspond à $\sim 8 \cdot 10^{20}$ lacunes/mole Ti_2O_3 .

Cette concentration est voisine de la concentration déduite de l'intensité du signal de résonance (Cf. § 2). Cette dernière est, en outre, très voisine de la concentration en impuretés. Il est donc malaisé de déterminer la nature du centre responsable du signal. L'absence de structure

hyperfine aussi bien dans les cristaux que nous avons étudiés que dans ceux de Barthia et Mieher, entraîne une difficulté supplémentaire quant à l'identification du centre.

Nous excluons immédiatement un effet de surface, car, dans cette hypothèse, nous obtiendrions seulement $\sim (2 \times 6 \times 10^{23})^{2/3} \sim 7.10^{15}$ centres/mole $\ll 10^{20}$.

Si nous attribuons le signal de RPE à des ions $Ti^{3+} (3d^1)$ célibataires, les valeurs de g observées indiquent une très faible contribution orbitale à g . Pour un ion $3d^1$ en symétrie trigonale dont l'électron occupe un état $a_{1g} (dz^2)$, on a (152) :

$$g_{//c} = 2,0023 - \frac{3 \lambda^2}{\delta^2} - \frac{8 \lambda}{\Delta}$$

$$g_{\perp c} = 2,0023 - \frac{2 \lambda}{\delta}$$

λ est la constante de couplage spin - orbite

δ correspond à la distorsion trigonale

Δ correspond au champ cristallin cubique.

Pour Ti^{3+} , $\lambda = 154 \text{ cm}^{-1}$ (153). De la valeur expérimentale de $g_{\perp c}$, nous tirons $\delta = 0,39 \text{ eV}$, en bon accord avec la valeur déduite de χ_{VV} . Mais on ne peut expliquer la valeur de $g_{//c}$ avec la formule utilisée ci-dessus. En effet,

$$\frac{3 \lambda^2}{\delta^2} = 0,0075 \text{ et } \frac{8 \lambda}{\Delta} \approx 0,04 \text{ si } \Delta \sim 2 \text{ eV, valeur admise pour } Ti_2O_3 \text{ (46-78).}$$

Pour que ces relations décrivent correctement les valeurs de g , nous sommes amenés à supposer soit que χ est fortement réduit par la covalence et ceci de manière anisotrope, soit que $\delta < 0,39 \text{ eV}$.

La valeur $\delta \sim 0,39 \text{ eV} \sim 4000 \text{ K}$ montre que le signal n'est pas dû à l'état triplet a_{1g}^* .

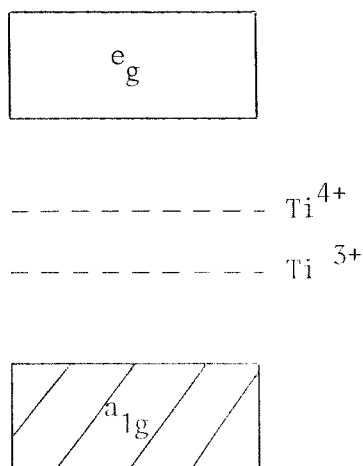
Le signal peut être relié à la fois à l'existence d'impuretés non magnétiques et à la non stoechiométrie.

Si nous supposons que les impuretés entrent en substitution, elles ont pour effet de rompre des paires $\text{Ti}^{3+} - \text{Ti}^{3+}$. Le signal pourra provenir des ions Ti^{3+} dont les paires ont été rompues.

Quant à la non stoechiométrie, elle a aussi pour effet de rompre des paires $\text{Ti}^{3+} - \text{Ti}^{3+}$ et de créer des liaisons $\text{Ti}^{3+} - \text{Ti}^{4+}$. Mais l'intensité ne dépend pas de l'écart à la stoechiométrie. Pour expliquer ce résultat, nous pouvons envisager que les trous Ti^{4+} ont tendance à se regrouper par paires bien que cet appariement $\text{Ti}^{4+} - \text{Ti}^{4+}$ augmente l'énergie de répulsion coulombienne dans la paire.

Les ions Ti^{3+} non appariés n'ont pas le même environnement que les ions Ti^{3+} engagés dans une paire $\text{Ti}^{3+} - \text{Ti}^{3+}$ et donnent lieu aux états moléculaires a_{1g} . L'énergie de ces ions isolés est supérieure à celle des paires covalentes.

En outre, d'après ce que nous venons de voir, l'énergie des ions Ti^{4+} sera au-dessus de celle des ions Ti^{3+} . On peut donc compléter le schéma de bandes de Goodenough de la façon suivante (Figure 46) :



Par ailleurs, sur un intervalle de température contenant celui étudié en RPE, la conductivité obéit à une loi de Mott de la forme :
 $\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{T_0}{T}\right)^{1/4}$ caractéristique d'une conduction par sauts activés thermiquement et à portée variable entre niveaux localisés autour du niveau de Fermi (Figure 47).

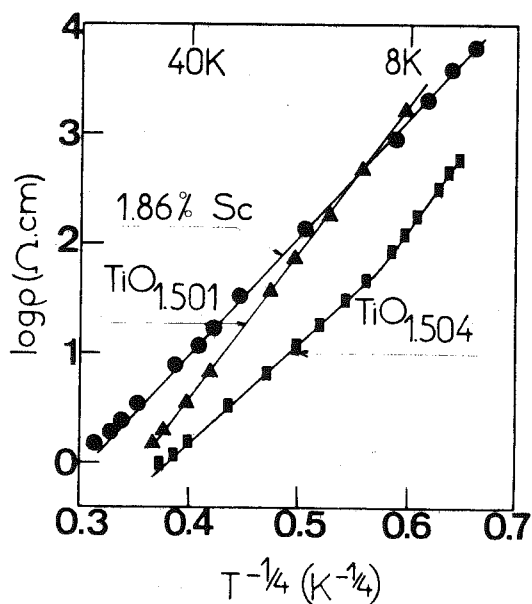


Figure 47 : Résistivité de Ti_2O_3 et de Ti_2O_3 dopé au Sc en fonction de $T^{-1/4}$.

Ce mécanisme est étudié en détail au chapitre VI. Nous suggérons que les sauts s'effectuent sur les niveaux Ti^{4+} vides.

On conçoit, dans ces conditions, que le signal de RPE ne dépende pas de la stoechiométrie.

Notons que l'absence de structure hyperfine peut être vraisemblablement liée aux mouvements de sauts des électrons qui ne "ressentent" pas un site mais un effet moyen.

3.2.2. Origine du signal dans $Ti_2O_3 + 2\% Sc$

Dans ce cristal, nous sommes conduits, compte tenu des valeurs de g aux mêmes difficultés que pour Ti_2O_3 pur en ce qui concerne la covalence. En outre, bien que $g \sim 2$, le moment effectif par atome de Sc est plus faible que celui d'un ion de spin $1/2$ ($1,73 \mu_B$). Ce dernier point reste incompris. Nous pensons que les échantillons sont vraisemblablement très inhomogènes. L'intensité mesurée correspond assez bien à l'existence des $2\% Sc$; le signal est donc directement relié à l'existence des atomes de Sc. Il provient des ions Ti^{3+} dont les paires sont rompues par l'incorporation de Sc^{3+} ($3d^0$). Notons que ces Ti^{3+} ne sont pas soumis au même environnement que les ions Ti^{3+} dans Ti_2O_3 non stoechiométrique. Ceci peut être à l'origine de la différence des facteurs de Landé de $Ti_2O_3 + 2\% Sc$ par rapport à ceux de Ti_2O_3 pur.

Dans Ti_2O_3 dopé au Sc, le signal a pu être observé sans difficulté car l'incorporation de Sc laisse Ti_2O_3 semiconducteur à basse température. Le Sc a seulement pour effet d'augmenter les paramètres de réseau a_H et c_H ⁽⁶⁴⁾. Dans Ti_2O_3 dopé au V, il n'en va pas de même : le V rend Ti_2O_3 métallique, ce qui empêche toute étude de ce système par RPE.

3.2.3. Variation thermique de l'intensité et de la largeur de raie

Dans Ti_2O_3 , l'intensité de la raie suit, entre 4,2 K et ~ 30 K une loi de Curie-Weiss avec une constante de Curie-Weiss faible et positive. $I \propto \frac{1}{T - \theta_C}$; $\theta_C \approx 4 \pm 2$ K. Le signe de θ_C semble indiquer la présence d'interactions ferromagnétiques.

Dans $\text{Ti}_2\text{O}_3 - \text{Sc}$, bien que $\theta_c \approx 4 \pm 2 \text{ K}$, la susceptibilité à $T > 4,2 \text{ K}$ est bien décrite par une loi de Curie $\chi = \chi_0 + \frac{2 N_A \times p^2 \mu_B^2}{3 k_B T}$ avec $p \sim 0,9 \mu_B$ et non une loi de Curie-Weiss. Toutefois, entre $0,05 \text{ K}$ et $4,2 \text{ K}$, nous avons obtenu (Cf. chapitre VII) un moment effectif de $1,1 \mu_B > 0,9 \mu_B$, ce qui peut suggérer l'existence de couplages ferro-magnétiques à condition d'admettre que sur cet intervalle de température, les impuretés autres que le Sc n'apportent pas de contributions.

Aussi bien pour Ti_2O_3 pur que pour $\text{Ti}_2\text{O}_3 - \text{Sc}$, la variation thermique de la largeur de raie ΔH est de la forme : $\Delta H = \Delta H_0 + \alpha T^2$ (Figure 47). Les mécanismes de relaxation spin - réseau (par les phonons) ne prévoient pas un tel comportement. Une relaxation en T^2 est un mécanisme peu efficace. Nous recherchons une origine électronique à la variation thermique de ΔH .

Compte-tenu des propriétés de transport caractérisées par une loi de conductivité en $T^{1/4}$ (Cf. § 3.2.1), il est intéressant de voir s'il est possible de relier le coefficient α au coefficient T_0 intervenant dans la conductivité de Mott $\sigma \propto \exp \left(\frac{T_0}{T} \right)^{1/4}$.

Les pentes des droites de la figure 47 nous fournissent T_0 . Le tableau V rassemble les valeurs de α et T_0 .

Echantillon	$T_0 \text{ (K)} \cdot 10^3$	$\alpha \text{ (} 10^{-2} \text{)}$
$\text{TiO}_{1,501}$	683	4,5
$\text{TiO}_{1,512}$	70	7,2
$\text{Ti}_2\text{O}_3 + 2\% \text{Sc}$	122,7	1,7

Tableau V : Coefficient T_0 et α de Ti_2O_3 et Ti_2O_3 dopé au Sc.

T_0 est plus faible pour $TiO_{1,512}$ que pour $TiO_{1,501}$, tandis que pour α l'inverse se produit. La diminution de T_0 correspondant à une augmentation de conductivité, il est possible que la relaxation soit à relier à la variation de conductivité. Par contre, pour $Ti_2O_3 + 2 \% Sc$, $T_0 \sim 122,7 \cdot 10^3 K$; on aurait pu s'attendre à observer un coefficient α supérieur à celui de $TiO_{1,501}$, ce qui n'est pas le cas. Le dopage au Sc ne semble donc pas pouvoir être assimilé à un effet de non stoechiométrie.

Il n'existe pas à notre connaissance de théorie quantitative permettant de relier la fréquence des sauts à la variation thermique de la largeur de raie lorsque s'instaure un régime de sauts à portée variable. Notons que des résultats analogues aux nôtres ont été obtenus par Voget-Grote* et al. sur du Silicium amorphe. Les données expérimentales sont encore insuffisantes pour étudier les relations éventuelles entre la conductivité en $T^{-1/4}$ et la relaxation paramagnétique.

Nous étudions maintenant l'augmentation de ΔH_0 avec l'écart à la stoechiométrie.

Dans un modèle d'interactions dipolaires : $\Delta H_0 = \frac{\mu_B^2}{\langle r^3 \rangle}$ où $\langle r^3 \rangle$ est la moyenne du cube de la distance entre ions Ti^{3+} responsables du signal de RPE. $\langle r^3 \rangle$ se déduit du volume moyen occupé par un centre Ti^{3+} isolé : $\frac{4}{3} \pi \langle r^3 \rangle = \frac{v}{2 N_A x}$. v est le volume molaire (32 cm^3) et x la concentration de centres isolés. On obtient $\langle r^3 \rangle = \frac{6,6}{x} \text{ \AA}^3$.

Dans $TiO_{1,501}$, on trouve $x = 0,0013$ et dans $TiO_{1,512}$ $x = 0,013$. En utilisant l'équivalence : $1 \text{ G} \sim 0,9 \cdot 10^{-20} \text{ erg}$, nous obtenons : $\Delta H_0 \sim 2 \text{ G}$ dans $TiO_{1,501}$ et $\sim 20 \text{ G}$ dans $TiO_{1,512}$. Les ΔH_0 calculés sont assez voisins des ΔH mesurés par Bhartia et Mieher (Cf. § 2.2).

* Voget-Grote U. Stuke J., Wagner H., A.I.P. Conf. Proc. 31, 91 (1976).

Pour $\text{Ti}_2\text{O}_3 + 2 \% \text{ Sc}$, nous trouvons $\Delta H_0 \sim 28 \text{ G}$; cette valeur est plus faible que la valeur expérimentale (90 G).

Le couplage dipolaire ne semble donc pas pouvoir expliquer complètement les valeurs de ΔH_0 . Il est possible que les contraintes dans les cristaux contribuent à élargir la raie. Dans ce cas, les cristaux de Bhartia seraient meilleurs que les nôtres.

4. CONCLUSION

En résumé, les mesures de susceptibilité montrent que l'état fondamental de Ti_2O_3 est l'état a_{1g} singulet conformément au modèle de Goodenough et que la susceptibilité trouve son origine dans le paramagnétisme de Van Vleck.

La RPE montre que la raie observée est due à des Ti^{3+} non appariés.

CHAPITRE VI

RESISTIVITE, SUSCEPTIBILITE MAGNETIQUE ET PARAMETRES DE

RESEAU DE $(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_3$ ENTRE 4,2 K ET 600 K ($0 < x < 0,075$)

Nous présentons dans ce chapitre nos résultats de mesures de résistivité électrique en courant continu et de susceptibilité magnétique entre 4,2 K et 300 K. Nous discutons nos résultats en liaison avec des mesures antérieures de pouvoir thermoélectrique et montrons que nos résultats de mesures magnétiques sont incompatibles avec le modèle de Van Zandt. Nous proposons un processus par lequel le Vanadium porte un moment magnétique et induit la phase métallique.

En second lieu, nous exposons nos résultats de mesures, dans la région de la transition semiconducteur - métal, des paramètres de réseau, de résistivité, de susceptibilité magnétique. Nous les corrélons à la transition semiconducteur - métal apparaissant vers 450 K.

1. PROPRIETES ELECTRIQUES A BASSE TEMPERATURE

1.1. Mécanismes de conduction dans les semiconducteurs extrinsèques

Nous rappelons tout d'abord quelques propriétés électriques spécifiques des semiconducteurs extrinsèques.

Dans un semiconducteur extrinsèque, la conductivité σ mesurée est la somme de plusieurs contributions :

$$\sigma = \sigma_1 \exp (-E_g/2k_B T) + \sigma_2 \exp (-E_i/k_B T) + \sigma_3 \exp (-W/k_B T).$$

E_g désigne la largeur de bande interdite, E_i désigne l'énergie d'ionisation du niveau d'impuretés ($E_i < E_g$), W est une énergie reliée au mécanisme de conduction par sauts des porteurs.

Les coefficients σ_1 , σ_2 , σ_3 dépendent peu de la température.

Le mécanisme prépondérant dépend de l'intervalle de température étudié.

A haute température ($T \gtrsim 300$ K généralement), le premier terme de l'expression ci-dessus prédomine et tout se passe comme si le semi-conducteur était intrinsèque.

A plus basse température, la conductivité est due à l'excitation thermique des niveaux d'impuretés. Le second terme prédomine.

Si l'on continue à abaisser la température, l'énergie d'agitation thermique n'est plus suffisante pour exciter des porteurs vers la bande de conduction. La conduction se fait alors par "sauts", assistés par les phonons, entre niveaux localisés. La différence d'énergie entre deux états accessibles par sauts est W ($W < E_i$). Ce dernier processus, particulièrement étudié par Mott⁽¹⁵⁴⁾, se rencontre dans les semiconducteurs extrinsèques partiellement compensés (et aussi dans les semiconducteurs amorphes) lorsqu'il existe des niveaux localisés au voisinage du niveau de Fermi.

Un électron peut sauter d'un état localisé occupé vers un état vacant. Aux basses températures, le saut est limité aux sites premiers voisins et la variation thermique de la conductivité est de la forme $\exp(-\frac{W}{kT})$. Dans un système désordonné, aux températures plus basses, l'électron peut sauter à des distances plus grandes pour trouver des sites énergétiquement plus proches que ne le sont les premiers voisins, afin de minimiser la différence d'énergie W entre deux états accessibles. Ce dernier mécanisme est connu sous le nom de "saut à portée variable" et conduit à la loi de Mott $\sigma \sim \exp(-\frac{T_0}{T})^{1/4}$.

La probabilité de saut vers un site distant de R dépend :

- a) du spectre de phonons, que l'on caractérise par une fréquence typique ν_{ph}
- b) du taux de décroissance spatiale α des fonctions d'ondes localisées $\psi \sim \exp(-\alpha R)$ des niveaux d'impuretés
- c) de l'énergie de saut $W = W(R)$.

La probabilité p de saut s'écrit : $p = \nu_{ph} \exp(-2\alpha R) \exp(-W(R))$.

Il s'agit de maximiser p : $\frac{dp}{dR} = 0$; Mott émet l'hypothèse d'une densité d'états $N(E)$ indépendante de E au voisinage de E_F et obtient alors une conductivité de la forme :

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left[-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/4} \right] \quad \text{avec} \quad T_0 = \frac{16 \alpha^3}{k_B N(E_F)}$$

Cette loi est observée dans de nombreux semiconducteurs dopés. Dans ce type de conduction, le nombre de porteurs est indépendant de la température.

1.2. Résistivité entre 4,2 K et 300 K

La figure 48 représente la variation thermique, entre 4,2 K et 300 K, de la résistivité de nos cristaux, pour $0 < x < 0,075$.

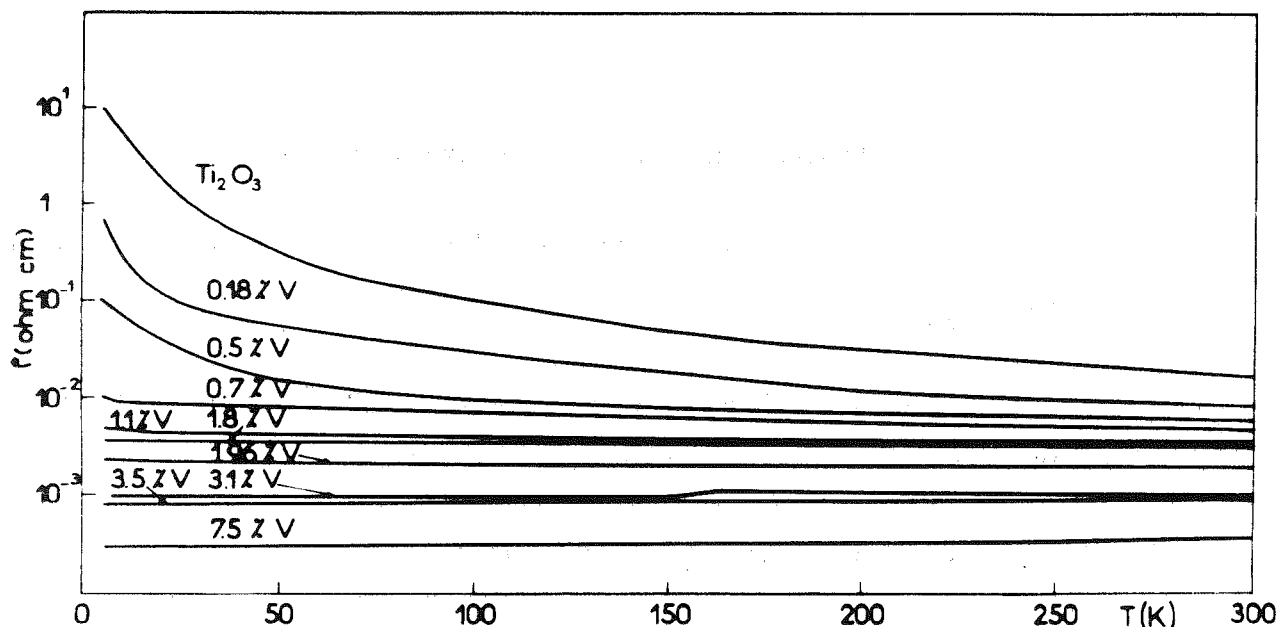


Fig. 48 : Variation thermique de la résistivité de $(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_3$.
I//c.

Nos résultats sont en assez bon accord avec ceux de Chandrashekhar et al. ⁽¹⁰⁰⁾ qui ont mesuré la résistivité jusqu'à 77 K seulement et sur des cristaux non orientés. Au cours de nos mesures, nous avons utilisé des courants tels que la tension mesurée soit proportionnelle au courant injecté.

Nous avons indiqué au chapitre III le lien établi par Reed entre l'écart à la stoechiométrie de Ti_2O_3 pur et la valeur de la résistivité mesurée à 4,2 K. Compte-tenu de la valeur de la résistivité de nos cristaux de Ti_2O_3 , leur stoechiométrie semble correspondre à la formule $\text{TiO}_{1,505}$. Cette stoechiométrie est en accord avec celle déduite des mesures de paramètres de réseau ⁽¹⁴³⁾.

L'examen de la figure 48 montre que l'incorporation de V dans Ti_2O_3 rend cet oxyde rapidement semi-métallique ; la résistivité est quasi indépendante de la température dès que $x \sim 0,01$.

Sur la figure 49, nous avons porté la résistivité ρ mesurée à 4,2 K en fonction de la concentration x en V.

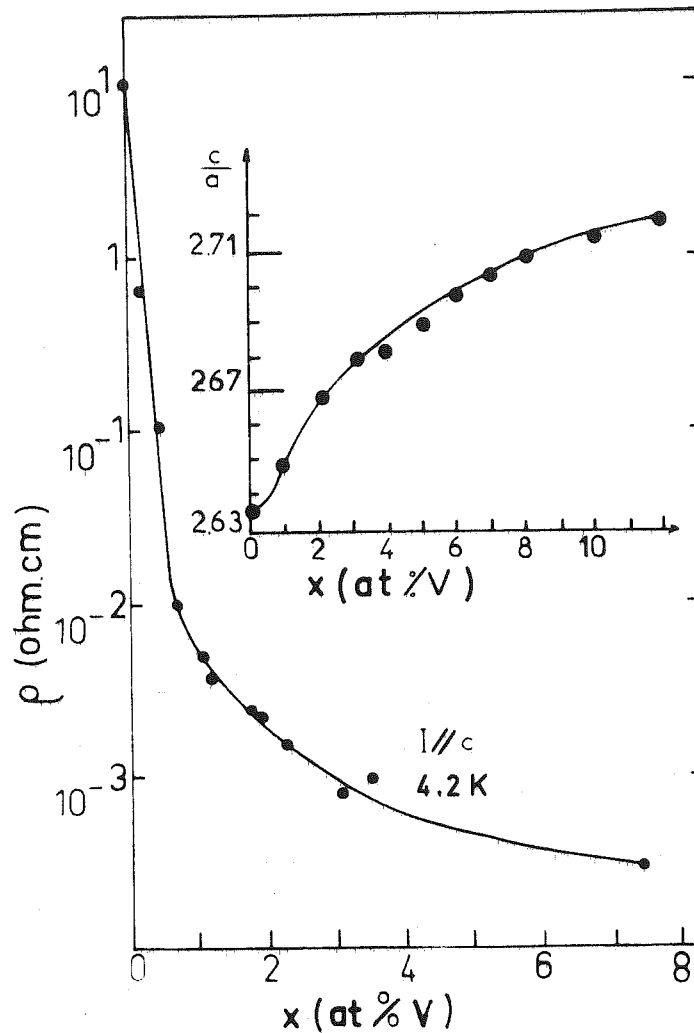


Fig. 49 : Variation de la résistivité mesurée à $T = 4,2$ K en fonction de x . L'encart montre la variation du rapport c/a avec x .

La résistivité diminue rapidement avec la concentration sur l'intervalle $0 < x \lesssim 0,01$ puis continue à décroître continuellement de manière moins rapide aux concentrations supérieures.

Si l'on trace entre 4,2 K et 100 K la variation du logarithme de la résistivité en fonction de $\frac{1}{T}$, nous n'obtenons pas une droite de pente constante. Ceci indique qu'il n'existe pas d'énergie d'activation bien définie sur cet intervalle de température et suggère d'interpréter ce comportement de la résistivité en termes de transport par "saut à portée variable" gouverné par la loi de Mott⁽¹⁵⁴⁾ $\rho = \rho_0 \exp \left(\frac{T_0}{T} \right)^{1/4}$. La nature des niveaux localisés entre lesquels se font les sauts est discutée au § 1.3.

La figure 50 représente la variation de ρ en fonction de $T^{-1/4}$ pour des cristaux de Ti_2O_3 dont la stoechiométrie est connue et pour des cristaux dopés au V. La loi en $T^{-1/4}$ décrit de façon satisfaisante la variation thermique de la résistivité de Ti_2O_3 entre 11 K et ~ 100 K.

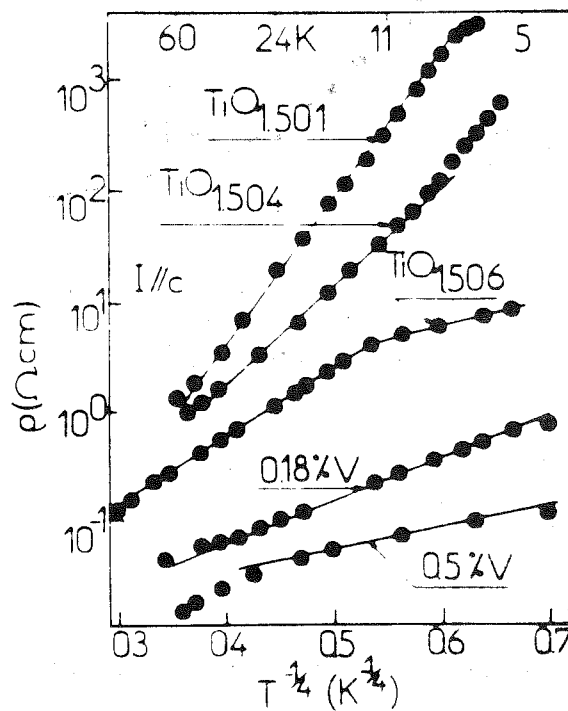


Fig. 50 : Variation de la résistivité en fonction de $T^{-1/4}$.

Pour les cristaux dopés, cette loi n'est vérifiée que sur un faible intervalle de température (5 K - 30 K). Le paramètre T_0 décroît avec l'écart à la stoechiométrie et avec la concentration en V (Tableau VI).

Ti_2O_3 pur	T_0 (K)
$TiO_{1,501}$ Reed	683.10^3
$TiO_{1,504}$ Reed	190.10^3
$TiO_{1,505}$ nos cristaux	60.10^3
$(Ti_{1-x} V_x)_2 O_3$	
$x = 0,18 \% V$	$6,6.10^3$
$x = 0,5 \% V$	$0,8.10^3$

Tableau VI : Variation du coefficient T_0 avec l'écart à la stoechiométrie ou le dopage.

Sur l'intervalle de température 100 K - 250 K, la résistivité est activée thermiquement pour $x \gtrsim 0,01$ (Fig. 51).

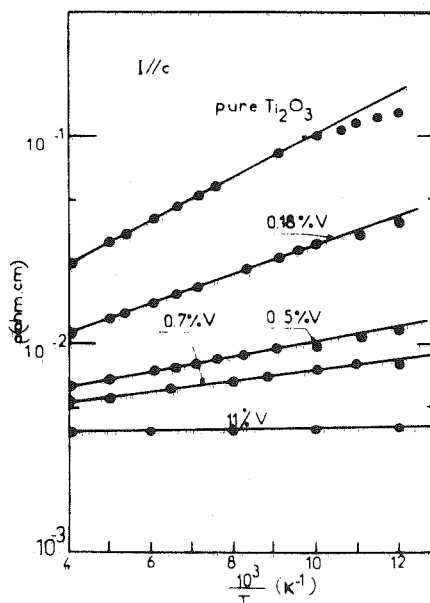


Fig. 51 : Variation de la résistivité entre ~ 100 K et 250 K en fonction de $10^3/T$

L'énergie d'activation E_a est faible et varie de 18 meV dans Ti_2O_3 pur à 4,9 meV pour $x = 0,7 \%$ V et s'annule pour $x \sim 1,1 \%$ de façon continue. La concentration de $\sim 1,1 \%$ V correspond à la disparition du caractère semi-conducteur. Sur la figure 52, nous avons représenté la variation de E_a en fonction de x , en indiquant aussi l'énergie d'activation mesurée sur un cristal de Ti_2O_3 pur fourni par Reed.

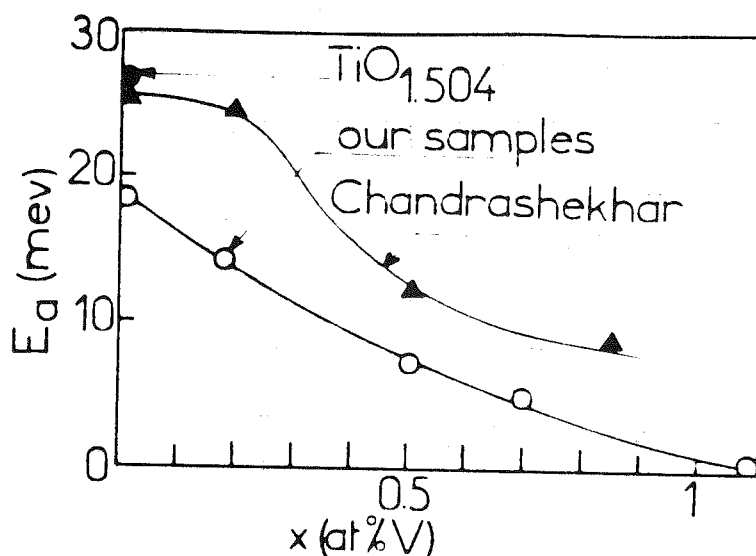


Fig. 52 : Variation de l'énergie d'activation E_a en fonction de x pour différents cristaux de Ti_2O_3 .

On observe que E_a est très sensible à la stoechiométrie.

L'énergie d'activation E_a s'annule pour $x \sim 1,1 \%$ V dans nos cristaux. Elle s'annule vers $x \sim 2 \%$ dans les cristaux de Chandrashekhar et al.⁽¹⁰⁰⁾ qui semblent plus stoechiométriques que les nôtres.

1.3. Discussion

1.3.1. Les mécanismes de conduction

Dans Ti_2O_3 pur, la conduction est, dans le domaine de température étudié, de type extrinsèque et est reliée aux défauts de stoechiométrie.

a) 4,2 K < T < 100 K

Un défaut de stoechiométrie produit des niveaux Ti^{4+} vides, localisés, accepteurs (Cf. chapitre V). Ceux-ci seraient situés près du sommet de la bande de valence a_{1g} et proches du niveau de Fermi. Les échantillons étant inévitablement compensés par quelques impuretés donneuses, une conduction par "sauts à portée variable" apparaît entre ≈ 10 K et

$$\approx 100 \text{ K} : \rho = \rho_0 \exp \left(\frac{16 \alpha^3}{k_B N(E_F)} \cdot \frac{1}{T} \right)^{1/4}$$

La diminution observée de $T_0 = \frac{16 \alpha^3}{k_B N(E_F)}$ avec l'écart à la stoechiométrie traduit une augmentation de la densité de niveaux localisés autour du niveau de Fermi. Une estimation de $N(E_F)$ est délicate car nous ne connaissons pas le taux de décroissance α des fonctions d'ondes localisées $\psi \sim e^{-\alpha R}$.

En prenant comme hypothèse $\alpha^{-1} = 10 \text{ \AA}$, nous obtenons $N(E_F) \approx 10^{17}$ états/eV/cm³ dans $\text{TiO}_{1,501}$ et $N(E_F) \sim 10^{18}$ états/eV/cm³ dans $\text{TiO}_{1,505}$.

T_0 est, pour une stoechiométrie donnée, une fonction décroissante de x (Tableau VI), ce qui signifie que le nombre d'états localisés Ti^{4+} entre lesquels ont lieu les sauts croît avec x . Pour $x = 0,18 \%$, nous obtenons $N(E_F) \sim 10^{19}$ états/eV/cm³.

Nous verrons au § 2.2 que l'analyse de la susceptibilité magnétique de $(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_3$ nous incite à admettre que pour $x \lesssim 0,5 \%$ V, le Vanadium entre, dans Ti_2O_3 , à l'état V^{2+} . Le niveau d'énergie V^{2+} tomberait juste au-dessus de la bande a_{1g} (Fig. 53).

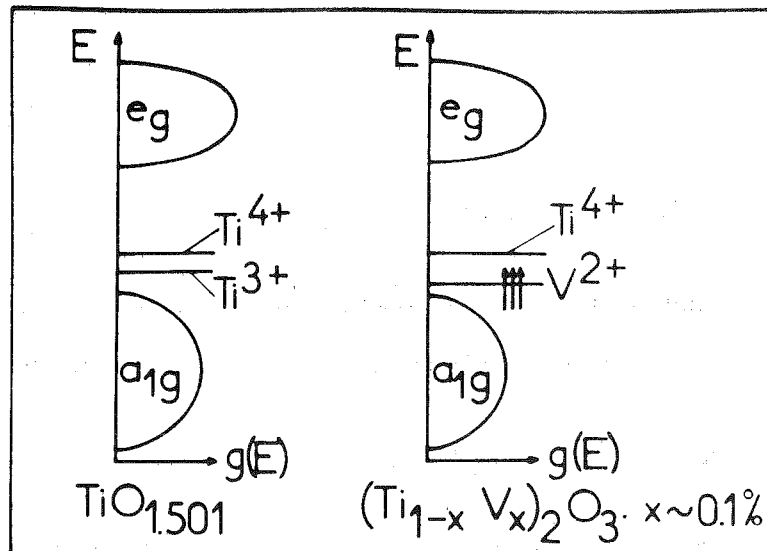


Fig. 53 : Niveaux d'énergie dans Ti_2O_3 non stoechiométrique et Ti_2O_3 faiblement dopé au V.

Il s'agit d'un niveau accepteur. Pour conserver l'électroneutralité, à chaque ion V^{2+} doit être associé un ion Ti^{4+} . La concentration d'ions Ti^{4+} dans les cristaux faiblement dopés est donc supérieure à celle rencontrée dans Ti_2O_3 pur ; ceci doit donc se traduire par une diminution du coefficient T_0 avec x . C'est bien ce que l'on constate expérimentalement.

b) $T > 100 \text{ K}$

Ti_2O_3 pur : Entre 100 K et 250 K, nous avons vu que l'on pouvait définir une énergie d'activation précise. Dans cet intervalle de température, les porteurs sont excités depuis la bande a_{1g} vers les niveaux Ti^{4+} . Le transport électrique est essentiellement dû aux trous de la bande de valence a_{1g} et E_a correspondrait à la distance entre le sommet de la bande de valence a_{1g} et les niveaux Ti^{4+} . Notre interprétation diffère de celle mentionnée par Chandrashekar et al. ⁽¹⁰⁰⁾ qui proposent que E_a est, en fait, la largeur de la bande interdite $a_{1g} - e_g$.

Ti₂O₃ dopé : D'après l'examen de la courbe $\rho(x)$ représentée sur la figure 49, nous pensons qu'au voisinage de $x = 0,5 \%$ une transition de Mott, à $T = 4,2 \text{ K}$, induite par le dopage au V a lieu au sein des niveaux localisés Ti^{4+} associés au V^{2+} . A cette concentration, le recouvrement entre niveaux est suffisant pour qu'une bande d'impuretés se forme. Le critère de Mott d'apparition de l'état métallique est $a_{\text{crit}} \sim 4 a_{\text{H}}$ (Cf. chapitre I) ; a_{crit} désigne la distance moyenne entre centres et a_{H} est le rayon de la première orbite de Bohr. Avec une constante diélectrique de l'ordre de 40 ⁽⁸⁰⁾ et une masse effective de l'ordre de 5 m ⁽⁵³⁾, nous obtenons une valeur de $a_{\text{crit}} \sim 15 \text{ \AA}$ en assez bon accord avec la distance moyenne $r \sim \left(\frac{V_{\text{mol}}}{(4\pi/3) \cdot 2N_{\text{A}} x} \right)^{1/3} \sim 11 \text{ \AA}$ entre atomes de V calculée pour $x = 0,5 \%$ V.

Pour $x \gtrsim 1 \%$, $(\text{Ti}_{1-x} \text{V}_x)_2 \text{O}_3$ devient quasi-métallique ($E_{\text{a}} = 0$). Le recouvrement des fonctions d'ondes des niveaux localisés a conduit à la formation d'une bande d'impuretés partiellement pleine. Lorsque la concentration augmente, cette bande s'élargit et touche la bande de valence a_{1g} de Ti_2O_3 . La conductivité a lieu dans la bande d'impuretés, sans être activée thermiquement.

Les paramètres de réseau que nous avons déterminés pour $x \lesssim 1 \%$ sont très voisins de ceux de Ti_2O_3 pur (Fig. 49) . Par conséquent, il n'existe pas de recouvrement des bandes a_{1g} et e_g pour de telles concentrations. Cependant, la faible diminution de résistivité avec x ($x \gtrsim 4 \%$) peut être reliée à l'augmentation du rapport c/a et au faible recouvrement des bandes a_{1g} et e_g qui peut en résulter, au moins dans certaines directions de la zone de Brillouin.

1.3.2. Origines du pouvoir thermoélectrique à $T < 300$ K de Ti_2O_3 pur

D'après des mesures antérieures à notre travail ⁽⁵²⁾, le PTE mesuré pour $54 \text{ K} < T < 500 \text{ K}$ est positif (quelle que soit d'ailleurs la concentration en Vanadium). Le transport électrique est donc principalement effectué par trous dans cet intervalle de température. Le PTE de Ti_2O_3 pur (stoechiométrie non précisée) est une fonction positive croissante de T pour $T \lesssim 77 \text{ K}$; il diminue ensuite avec T pour $T > 77 \text{ K}$. Le maximum du PTE avait été interprété comme étant dû à un entrainement des phonons par le mouvement des électrons ("phonon drag") (Fig. 8 du chapitre II).

Nous pensons que ce maximum résulte plutôt du changement de régime de conduction : conduction par sauts à basse température puis conduction par excitation thermique des porteurs à partir des niveaux d'impuretés.

L'hypothèse d'une conduction par sauts d'électrons sur des niveaux Ti^{4+} , pour $T \lesssim 50 \text{ K}$ semble impliquer pour cet intervalle de température, un PTE négatif. Lorsque s'instaure un tel régime, Mott a montré que le PTE avait pour expression $|\alpha| = a = bT$; $|\alpha|$ est une fonction croissante de T ⁽¹⁾. Le PTE a été calculé, par ailleurs, par Overhof* qui obtient plutôt : $|\alpha| \propto T^{1/2}$. Il n'existe pas de mesures de PTE à $T < 54 \text{ K}$ pour tester notre hypothèse. Cependant, des mesures d'effet Hall ⁽⁵¹⁾ sur $\text{TiO}_{1,515}$ signalées au chapitre II indiquent que le coefficient de Hall $R_H \propto \frac{1}{n_e}$ serait négatif à $4,2 \text{ K}$ et deviendrait positif à 77 K . Il est toujours positif sur des échantillons dont la stoechiométrie est très proche de la stoechiométrie idéale $\text{TiO}_{1,500}$.

* Overhof H., Phys. Stat. Sol. b 67, 709 (1975).

Le PTE peut, en fait, rester positif, dans un régime de sauts si, comme le suggère Mott⁽¹⁵⁵⁾, les niveaux d'impuretés forment une bande scindée en deux sous-bandes de Hubbard se recouvrant partiellement. Ce mécanisme avait déjà été avancé par Mott dans le cas de Si : P.

Dans un semiconducteur extrinsèque non dégénéré où le transport est dû à l'excitation thermique d'un seul type de porteurs, le PTE s'écrit :

$$\alpha = \frac{k_B}{e} \left(\frac{E_a}{k_B T} + A \right) \text{ et la conductivité est :}$$

$$\sigma = Ne\mu \exp \left(- \frac{E_a}{k_B T} \right).$$

A est un coefficient dépendant du mécanisme de diffusion des porteurs. α est une fonction décroissante de T. C'est notamment le cas de Ti_2O_3 pour $T > 77$ K. Si la mobilité μ est indépendante de T, les énergies d'activation tirées des mesures de α et σ sur le même intervalle de température doivent être identiques.

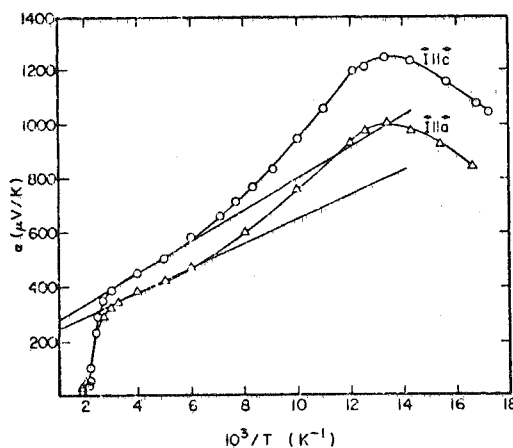


Fig. 54 : Variation du PTE de Ti_2O_3 en fonction de l'inverse de la température.

L'examen de la figure 54 et de la figure 7 du chapitre II montre que cette condition n'est pas satisfaite. De multiples raisons en sont à l'origine : la mobilité des porteurs peut être activée thermiquement, le terme A peut

varier avec T, deux types de porteurs peuvent apporter des contributions comparables, le taux de compensation du semiconducteur n'est sans doute pas nul.

Retenons de cette discussion que l'allure de la variation thermique du PTE reflète bien le changement de régime de conduction : conduction par sauts à $T \gtrsim 50$ K donnant un faible PTE augmentant avec T puis ionisation des niveaux d'impuretés produisant un PTE élevé diminuant avec T.

2. SUSCEPTIBILITE MAGNETIQUE DE $(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_3$ ENTRE 4,2 K ET 300 K (156)

2.1. Résultats expérimentaux entre 4,2 K et 300 K

Nous avons vu au chapitre V que la susceptibilité de Ti_2O_3 pur est faible, indépendante de la température entre 4,2 K et 300 K et très anisotrope ($\chi_{\perp c} > \chi_{\parallel c}$).

Dans une première étape de notre travail, nous avons mesuré la susceptibilité de $(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_3$ sur des poudres préparées en ampoules scellées sous vide (Cf. chapitre III). Le champ de mesure est de 9,86 KG. L'aimantation est une fonction linéaire du champ appliqué.

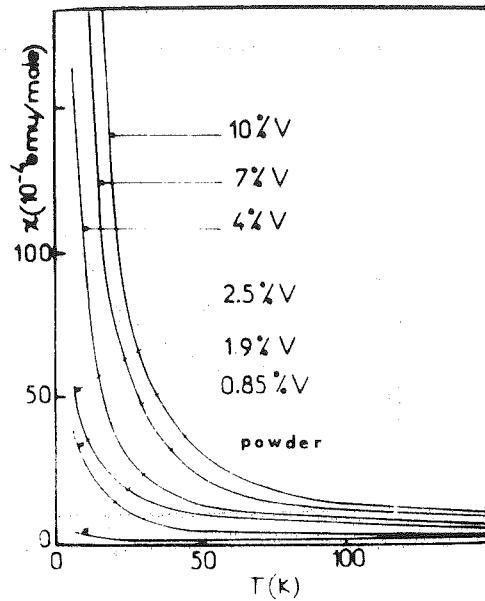


Fig. 55 : Variation thermique de la susceptibilité de $(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_3$.

L'évolution thermique de la susceptibilité χ des poudres est représentée sur la figure 55 . χ obéit à une loi de Curie-Weiss sur un large intervalle de température :

$$\chi (T,x) = \chi_0 (x) + \frac{C (x)}{T - \theta(x)}$$

$\chi_0 (x)$ est le terme indépendant de la température obtenu par approximations successives de façon à ce que les courbes de variation thermique de $\frac{1}{\chi - \chi_0}$ soient des droites sur l'intervalle de température le plus large possible. Cet ajustement s'est avéré valable jusque vers 250 K. Nous avons constaté que χ_0 était une fonction croissante de x (Fig. 56).

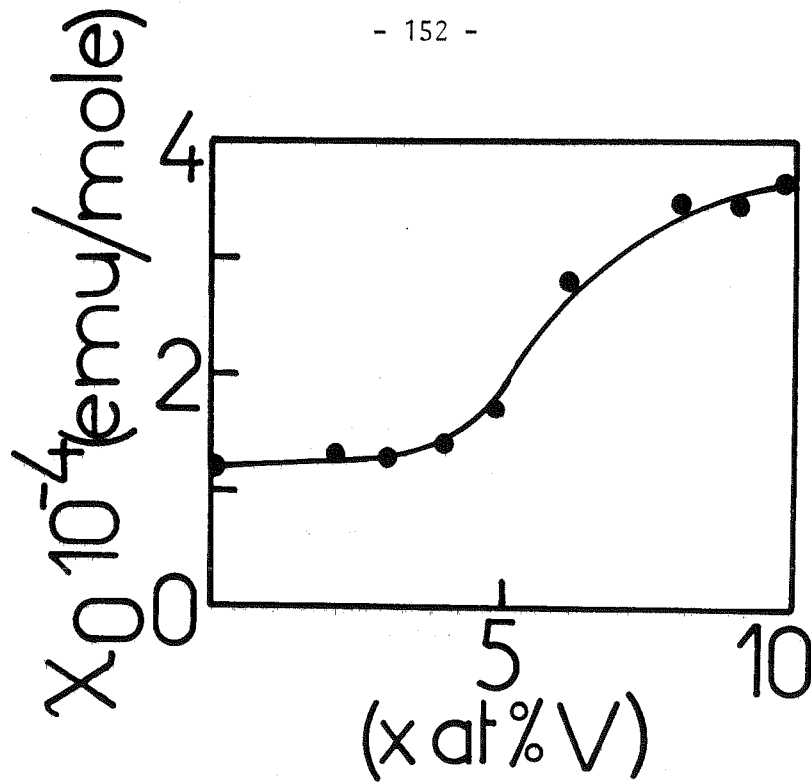


Fig. 56 : Variation du terme χ_0 indépendant de la température en fonction de x (poudres).

La figure 57 représente la variation thermique de $\frac{1}{\chi - \chi_0}$ pour différentes concentrations et indique que la température de Curie θ est positive et croît avec x . Elle est quasiment nulle pour $x \lesssim 0,02$ et atteint 20 K pour $x = 0,10$.

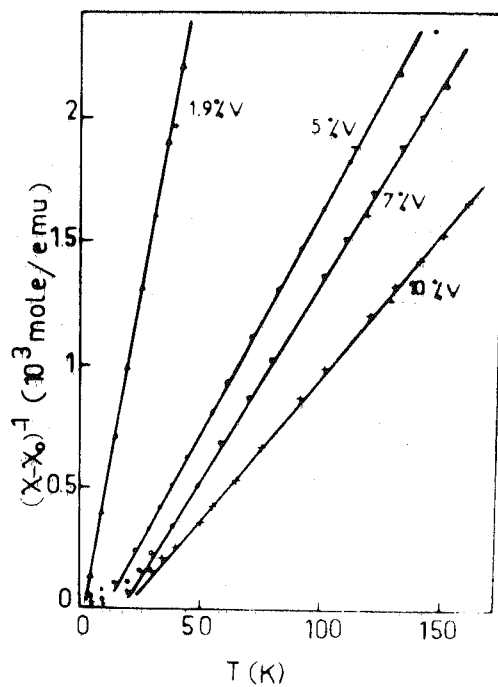


Fig. 57 : Variation de $1/(\chi - \chi_0)$ en fonction de T pour différentes concentrations en V.

Dans un modèle de moments localisés portés par les ions V, la constante de Curie molaire s'écrit :

$$C = \frac{2 N_A \times p_{\text{eff}}^2 \mu_B^2}{3 k_B}$$

N_A est le nombre d'Avogadro, μ_B le magnéton de Bohr, p_{eff} le moment effectif par atome de V.

p_{eff} est fourni par la relation :

$$p_{\text{eff}}(x) = \left[\frac{3 k_B}{2 N_A x} \right]^{1/2} \cdot \frac{1}{\mu_B} \cdot \left[\frac{d}{dT} (x - x_0)^{-1} \right]^{-1/2}$$

La variation de p_{eff} avec x est représentée sur la figure 58 ,

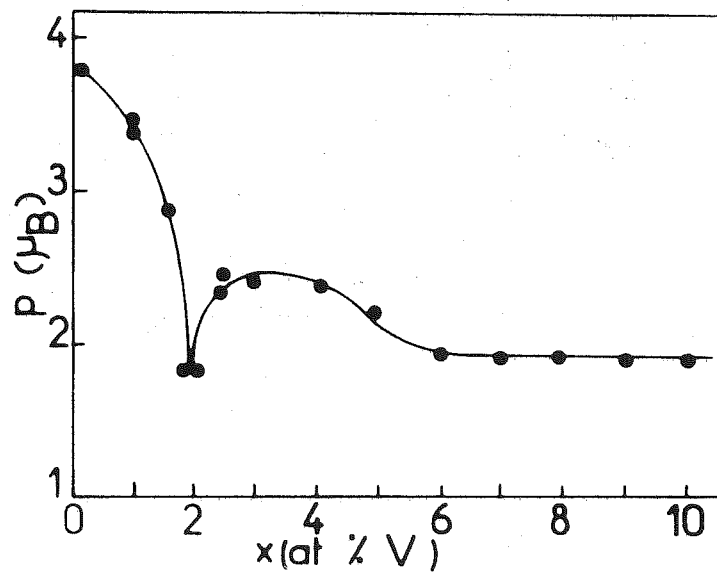


Fig. 58 : Variation du moment effectif par atome de V en fonction de x .

μ_{eff} décroît de $3,8 \mu_B$ ($x = 0,1 \% V$) à $1,8 \mu_B$ ($x > 5 \% V$). La valeur $3,8 \mu_B$ ($x = 0,1 \% V$) correspond à un spin $S \sim 3/2$ tandis que la valeur $1,8 \mu_B$ correspond sensiblement à un spin $S = 1/2$.

Dans une seconde étape, nous avons effectué ces mêmes mesures sur nos monocristaux. Les résultats sont représentés sur les figures 59 — 62.

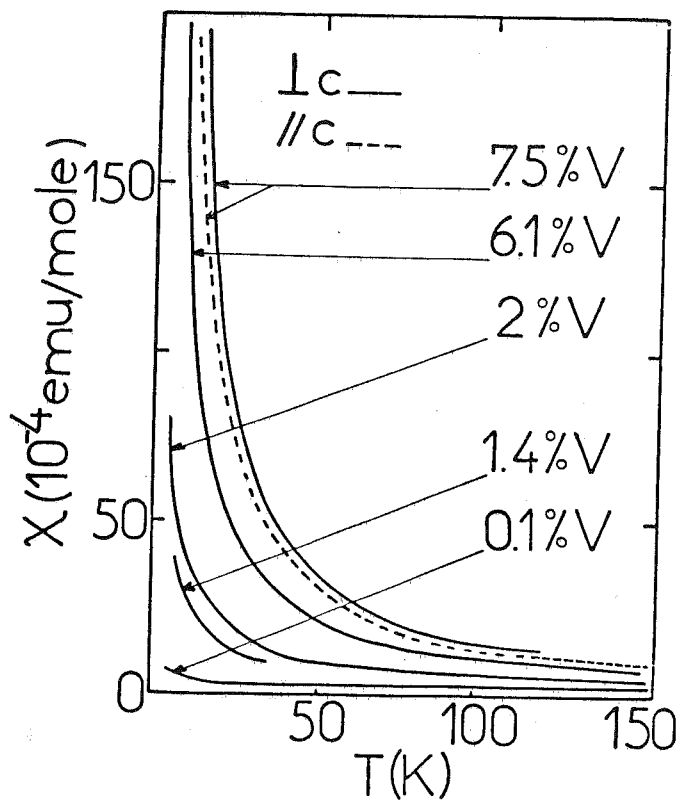


Fig. 59 : Variation thermique de la susceptibilité de $(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_3$ (monocristaux).

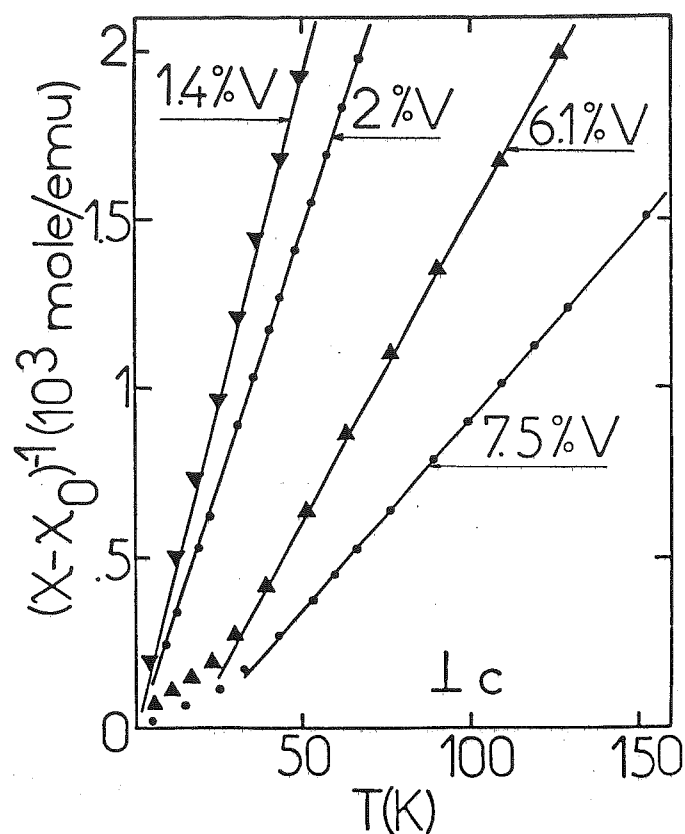


Fig. 60 : Variation de $1/(\chi - \chi_0)$ en fonction de T (monocristaux).

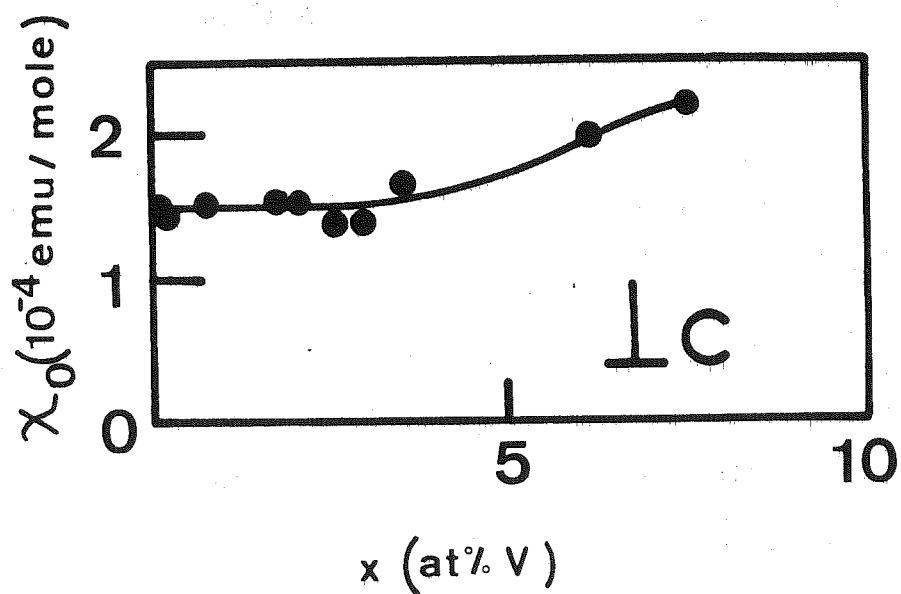


Fig. 61 : Variation du terme indépendant de la température χ_0 en fonction de x .

L'anisotropie de la susceptibilité décroît très rapidement avec la concentration en V. Pour $x = 0,075$, $\frac{\chi_{\perp} - \chi_{\parallel}}{\chi_{\perp}} \leq 0,10$.

Aux faibles concentrations ($x < 0,5 \% V$) et aux fortes concentrations ($x > 5 \% V$), le moment effectif obtenu est en accord avec celui obtenu sur les poudres (Fig. 62).

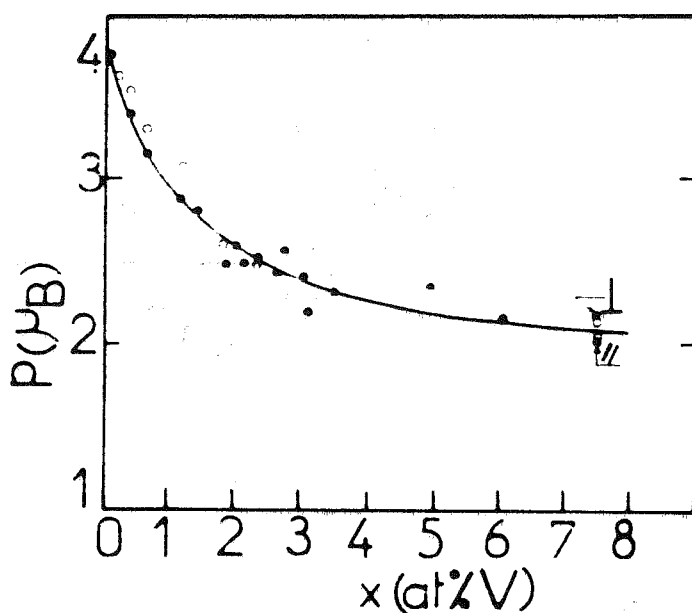


Fig. 62 : Variation du moment effectif par atome de V en fonction de x.

- : Mesures de susceptibilité (4,2 K - 300 K)
- : Mesures en champs intenses (Cf. chapitre VIII).

Par contre, des différences importantes existent pour des concentrations comprises entre ~ 1 et $\sim 5 \%$. En effectuant une analyse par ATD (Cf. chapitre III) des poudres et des cristaux, nous avons constaté que seules les poudres préparées en ampoules scellées contenaient du Ti_3O_5 . Ceci nous incite à penser que les poudres ainsi préparées ne sont pas homogènes. La présence éventuelle de V_2O_5 n'est pas décelable par ce moyen.

Les résultats obtenus sur nos monocristaux montrent que le moment magnétique par atome de V décroît continuellement de $3,8 \mu_B$ ($S = 3/2$) à $1,8 \mu_B$ ($S \sim 1/2$). Nos mesures en champs intenses sur monocristaux ont confirmé cette décroissance (Cf. chapitre VII).

Des mesures de RMN sur le noyau Vanadium ont été effectuées par M. Minier au Laboratoire de Spectrométrie Physique sur des poudres préparées au four Triarc (Cf. chapitre III) ($x = 0,01$ et $x = 0,10$). Pour $x = 0,10$, le déplacement de Knight K décroît avec la température de $-4,6 \%$ à température ambiante jusqu'à $-2,7 \%$ à 100°C . La figure 63 représente le diagramme $K - X$ où la température est une variable implicite. K suit la même loi d'évolution thermique que χ . Le signal de RMN n'a pas été modifié par un recuit à 1000°C pendant 48 H de la poudre. Pour $x = 0,01$, aucun signal mesurable n'est observé. L'allure du spectre RMN est représentée Fig. 64.

La variation thermique de K indique que les moments magnétiques responsables de la susceptibilité observée sont portés par les ions V. La largeur de la raie de RMN est $\sim 100 \text{ G}$ à température ambiante et décroît avec la température ; ceci indique que la relaxation est principalement due à des interactions entre les moments nucléaires et les moments magnétiques du V.

Ces résultats de RMN sont en complet désaccord avec ceux obtenus récemment par Miyako et Ito⁽¹⁵⁷⁾ qui observent une raie étroite et un déplacement de Knight indépendant de T entre 4 K et 500 K, indépendant de la concentration en V et indépendant de l'agent dopant (V ou Sc). De plus, les valeurs de susceptibilité qu'ils obtiennent sont très supérieures aux nôtres. Il n'est pas impossible que le signal de RMN qu'ils observent soit dû à des impuretés d'aluminium⁽¹⁵⁸⁾.

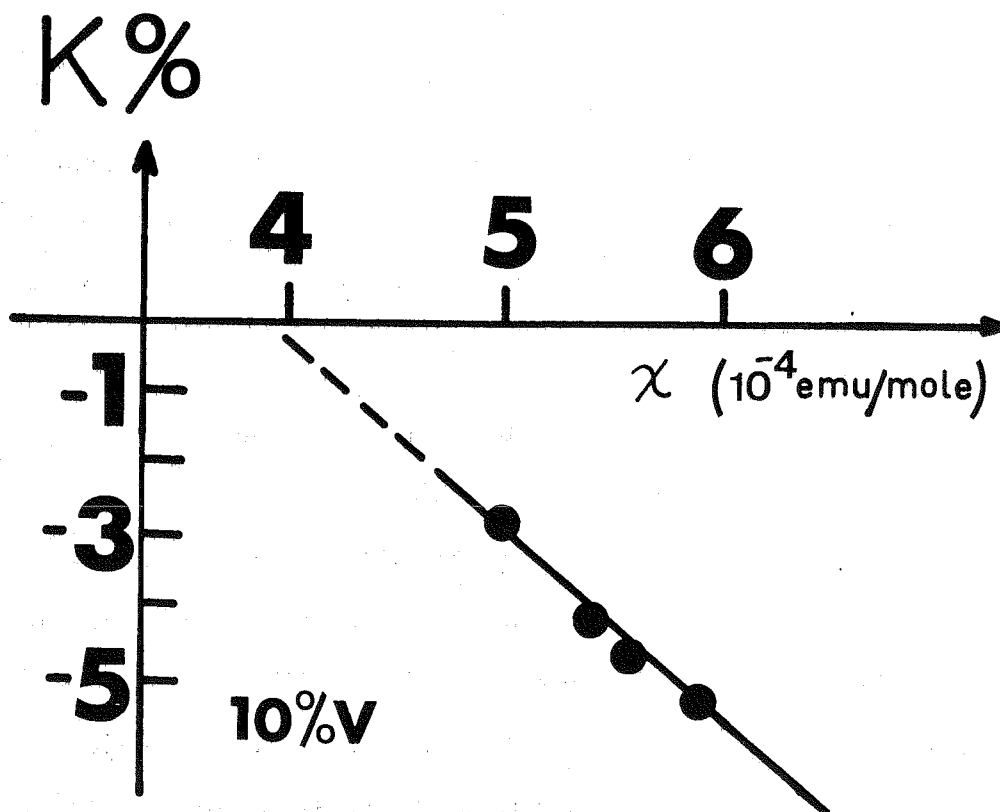


Fig. 63 : Déplacement de Knight en fonction de la susceptibilité magnétique.

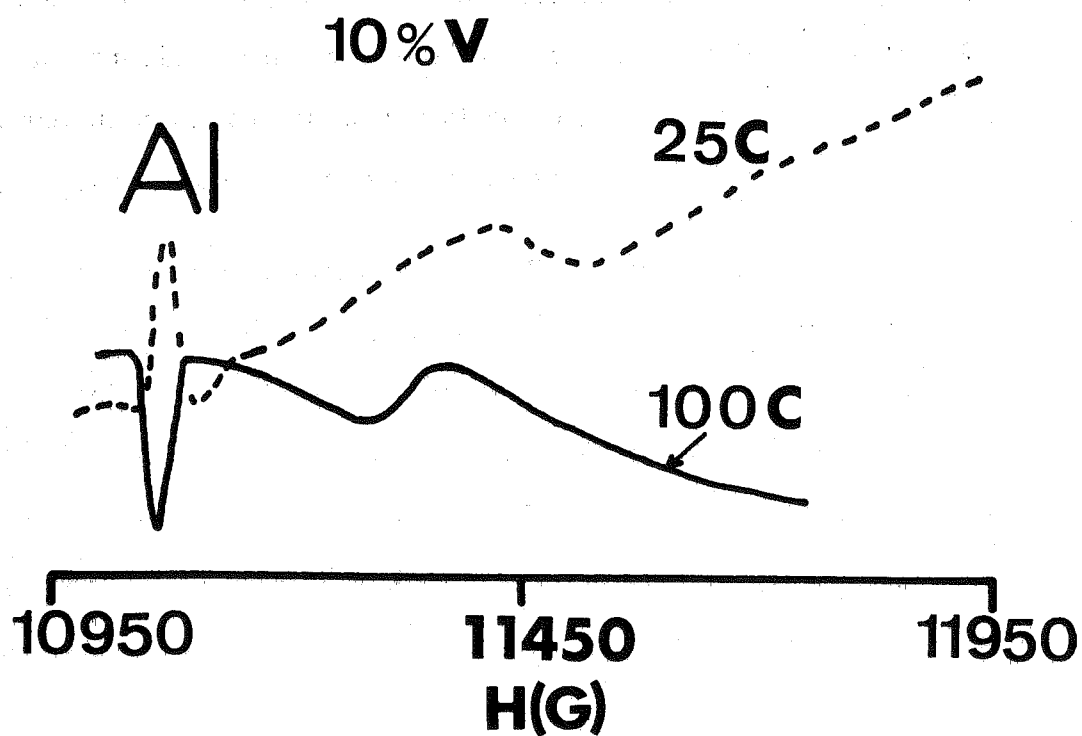


Fig. 64 : Spectre de RMN de $\text{Ti}_2\text{O}_3 + 10\% \text{ V}$.

2.2. Discussion (159)

2.2.1. Faibles concentrations en V ($0 < x \lesssim 0,01$)

Pour $x \sim 0,1 \%$ V, le moment effectif de $3,8 \mu_B$ par atome de V est très voisin de celui d'un ion libre de spin $S = 3/2$ ($\mu = 3,87 \mu_B$). Deux hypothèses sont possibles pour expliquer la valeur ainsi obtenue :

- Ce moment effectif peut être dû à l'existence de molécules biatomiques $Ti^{3+} (3d^1, S = \frac{1}{2}) - V^{3+} (3d^2, S = 1)$ où règne un couplage ferromagnétique entre les moments. Ceci est peu probable car le moment effectif de cette molécule est en fait :

$$\mu = \sqrt{1,73^2 + 2,83^2} = 3,3 \mu_B < 3,8 \mu_B$$

- Dans la seconde hypothèse, nous envisageons l'existence d'ions $V^{2+} (3d^3, S = 3/2)$ associés à une oxydation des ions Ti^{3+} à l'état $Ti^{4+} (d^0, S = 0)$. Nous avons cherché à détecter au moyen de la Résonance Paramagnétique Electronique la présence d'ions V^{2+} ou V^{3+} dans Ti_2O_3 faiblement dopé (Cf. chapitre V). Nous n'avons pas observé de signal RPE dans ces cristaux. L'ion V^{2+} a été, en revanche, détecté par RPE dans $(Ti_{1-x} V_x)_4 O_7$ à basse température ($x < 0,5 \%$ V).

Si l'on ne considère que des niveaux ioniques, on s'attend par des raisonnements cristallogénétiques, à ce que la configuration $V^{2+} - Ti^{4+}$ soit moins stable que la configuration $V^{3+} - Ti^{3+}$.

Un calcul préliminaire, dans un modèle de paires, du moment sur le Vanadium a été effectué récemment par Feinberg et Ranninger. En utilisant l'hamiltonien de Hubbard dans la limite atomique et en l'appliquant à une molécule Ti - V, ils obtiennent la configuration $Ti^{4+} - V^{2+}$ si le niveau du Vanadium est situé à ~ 6 eV au-dessous du Ti. Le mécanisme de stabilisation

de la configuration $Ti^{4+} - V^{2+}$ dans Ti_2O_3 n'est pas connu. On peut envisager une distorsion locale du réseau autour d'un ion Vanadium ainsi qu'un fort couplage électron - phonon. L'ion V^{2+} est nettement plus gros que l'ion Ti^{3+} ($r_{V^{2+}} = 0,79 \text{ \AA}$; $r_{Ti^{3+}} = 0,67 \text{ \AA}$). La distorsion locale serait donc assez importante. Le rayon ionique de l'ion V^{3+} est en revanche voisin de celui de Ti^{3+} ($0,64 \text{ \AA}$) (37).

Les niveaux Ti^{4+} sont situés dans la bande interdite $a_{1g} - e_g$ (Cf. § 1.3) et les niveaux V^{2+} se placent juste au-dessus de la bande a_{1g} (Figure 65).

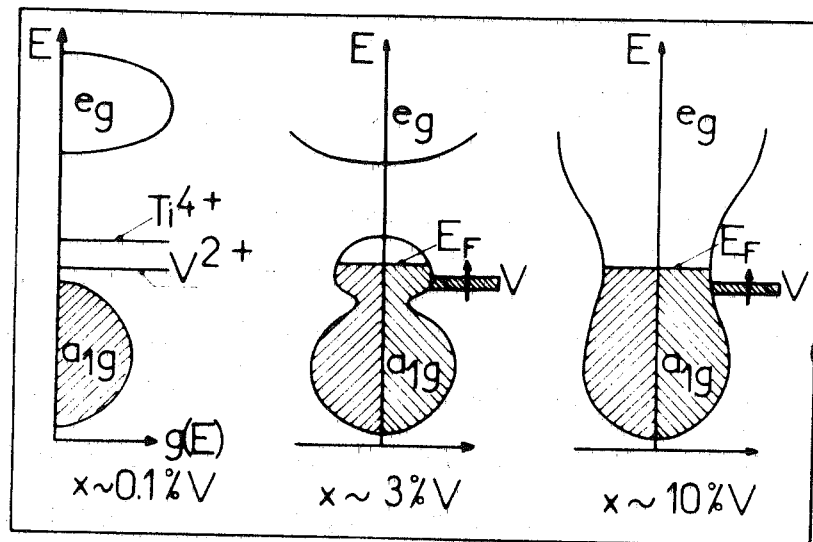


Fig. 65 : Schéma des niveaux d'énergie dans $(Ti_{1-x}V_x)_2O_3$.

Le modèle de conduction par sauts pour les faibles concentrations en V nous a conduit à admettre que le nombre d'ions Ti^{4+} augmentait avec le dopage. Ce modèle est compatible avec l'hypothèse de paires $Ti^{4+} - V^{2+}$ que nous avons formulée afin d'expliquer la valeur observée du moment magnétique.

2.2.2. Concentrations intermédiaires : $0,01 < x \lesssim 0,03$

L'expérience a montré que le moment magnétique diminuait avec la concentration en V. Lorsque x augmente, il est vraisemblable que la distorsion locale de réseau s'étend davantage et les paires $\text{Ti}^{4+} - \text{V}^{2+}$ sont alors déstabilisées au profit des paires $\text{Ti}^{3+} - \text{V}^{3+}$. La liaison covalente dans une molécule $\text{Ti}^{3+} - \text{V}^{3+}$ est assurée par les deux électrons appariés appartenant aux orbitales a_{1g} des ions Ti et V. L'état e_g (dégénérescence orbitale 2) du V contient un électron ; ce dernier est responsable du moment observé ($S \sim 1/2$).

Dans notre modèle de bandes (Figure 65), le moment local sur le V est dû à un état lié virtuel du V situé à proximité du niveau de Fermi et découplé en deux états de spins opposés, en raison de la répulsion coulombienne.

Dans le cas présent, les fonctions d'ondes de l'impureté et de la matrice sont toutes deux des fonctions 3d de sorte qu'un calcul quantitatif du moment magnétique dans le modèle de Friedel-Anderson des états virtuels n'est pas possible car les électrons de conduction ne sont pas des électrons s. Une complication supplémentaire vient de ce que la variation du moment avec la concentration x en V est liée au passage de l'état semiconducteur à l'état semi-métallique.

La théorie d'Anderson montre que le moment décroît quand le rapport U/Δ de la répulsion coulombienne à la largeur de l'état virtuel décroît. Dans notre cas, on peut supposer que Δ augmente avec x et donc que le moment diminue.

2.2.3. Concentrations : $0,03 \lesssim x \lesssim 0,075$

Il est admis ⁽²⁷⁾ qu'aux fortes concentrations un recouvrement progressif des bandes a_{1g} et e_g a lieu. L'origine du recouvrement pourrait résider dans un fort couplage électron - phonon, mais elle reste très mal comprise (Cf. chapitre II).

Aux concentrations élevées, la conductivité a lieu dans une bande incomplètement remplie qui résulte d'un mélange des états a_{1g} et e_g (Figure 65).

2.2.4. Comparaison avec le modèle de Van Zandt

Le modèle de Van Zandt, rappelé au chapitre II, avait pour but d'expliquer l'anomalie de chaleur spécifique de $(Ti_{1-x}V_x)_2O_3$ à basse température. Van Zandt supposait que le Vanadium entraînait dans Ti_2O_3 à l'état V^{3+} ($3d^2$) et que le niveau localisé a_{1g} du V était situé bien au-dessous de la bande a_{1g} . Ce niveau serait rempli par les deux électrons 3d appariés du V^{3+} et donc non magnétique. Quant aux niveaux e_g du V, ils seraient situés

juste au-dessous du sommet de la bande a_{1g} et formeraient une bande d'impuretés extrêmement étroite. Le niveau de Fermi tomberait dans cette bande d'impuretés et la température de Fermi serait très faible (~ 10 K). Van Zandt a calculé les propriétés magnétiques de son modèle et prévu, de manière semi-quantitative, des lois de Curie⁽¹¹³⁾.

La bande d'impuretés e_g (V) étant très étroite et la température de Fermi très faible, on doit s'attendre, dans ce modèle, à une contribution à la susceptibilité du type Curie, pour $T > T_F \sim 10$ K, des électrons non dégénérés de la bande e_g (V). D'après les résultats de chaleur spécifique à basse température, Van Zandt a déduit qu'il devait y avoir $\sim 0,12$ électron par atome de V dans la bande e_g (V)⁽¹¹²⁾. La contribution de Curie de ce gaz d'électrons non dégénérés s'écrit :

$$\chi_d \text{ (uem/mole)} = \frac{2 N_A \times 0,12 \cdot \mu_B^2}{k_B T}$$

Le moment effectif déduit de la constante de Curie de la formule ci-dessus est de $0,6 \mu_B$. Si l'on tient compte du diamagnétisme de Landau, nous obtenons un moment de $0,5 \mu_B$ très inférieur à la valeur expérimentale de $1,8 \mu_B$. Une valeur de $1,8 \mu_B$ /at. V impliquerait, dans l'hypothèse d'un gaz d'électrons non dégénérés, qu'il y a plus d'un électron par atome de V qui participe à la susceptibilité. Cece serait en désaccord avec la valeur de $0,12$ électron/at. V déduit de la valeur à "saturation" de la chaleur spécifique.

On pourrait supposer que la susceptibilité de la bande d'impuretés soit renforcée par échange. Mais ceci devrait vraisemblablement conduire à une loi de Curie-Weiss et non à une forte augmentation du moment effectif.

Nos mesures de susceptibilité indiquent, en définitive, que le modèle de Van Zandt est incorrect.

3. PROPRIETES PHYSIQUES AU VOISINAGE DE LA TRANSITION

SEMICONDUCTEUR - METAL

3.1. Paramètres de réseau

Les paramètres de réseau de deux de nos cristaux (Ti_2O_3 pur et $\text{Ti}_2\text{O}_3 + 2\% \text{V}$) ont été mesurés entre 300 K et 973 K par Capponi et Marezio⁽¹⁴³⁾ au Laboratoire de Cristallographie de Grenoble. Ces mesures complètent celles de Eckert et Bradt⁽³⁰⁾ effectuées sur Ti_2O_3 pur, seulement pour $T < 573 \text{ K}$ et montrent que, contrairement à ce qui a été observé par Eckert et Bradt, Ti_2O_3 est stable dans une atmosphère d'hélium à $T > 600 \text{ K}$.

Les figures 66 et 67 représentent les résultats obtenus.

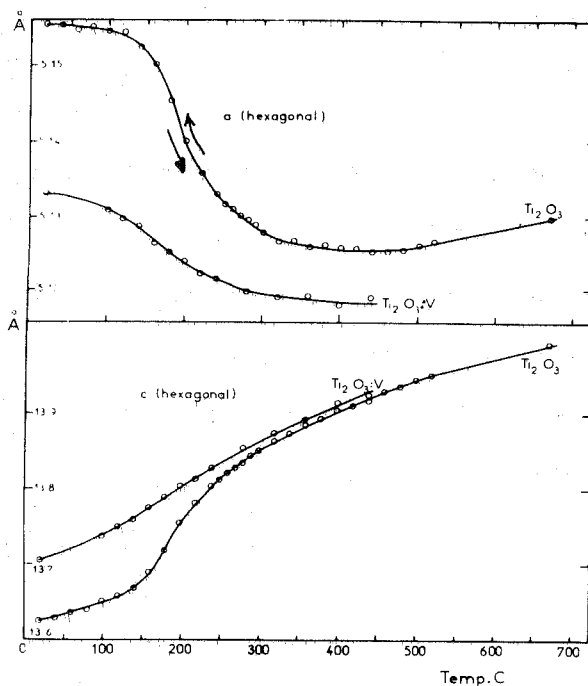


Fig. 66 : Variation thermique des paramètres a et c de Ti_2O_3 et $\text{Ti}_2\text{O}_3 + 2\% \text{V}$.

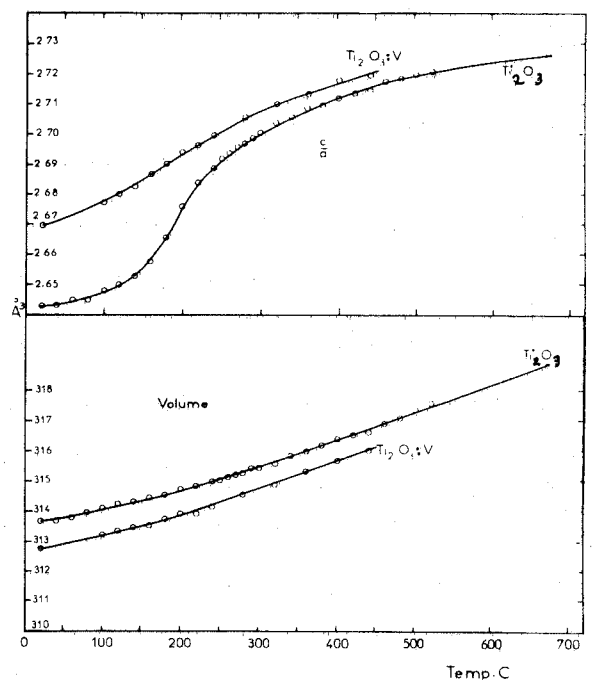


Fig. 67 : Variation thermique du rapport c/a et du volume de la maille de Ti_2O_3 et $\text{Ti}_2\text{O}_3 + 2\% \text{V}$.

Pour Ti_2O_3 , il est intéressant de noter qu'après une décroissance anormale, a_H augmente avec la température à partir de ~ 700 K. c_H croît rapidement vers 450 K puis plus lentement aux températures supérieures. La comparaison des figures 66 et 10 nous montre que l'anomalie de la variation thermique de a_H et c_H se manifeste avant celle de la susceptibilité.

Les variations thermiques des paramètres a_H et c_H de $\text{Ti}_2\text{O}_3 + 2\% \text{ V}$ sont analogues à celles de Ti_2O_3 pur mais les effets sont moins prononcés. En particulier, le point d'inflexion de la courbe $c_H(T)$ est peu marqué de sorte que la définition de la température de transition est très peu précise.

Il ressort néanmoins de ces résultats que la température de transition ne semble pas être déplacée par l'incorporation de 2 % V dans Ti_2O_3 .

Il est important de souligner que, contrairement au résultat de calcul de Rao et al. ⁽³⁸⁾, le volume de la maille croît avec la température, de manière similaire dans Ti_2O_3 pur et $\text{Ti}_2\text{O}_3 + 2\% \text{ V}$.

3.2. Résistivité entre 300 K et 500 K

Nous avons mesuré la résistivité de nos monocristaux orientés, dans la région de température où a lieu la transition semiconducteur - métal. Les résultats sont représentés sur la figure 33 du chapitre III consacré aux moyens de caractérisation. Nos mesures sont en accord avec celles de Chandrashekhar et al. ⁽¹⁰⁰⁾ mais une comparaison précise n'est guère possible car l'orientation cristallographique des cristaux employés par ces auteurs n'est pas précisée. La concentration en V vers laquelle l'amplitude de la transition de résistivité s'annule est $\sim 4\% \text{ V}$.

3.3. Susceptibilité à $T > 300$ K

Celle-ci a été mesurée jusqu'à 600 K. Les résultats sont rassemblés sur la figure 68.

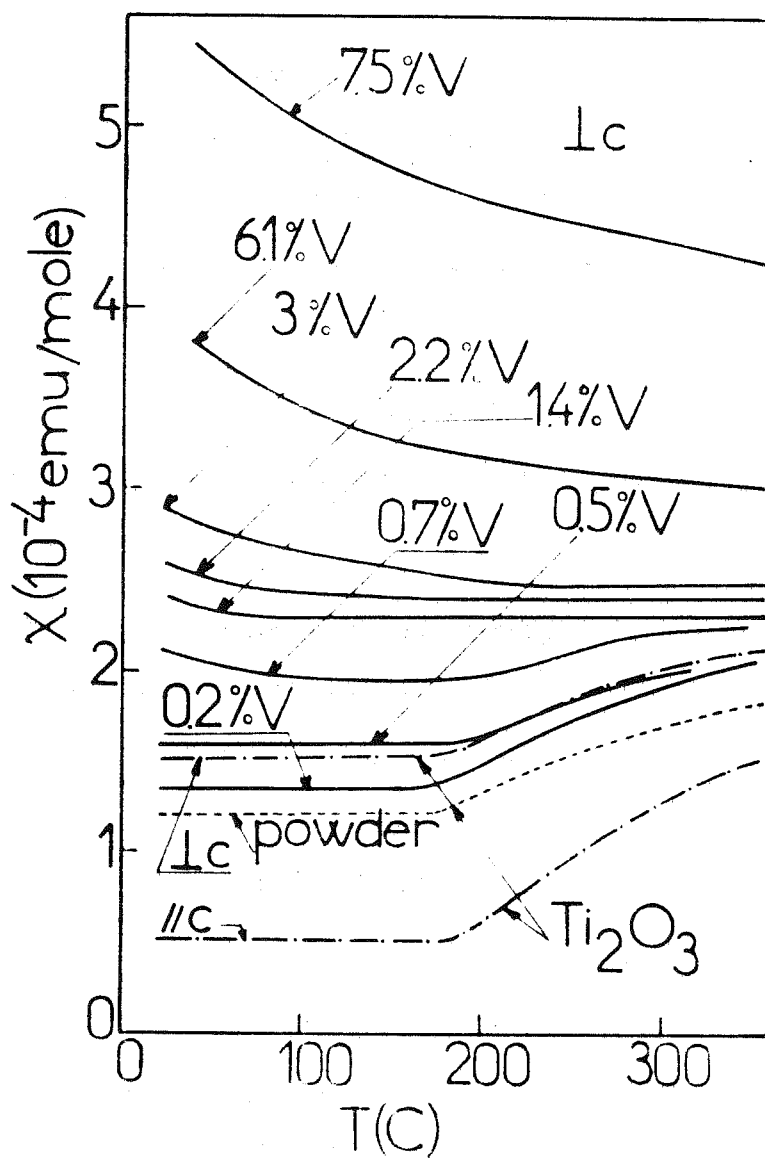


Fig. 68 : Variation de la susceptibilité de $(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_3$ en fonction de la température.

Ils montrent que la transition à 450 K disparaît lorsque $x \simeq 1,4 \%$ V. Au-delà de cette concentration, la susceptibilité obéit à une loi de Curie-Weiss. Notons, en outre, que l'anisotropie de la susceptibilité de Ti_2O_3 pur diminue aux températures élevées.

3.4. Discussion des résultats à $T > 300$ K

D'après les mesures de résistivité, la transition à 450 K disparaît pour $x \gtrsim 4 \%$; d'après les mesures de susceptibilité, ce serait pour $x \simeq 1,4 \%$ et d'après la variation thermique des paramètres de réseau, pour $x \gtrsim 2 \%$. Ceci ne doit pas surprendre car les contributions de la matrice Ti_2O_3 et celles du V ne sont pas de même nature dans chaque type de mesure. Par spectroscopie Raman, on trouverait d'ailleurs $x \sim 12 \%$. En ce qui concerne les mesures de susceptibilité, deux contributions interviennent, d'une part la susceptibilité due à la matrice (Van Vleck) et d'autre part, celle de Curie-Weiss du Vanadium. Au fur et à mesure que la concentration augmente, la contribution de Curie-Weiss masque l'effet dû à la matrice.

L'accroissement de $\chi_{\parallel}$ et $\chi_{\perp}$ de Ti_2O_3 pur doit être relié à l'apparition de l'état métallique ; dès lors, cette augmentation peut provenir de la contribution de Pauli χ_p du gaz d'électrons. $\chi_p = N \mu_B^2 g(\epsilon_F)$ pour des électrons libres. En attribuant l'accroissement de χ au terme χ_p seul, nous obtiendrons une densité d'états au niveau de Fermi $g(\epsilon_F) \sim 2$ états/eV/at. Cette hypothèse est rendue douteuse par le fait que la contribution de Van Vleck χ_{VV} augmente quand la largeur de bande interdite $a_{1g} - e_g$ diminue. Nous verrons, en outre, au chapitre VIII les conséquences possibles sur la susceptibilité du modèle de Mott de polarons.

4. CONCLUSION

Les mesures de résistivité et de susceptibilité ont montré que l'incorporation de V dans Ti_2O_3 induit l'état quasi-métallique et est responsable de l'apparition des moments locaux. Aux faibles concentrations ($x < 0,5 \%$), le mécanisme de transport prépondérant à $T < 100 \text{ K}$ est la conduction par sauts ; à $T > 100 \text{ K}$, un régime de conduction extrinsèque s'installe. Pour $x \sim 0,5 \%$, une transition de type Mott apparaît : les niveaux Ti^{4+} forment une bande d'impuretés. Ensuite, vers $x \sim 1 \%$, la bande d'impuretés s'élargit ; la conduction a lieu dans cette bande qui touche la bande de valence a_{1g} de la matrice Ti_2O_3 . Lorsque x continue à croître, l'augmentation concomitante de c/a entraîne un recouvrement progressif des bandes a_{1g} et e_g de Ti_2O_3 et les propriétés métalliques ressemblent à celles de Ti_2O_3 pur dans sa phase haute température.

La diminution du moment magnétique avec x est due à une déstabilisation progressive de paires $\text{V}^{2+} - \text{Ti}^{4+}$ au profit de paires $\text{Ti}^{3+} - \text{V}^{3+}$. Pour $x < 0,5 \%$, il existe des niveaux V^{2+} associés à des niveaux vides Ti^{4+} . Lorsque x croît, ces niveaux s'élargissent en une bande d'impuretés qui rencontrent la bande a_{1g} de Ti_2O_3 , ce qui entraîne la diminution de la résistivité et celle du moment magnétique. Ce processus conduit à la formation de paires $\text{Ti}^{3+} - \text{V}^{3+}$ où deux électrons (a_{1g}) appariés sont engagés dans la liaison $\text{Ti}^{3+} - \text{V}^{3+}$ et où le troisième (e_g) est responsable du moment magnétique. A plus hautes concentrations, les moments proviennent d'un état lié virtuel du V, tombant au niveau de Fermi et découplé par la répulsion coulombienne.

Les mesures à $T > 450 \text{ K}$ seront discutées, en liaison avec d'autres propriétés connues reflétant la transition semiconducteur - métal au chapitre VIII.

CHAPITRE VII

PROPRIETES DE VERRES DE SPIN DE $(Ti_{1-x} V_x)_2 O_3$

Dans ce chapitre, nous présentons nos résultats de mesures de susceptibilité et d'aimantation entre 0,05 et 4,2 K et démontrons que $(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_3$ présente les caractéristiques d'un verre de spin pour $x \gtrsim 0,7$ %. Nous rappelons auparavant ce que l'on entend par verres de spin et décrivons brièvement leurs propriétés caractéristiques, puis nous résumons les modèles théoriques qui tendent à les interpréter. Nous exposons ensuite nos résultats de mesures, puis les corrélons avec nos mesures de résistivité effectuées sur les mêmes cristaux et avec les résultats antérieurs de mesures de chaleur spécifique et de magnétorésistance. Nous étudions ensuite les origines des couplages magnétiques et les origines de l'anisotropie exceptionnelle des propriétés magnétiques dans le régime verres de spin.

1. RAPPEL SUR LES VERRES DE SPIN

1.1. Définition

On désigne sous le nom de verres de spin une classe d'alliages dilués de métaux non magnétiques avec des éléments qui forment au sein de ces métaux des moments magnétiques locaux occupant des positions désordonnées et indépendantes dans le réseau cristallin. Les électrons de conduction de la matrice induisent entre les moments des interactions du type Ruderman-Kittel, oscillantes, à longue portée. Cette interaction est décrite par l'hamiltonien :

$$H = - \sum_{ij} J(R_{ij}) \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad \text{où} \quad J(R_{ij}) = \frac{V_0 \cos(2 k_F R_{ij} + \varphi)}{(2 k_F R_{ij})^3}$$

Au-dessous d'une certaine température T_B caractéristique, à cause de leurs interactions mutuelles, les moments se bloquent dans des directions aléatoires de l'espace. Il n'y a pas d'ordre magnétique à longue distance.

1.2. Propriétés caractéristiques des verres de spin

L'étude des propriétés des verres de spin a connu ces dernières années un remarquable développement et est actuellement l'objet d'une activité fébrile. Les alliages les plus étudiés furent surtout Cu Mn et Au Fe ; sont venus s'y joindre Mo Fe, Sc Gd, Sc Tb et des composés du type $(La_{1-x} Gd_x)B_6$ et des alliages amorphes (ex : Gd Al).

a) Propriétés magnétiques

Le "gel" des moments magnétiques au-dessous de T_B conduit à des effets physiques variés, bien différents de ceux observés dans les matériaux magnétiques ordinaires ; l'aspect le plus célèbre est l'existence d'un maximum pointu à T_B dans la courbe de susceptibilité mesurée en champ alternatif faible. Ce pic va en s'arrondissant lorsque le champ de mesure est de plus en plus élevé. A $T > T_B$, la susceptibilité suit une loi de Curie-Weiss, et à $T = 0K$, elle a une valeur finie non nulle. Si x est la concentration en impuretés, on a $T_B \propto x$.

A $T = T_B$ apparaît de façon soudaine un champ hyperfin que l'on peut détecter par effet Mössbauer ⁽¹⁶⁰⁾ et par dépolarisation des muons ⁽¹⁶¹⁾.

Au-dessous de T_B , des phénomènes d'irréversibilité apparaissent : on observe des phénomènes de relaxation à caractère non exponentiel, des effets thermorémanents et de l'hystérésis. Ceci crée quelques analogies de comportement avec le processus de solidification des verres réels.

L'aimantation rémanente qui apparaît après un refroidissement au-dessous de T_B en présence d'un champ est faible (quelques % de l'aimantation à saturation). Tous ces derniers aspects montrent qu'un verre de spin n'est pas dans un état thermodynamique stable à $T < T_B$. Des expériences récentes de diffraction neutronique confirment cette idée et indiquent clairement que la température T_B dépend de la constante de temps de la mesure. Ainsi par exemple, pour un alliage Cu + 8 % Mn, $T_B = 39$ K d'après l'étude de la susceptibilité en champ alternatif ($f = 16$ Hz) alors que $T_B = 52$ K d'après l'étude de la variation thermique de l'intensité diffusée (162).

b) Chaleur spécifique

La chaleur spécifique ne présente pas d'anomalie à T_B . Elle est approximativement linéaire en température à $T \lesssim T_B$ puis présente un maximum arrondi à une température quelque peu supérieure à T_B (ainsi par exemple, à $T \lesssim T_B/2$, la chaleur spécifique serait mieux décrite par une loi en T^n avec $n = 1,12$ dans le cas de Au Fe et $n = 1,14$ dans le cas de $(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_3$ (163).

La variation d'entropie magnétique $\Delta S = \int_0^{T_B} \frac{C}{T} dT$ n'est qu'une faible fraction de celle prévue dans le cas d'un ordre complet à $T < T_B$.

c) Autres propriétés

De nombreuses propriétés ne présentent pas d'anomalie marquée à T_B ; ce sont : la RMN, la RPE, la résistivité de Hall, la vitesse des ondes ultrasonores.

d) Lois d'échelles

Enfin, une propriété caractéristique des verres de spin, due à l'invariance du produit xr^3 (x est la concentration, r la distance moyenne entre impuretés), est l'existence de lois d'échelles : Si C_{mag} , M , σ

désignent respectivement la chaleur spécifique d'origine magnétique, l'aimantation, l'aimantation rémanente, alors les grandeurs réduites :

C_{mag}/x , M/x , σ/x sont des fonctions universelles de h_{ext}/x , T/x . Ces lois sont bien vérifiées pour des concentrations modérées (quelques %). Les écarts à ces lois sont liés aux effets affectant le caractère aléatoire de la répartition des impuretés et à l'allure de l'interaction.

1.3. Modèles théoriques

a) Modèle de Klein et Brout

Les premières théories statistiques formulées par Marshall, Klein et Brout⁽¹⁶⁴⁻¹⁶⁵⁾ utilisent le concept de champ moléculaire pour prédire le coefficient du terme linéaire de C_{mag} , la valeur de la susceptibilité χ à $T = 0\text{K}$ et les lois d'échelles relatives à C_{mag} et χ . Ces auteurs calculent, dans un modèle d'Ising, une distribution des champs internes en présence d'une interaction RKKY et montrent que ce couplage justifie les ordres de grandeur observés. La variation linéaire en T de C_{mag} est attribuée dans ce modèle à la distribution des champs internes $p(H)$ qui est telle que $p(H = 0) \neq 0$; $C_{\text{mag}} \sim T p(H = 0, T = 0)$. De même, $\chi(T = 0) \propto p(H = 0, T = 0)$. Ces auteurs ne prédisent pas les propriétés d'irréversibilité mais leur modèle présente l'avantage de relier $\chi(T = 0)$ à C_{mag} .

b) Modèle d'Edwards-Anderson

Une toute autre approche basée sur l'existence de la singularité de la susceptibilité et proposée par Edwards et Anderson⁽¹⁶⁶⁻¹⁶⁷⁾ a ouvert la voie à de nombreux développements. Ces derniers traitent l'apparition de l'état verre de spin en termes de transition de phase. Ils

utilisent un hamiltonien de Heisenberg $H = - \sum_{ij} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - g\mu_B H \sum_i S_i^z$ de spins "classiques" distribués sur un réseau régulier et simulent le désordre par une distribution gaussienne symétrique de l'interaction d'échange J_{ij} considérée comme une variable aléatoire : $p(J_{ij}) \sim \exp\left(-\frac{J_{ij}^2}{2(\Delta J)^2}\right)$. J_{ij} peut avoir une valeur et un signe quelconque et ne coupler que les atomes premiers voisins.

Le paramètre d'ordre choisi est la fonction de corrélation

$$q = \lim_{t' \rightarrow \infty} \langle S_i(0) S_i(t' = t) \rangle, \quad (q = 0 \text{ à } T \geq T_B \text{ et } q \neq 0 \text{ à } T < T_B).$$

La variation thermique de q calculée dans l'approximation du champ moléculaire fournit C_{mag} et χ . Ce modèle prédit le pic de susceptibilité à T_B et à $T = T_B$ une discontinuité de pente de C_{mag} . Les spins étant "classiques", $C_{\text{mag}} \neq 0$ à $T = 0$. Dans sa version quantique ⁽¹⁶⁸⁾, les deux anomalies sont obtenues pour $T = T_B$ et le terme linéaire en T de C_{mag} est prédit. En rendant la distribution de J_{ij} non symétrique ⁽¹⁶⁹⁾, on obtient des résultats analogues et, en plus, la possibilité d'une transition ferromagnétisme - verres de spin.

Edwards et Anderson ont étudié les effets dépendants du temps en s'attachant à l'évolution de $q(t) = \langle S_i(t) S_i(0) \rangle$ dans le cas bi-dimensionnel et ont montré que l'état fondamental n'est pas unique (ce point mériterait d'être davantage développé dans le cadre de ce modèle).

c) Utilisation du groupe de renormalisation

En fait, compte-tenu des multiples approximations utilisées dans ces calculs, on peut se demander si la transition de phase existe réellement ou est un artifice de calcul. Dans ce but, des modèles exactement solubles et des approches utilisant les techniques du groupe de renorma-

lisation furent avancés. Sur ce dernier point, les approches sont contradictoires (170-171). Quant aux modèles exactement solubles, ils prévoient à T_B un pic de susceptibilité ainsi qu'un maximum de chaleur spécifique.

d) Simulations sur ordinateur

Toutes ces théories s'avèrent insuffisantes pour décrire les phénomènes de relaxation observés. Aussi pour obvier à ces inconvénients, tout en restant dans le cadre de la théorie d'Edwards-Anderson, des modèles de simulation sur ordinateur utilisant la méthode Monte-Carlo furent avancés (172). Quantitativement, l'accord avec l'expérience n'est pas très bon. En particulier, l'aimantation thermorémanente prédite est beaucoup trop grande. Mais ces modèles prédisent le pic de susceptibilité à T_B et l'allure générale de la variation thermique de la chaleur spécifique.

e) Modèle de "clusters"

Une manière complètement différente de décrire l'état verre de spin est celle proposée par Tholence et Tournier. Ces auteurs suggèrent que l'état verre de spin est dû à des groupements de spins fortement corrélés ("clusters", "nuages") et que la théorie phénoménologique des grains fins antiferromagnétiques développée par L. Néel s'applique à ces clusters (173).

Selon la théorie de Néel, les grains possèdent une énergie d'anisotropie W et un temps caractéristique de réorientation de leurs moments résultants $\tau = \tau_0 \exp \frac{W}{k_B T}$. Au-dessous d'une certaine température de "blocage" $T_B = \frac{W}{k_B} \text{Log} \left(\frac{t_{\text{mes}}}{\tau_0} \right)$ où t_{mes} est le temps caractéristique de mesure, les grains apparaissent comme "gelés". Ce mécanisme est à l'origine du maximum de susceptibilité des grains fins (pic de Hopkinson).

Dans cette optique, la température à laquelle a lieu le maximum de susceptibilité s'identifie à la température de blocage T_B d'un ensemble de grains identiques indépendants. L'idée de Tholence et Tournier explique bien, de façon semiquantitative, l'existence d'un maximum de susceptibilité et les phénomènes de rémanence et repose, comme dans la théorie de Néel, sur deux hypothèses :

a) l'existence de "clusters" de taille indépendante de la température et au sein desquels règne un fort couplage entre spins.

b) l'existence d'une énergie d'anisotropie dans la rotation cohérente des moments appartenant à un cluster.

Ce type de modèle, qui postule a priori l'existence des clusters, ne fournit pas un pic de susceptibilité mais un maximum arrondi. De plus, dans un verre de spin, les interactions inter-clusters ne sont certainement pas négligeables.

L'idée de clusters de spins a été reprise par D. Smith ⁽¹⁷⁴⁾ puis par Soukoulis et al. ⁽¹⁷⁵⁾.

Smith suppose que la taille des clusters augmente au fur et à mesure que la température décroît ; à $T = T_g$, un cluster infini apparaît. La diminution de χ pour $T < T_g$ est alors due au développement de clusters infinis et la chaleur spécifique provient des interactions entre clusters et des excitations thermiques intra-clusters.

De leur côté, Soukoulis et al. ⁽¹⁷⁵⁾ reprennent le modèle d'Edwards-Anderson et introduisent deux types d'interactions : celles "intra-clusters" (traitées exactement) et celles "inter-clusters" traitées

dans l'approximation du champ moléculaire. Ils introduisent aussi une distribution de la taille des clusters. Ces calculs reflètent assez bien le comportement de la susceptibilité et de la chaleur spécifique mais n'apportent pas d'informations sur les propriétés de relaxation.

Récemment, une tentative de réunification des approches d'Edwards-Anderson et de Tholence-Tournier a été avancée par Binder ⁽¹⁷⁶⁾. Cet auteur généralise le modèle E - A à des "super-spins" qui représentent les moments résultants des clusters. Les résultats qu'il obtient sont en accord, qualitativement, avec la plupart des expériences.

f) Frustration

Mentionnons enfin une approche actuellement en cours de développement : il s'agit de celle utilisant le concept imaginé par Toulouse ⁽¹⁷⁷⁾, de "frustration" de liaisons entre spins répartis sur un réseau régulier. Ces liaisons sont constantes en amplitude et sont de signe aléatoire. La loi de distribution $P(J')$ des interactions est : $P(J') = \frac{1}{2} [\delta(J'-J) + \delta(J'+J)]$. Ce concept décrit le fait que, dans un verre de spin, toutes les liaisons ne peuvent être satisfaites simultanément. Toulouse ⁽¹⁷⁷⁾ introduit aussi la notion de "chaîne" : à chaque liaison frustrée, on associe un "chaînon" qui relie les centres de deux "plaquettes" ayant en commun la liaison frustrée. Ces chaînons peuvent former ou non des circuits fermés à l'intérieur du réseau. On détermine l'état fondamental du système en cherchant le circuit le plus court possible joignant les plaquettes frustrées. Villain ⁽¹⁷⁸⁾ a récemment utilisé cette théorie. Il fait apparaître, sur des réseaux frustrés, des solutions de "chiralité" différente et définit un spin fictif d'Ising s'identifiant à la chiralité. Les deux niveaux du système qu'il obtient trouvent leur origine dans l'existence d'une frustration de certaines liaisons. Ce

résultat est important car il renforce la validité du modèle de Klein et Brout, très contesté puisqu'il s'agit d'un modèle d'Ising et non de Heisenberg. Les spins d'Ising intervenant dans la théorie de Klein et Brout seraient les pseudo-spins définis par Villain.

La théorie de la frustration fait actuellement l'objet de simulations sur ordinateur ⁽¹⁷⁹⁾ et semble prometteuse.

Aucune des théories évoquées ci-dessus ne tient compte de la symétrie de réseau de la matrice, de sorte que les propriétés éventuelles d'anisotropie sont complètement ignorées.

Les propriétés magnétiques de $(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_3$ que nous allons décrire montrent que ce matériau est un verre de spin dans lequel les phénomènes d'anisotropie sont considérables. Ce matériau est original car il s'agit d'oxydes de métaux de transition et non d'alliages métalliques.

2. PROPRIÉTÉS DE VERRES DE SPIN DE $(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_3$

Nous avons montré au cours du chapitre précédent que le Vanadium était magnétique et que le modèle de Van Zandt de bande d'impuretés incomplètement remplie et destiné à rendre compte de l'anomalie de chaleur spécifique à basse température était incorrect.

Lorsque la concentration en V est suffisante pour rendre $(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_3$ métallique, nous devons nous attendre à des interactions d'échange entre les moments par l'intermédiaire des électrons de conduction. En outre, le désordre spatial de la répartition des moments peut conduire à un magnétisme de verres de spin. Dans cette hypothèse, il est bien connu (Cf. § 1.2) que la susceptibilité initiale doit présenter un pic à une température critique T_B et qu'à $T < T_B$ une aimantation rémanente doit apparaître.

Nous exposons ci-dessous la technique de mesure de la susceptibilité initiale puis les résultats de mesures de susceptibilité et d'aimantation rémanente.

2.1. Méthode de mesures de la susceptibilité initiale et des aimantations rémanentes

La susceptibilité initiale est, par définition, la limite de la pente $\left(\frac{dM}{dH}\right)_{H \rightarrow 0}$ de la courbe d'aimantation lorsque le champ appliqué tend vers zéro. Il est nécessaire, comme l'a montré Tholence ⁽¹⁷³⁾, d'opérer en champs très faibles car :

a) la courbe d'aimantation $M(H)$ n'est pas toujours linéaire aux très basses températures.

b) l'aimantation mesurée après un refroidissement au-dessous de T_B en l'absence de champ extérieur n'est réversible qu'en champ très faible.

La quantité $\chi_{rev} = (dM/dH)_{H \rightarrow 0}$ est alors une susceptibilité réversible.

Une détermination correcte de χ_{rev} consisterait à mesurer l'aimantation dans un champ suffisamment faible pour qu'il n'y ait pas d'aimantation rémanente lorsque l'on supprime le champ. Dans la pratique, pour des raisons de sensibilité, cette condition n'est pas toujours parfaitement remplie. La susceptibilité χ_{rev} que nous mesurons est la pente de la courbe d'aimantation $M(h)$ en champ faible ($h < 160$ oe) obtenue après un refroidissement jusqu'à 0,05 K en champ nul.

On peut définir, dans un verre de spin, deux sortes d'aimantations rémanentes : l'aimantation thermorémante (ATR) et l'aimantation rémanente isotherme (ARI).

- Lorsque l'échantillon est refroidi dans un champ h depuis une température $T_0 > T_B$, il acquiert une aimantation. Si l'on supprime ce champ après refroidissement jusqu'à une température $T < T_B$, l'échantillon conserve une aimantation thermorémanente (ATR). L'ATR est indépendante du choix de $T_0 > T_B$.

- L'ARI s'obtient de la façon suivante : on refroidit en champ nul l'échantillon jusqu'à une température $T < T_B$; on applique ensuite un champ h , puis on le supprime à la température T . Après suppression de ce champ, il subsiste une aimantation dite aimantation rémanente isotherme.

L'ATR est proportionnelle au champ de refroidissement, lorsque h est faible. Elle se sature ensuite lorsque h est suffisamment élevé. Les valeurs de l'ARI et de l'ATR saturées sont identiques, ce qui indique qu'elles ont la même origine. L'ATR et l'ARI s'annulent toutes deux à T_B .

Tholence ⁽¹⁷³⁾ a défini une susceptibilité irréversible $\chi_{irr}(T) = \lim_{h \rightarrow 0} \left(\frac{\partial ATR(h)}{\partial h} \right)_T$. $\chi_{irr}(T)$ sera déterminée à partir de la pente initiale de

la courbe de variation de l'ATR en fonction de son champ de refroidissement.

Tholence a montré que la somme de $\chi_{irr}(T)$ et $\chi_{rev}(T)$ fournit une susceptibilité totale indépendante de T et égale à $\chi(T_B)$.

2.2. Résultats expérimentaux ⁽¹⁸⁰⁻¹⁸²⁾

2.2.1. Susceptibilité réversible

Sur la figure 69, nous avons reporté, pour diverses concentrations en Vanadium, les courbes de variation thermique de la susceptibilité initiale χ_{rev} mesurée en champ faible ($h \leq 160$ G), lequel est appliqué perpendiculairement à l'axe c_H . Pour $h < 160$ G, la linéarité de $M(h)$ est bien observée.

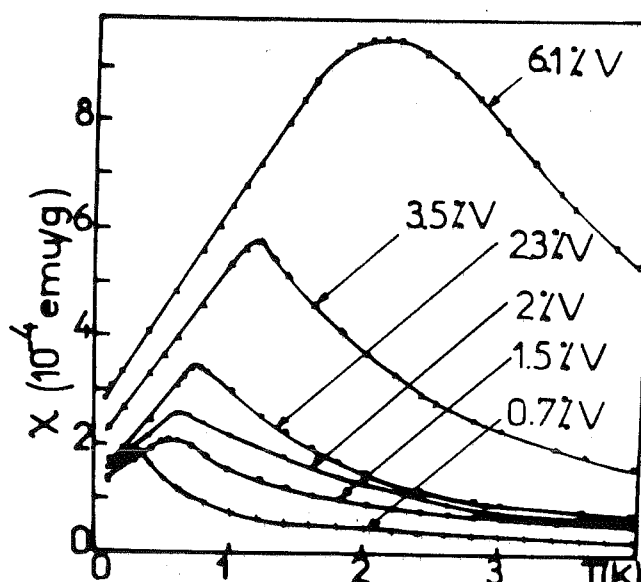


Fig. 69 : Susceptibilité réversible de $(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_3$.

Les courbes de susceptibilité présentent toutes un maximum. La hauteur relative du maximum $\chi(T_B)/\chi(T=0)$ croît avec x . La température à laquelle apparaît ce maximum augmente linéairement avec x , comme le montre la figure 70. Une telle linéarité semble tout à fait fortuite car le moment effectif par atome d'impuretés varie avec x , de même que le nombre de porteurs.

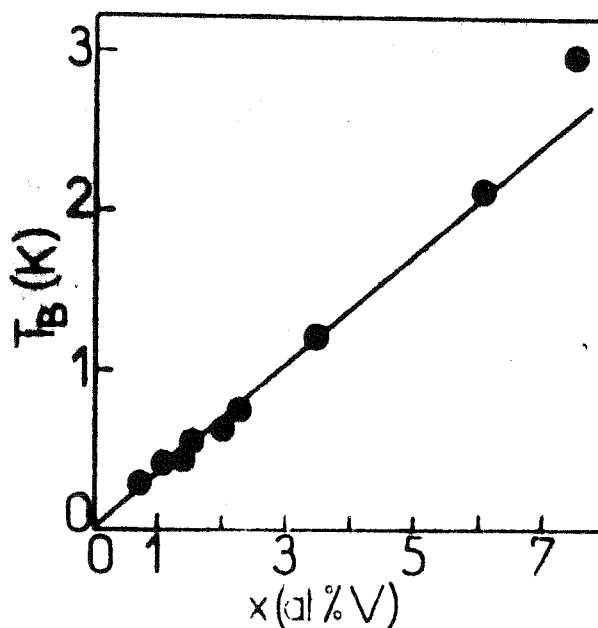


Fig. 70 : Variation de la température de blocage en fonction de x .

La figure 71 représente la variation thermique de la susceptibilité des cristaux $x = 0,5 \% V$; $x = 0,7 \% V$ et de Ti_2O_3 pur.

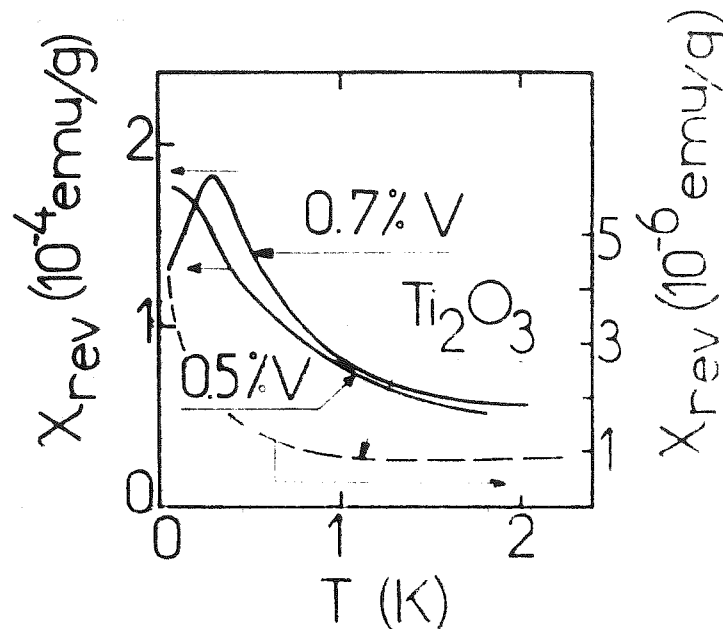


Fig. 71 : Susceptibilité réversible pour $x = 0,5 \% V$; $x = 0,7 \% V$ et pour Ti_2O_3 pur.

Aux très basses températures, un écart prononcé à la loi de Curie apparaît pour $x = 0,5 \% V$. Il est difficile de dire si un maximum de susceptibilité existe car la température à laquelle celui-ci semblerait se manifester est très proche de la température minimale que l'on peut atteindre sur l'installation, soit $T = 0,05 \text{ K}$. Pour Ti_2O_3 pur, la susceptibilité est très faible, reste constante depuis la température ambiante jusqu'à $\sim 1,5 \text{ K}$, puis augmente à $T < 1,5 \text{ K}$ en raison de la présence probable d'impuretés paramagnétiques ou de défauts de stoechiométrie donnant lieu à une loi de Curie-Weiss détectable seulement aux très basses températures.

Sur les figures 72a et 72b sont représentées $\chi_{\text{rev}}(T)$ et $1/\chi_{\text{rev}}(T)$ pour les deux orientations particulières : h parallèle à c et h perpendiculaire à c.

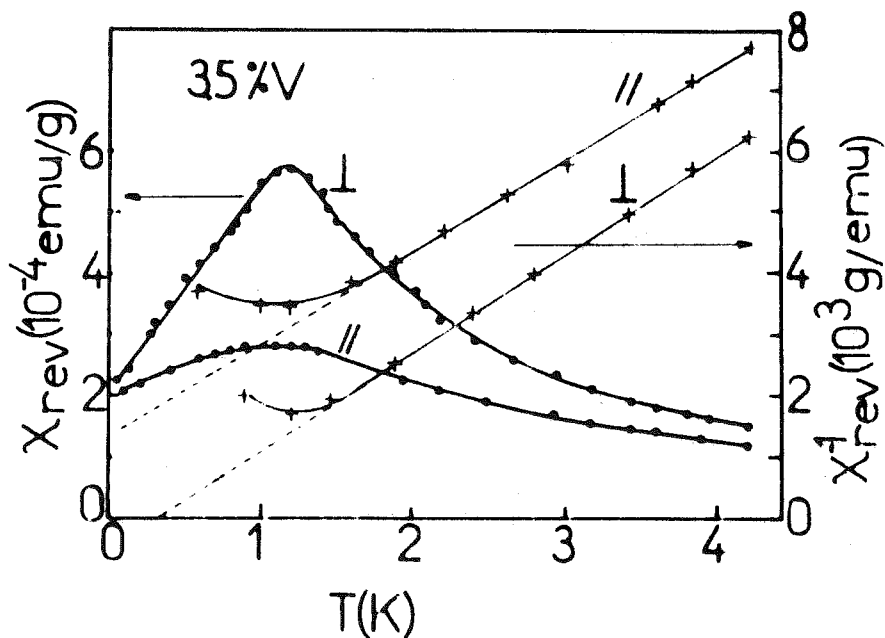


Fig. 72 a. : Susceptibilité réversible et son inverse ; $x = 3,5 \% V$.

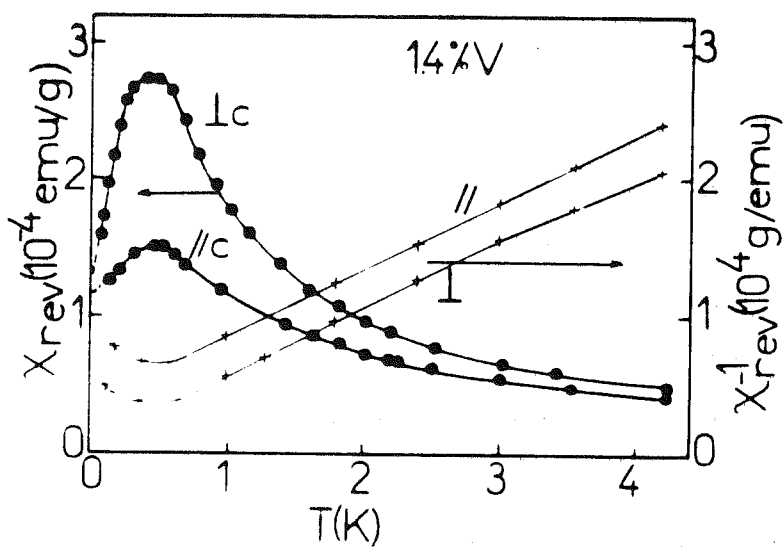


Fig. 72 b. : Susceptibilité réversible et son inverse ; $x = 1,4 \% V$.

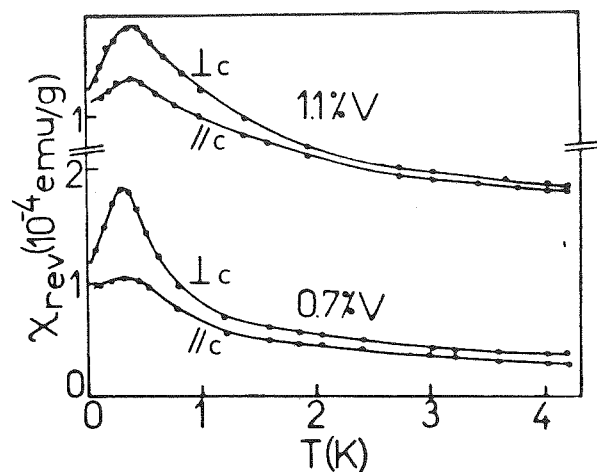
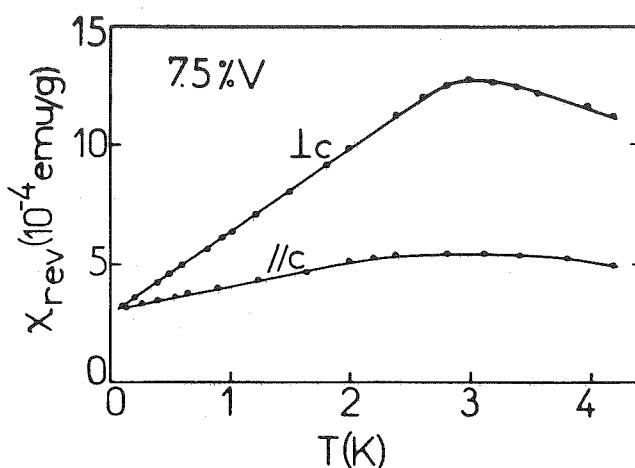


Fig. 73 : $\chi_{rev//}$ et $\chi_{rev\perp}$ pour $x = 7,5\%$ V. Fig. 74 : $\chi_{rev//}$ et $\chi_{rev\perp}$ pour $x = 1,1\%$ V ; $x = 0,7\%$ V.

Les figures 73 et 74 montrent les susceptibilités réversibles χ et $\chi_{//}$ pour $x = 7,5\%$ V, $1,1\%$ V et $0,7\%$ V.

Nous observons un maximum prononcé dans la courbe de variation thermique de $\chi_{rev,\perp c}$ et un maximum très peu marqué pour $\chi_{rev,// c}$. Ces deux maxima ont lieu à une même température T_B proportionnelle à x . $T_B \sim 0,3$ K/%. On notera que $T_B \sim 0,4$ K/% dans Mn Fe et $T_B \sim 10$ K/% dans Cu Mn.

La susceptibilité initiale extrapolée à $T = 0$ K, $\chi(0)$ est sensiblement la même dans les deux directions et croît avec x . Pour $T > T_B$, l'anisotropie de χ est faible ($\chi_{\perp c} > \chi_{// c}$). Elle est d'environ 10 % pour $x \geq 0,02$. Les températures de Curie extrapolées déduites des courbes de variation thermique de $1/\chi_{rev}(T)$ et tracées pour $T \gtrsim T_B$ sont anisotropes et peuvent même, pour une concentration donnée, être de signes opposés. C'est le cas pour $x = 0,035$. Notons que $1/\chi_{rev,// c}(T)$ et $1/\chi_{rev,\perp c}(T)$ sont des droites parallèles.

Les lois d'échelles sont assez bien vérifiées en ce qui concerne T_B mais elles ne le sont pas pour χ ($T = 0$). Il est cependant étonnant de constater que $T_B \propto x$ car les lois d'échelles ne prédisent un tel comportement que si le moment magnétique de l'impureté est indépendant de la concentration, ce qui n'est pas le cas dans $(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_3$ (Cf. chapitre VI). Nous discuterons cet aspect de nos résultats au § 3.

2.2.2. Aimantations rémanentes et susceptibilités irréversibles

Les figures 75 et 76 représentent les aimantations thermorémanentes (ATR) et rémanentes isothermes (ARI) pour $x = 0,035$, $x = 0,075$, pris comme exemple.

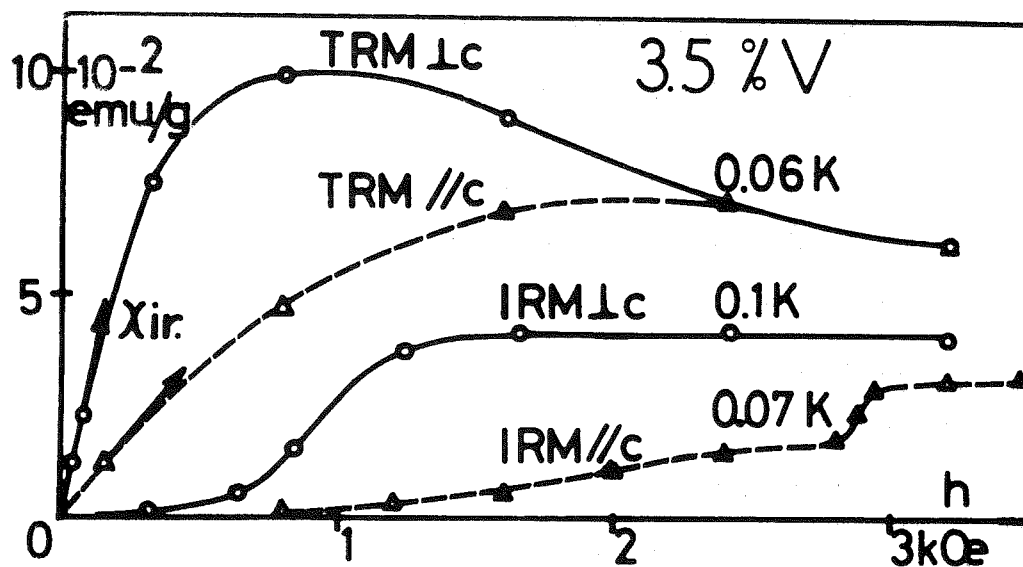


Fig. 75 : ATR et ARI pour $x = 3,5\% \text{ V}$.

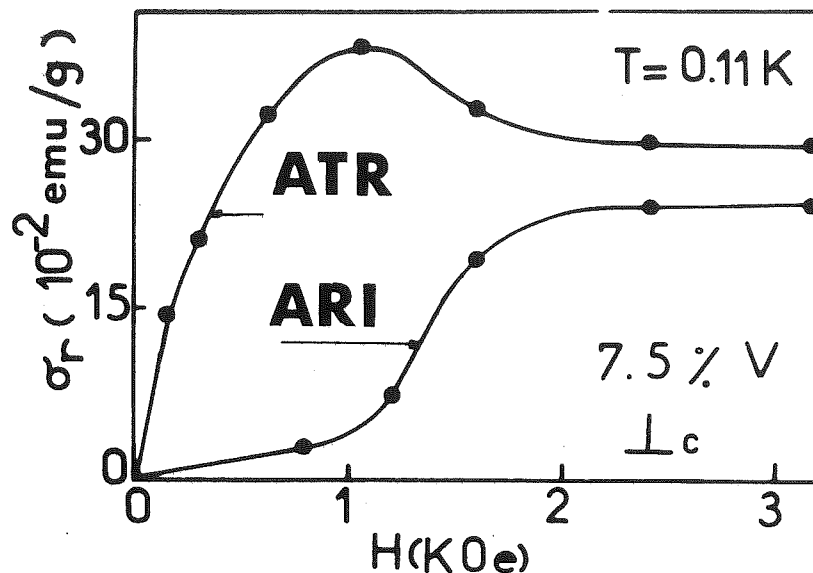


Fig. 76 : ATR et ARI pour $x = 7,5 \% V$.

La figure 75 montre l'anisotropie de l'ATR et de l'ARI. L'allure des aimantations rémanentes observées est très analogue à celle rencontrée dans d'autres verres de spin⁽¹⁷³⁾.

L'ATR et l'ARI sont très anisotropes en champs faibles ($H < 1000$ G). L'ATR est proportionnelle au champ lorsque celui-ci est faible et l'ARI est alors beaucoup plus faible que l'ATR. Les valeurs à saturation de l'ATR et de l'ARI sont isotropes ; l'ARI et l'ATR seaturent dans des champs sensiblement égaux ($H \sim 2$ KG). L'ATR mesurée dans un champ perpendiculaire à c présente un maximum arrondi avant d'atteindre sa valeur à saturation.

L'étude de la variation thermique de l'ATR saturée et mesurée perpendiculairement à c nous permet d'obtenir la valeur de l'ATR saturée $\sigma_{rs}(0)$ extrapolée à $T = 0$ K.

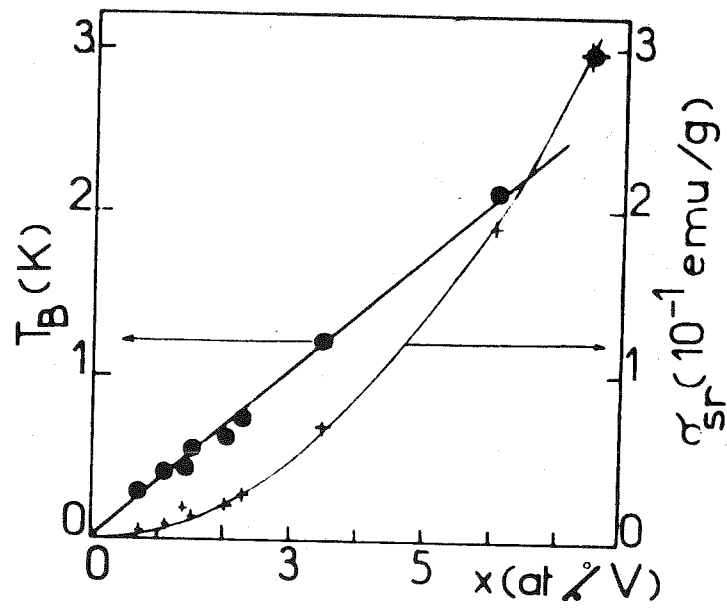


Fig. 77 : Variation de σ_{rs} (0) avec x .

La figure 77 représente la variation de σ_{rs} (0) en fonction de la concentration x . σ_{rs} est proportionnelle à x^2 . L'ATR et l'ARI s'annulent toutes deux à T_B (Figure 78).

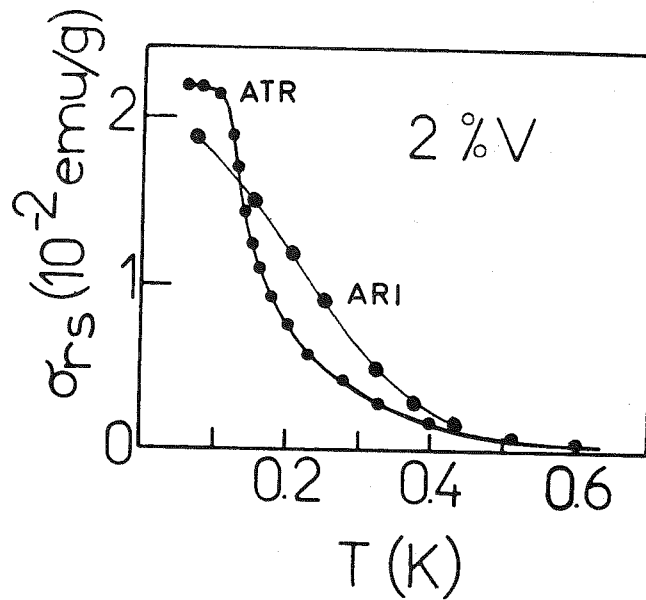


Fig. 78 : Variation thermique de σ_{rs} et de l'ARI saturée.
 $x = 2$ % V.

Nous pouvons définir un "champ inverse" h_{inv} qui est le champ nécessaire pour détruire l'aimantation thermorémanente saturée. Pour déterminer h_{inv} , il suffit, après avoir mesuré l'ATR saturée acquise dans un champ ayant une direction donnée, d'appliquer un champ de direction opposée h' et de mesurer pour des champs croissants les nouvelles valeurs correspondantes de l'aimantation. Ces dernières vont en diminuant lorsque h' croît. h_{inv} est le champ qui annule l'ATR saturée. Pour $x = 0,02$, nous obtenons $h_{inv//c} = 880$ G et $h_{inv\perp c} = 560$ G à $T = 0,05$. Le tableau VII ci-dessous résume les diverses valeurs de h_{inv} pour quelques concentrations en V et contient les valeurs de l'aimantation thermorémanente saturée $\sigma_{rs}(0)$. Notons que $h_{inv//c} > h_{inv\perp c}$ et que h_{inv} augmente avec x .

x	$h_{//c}$ (G)	$h_{inv\perp c}$	$\sigma_{rs}(0)$ 10^{-2} uem/g
0,007	816	320	0,4
0,02	880	560	2,2
0,075		820	30

Tableau VII : Variation des champs inverses et de l'aimantation thermorémanente saturée $\sigma_{rs}(0)$ en fonction de la concentration x en Vanadium.

Les valeurs de h_{inv} que nous mesurons sont plus faibles que celles rencontrées dans d'autres verres de spin ($h_{inv} \sim 2000$ G/% dans Mo Fe).

La susceptibilité irréversible χ_{irr} déduite de la pente initiale de la courbe de variation de l'ATR en fonction du champ et extrapolée à $T = 0$ K est représentée sur la figure 79 pour diverses valeurs de x . $\chi_{irr\perp}(0)$

obtenu lorsque H est perpendiculaire à c est supérieur à $\chi_{\text{irr//}}(0)$:

$\chi_{\text{irr}\perp}(0) \sim 5 \cdot \chi_{\text{irr//}}(0)$; $\chi_{\text{irr//}}(0)$, $\chi_{\text{irr}}(0)$ et $\chi_{\text{rev}}(0)$ sont des fonctions linéaires croissantes de x.

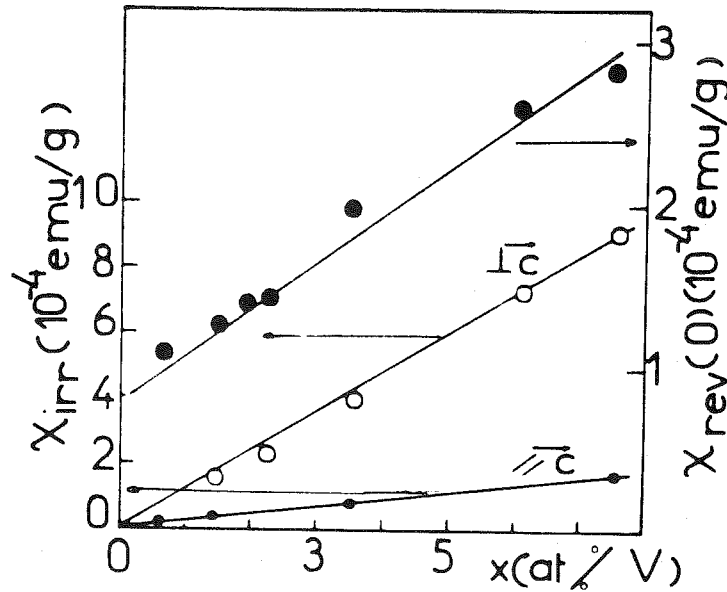


Fig. 79 : Variation de $\chi_{\text{irr}}(0)$ avec x.

La relation indiquée plus haut (§ 2.1) : $\chi(T_B) = \chi_{\text{irr}}(T) + \chi_{\text{rev}}(T)$ est bien vérifiée sur nos échantillons. La variation thermique de $\chi_{\text{irr//}}$ et $\chi_{\text{irr}\perp}$ est représentée sur la figure 80 pour la concentration $x = 0,035$ choisie comme exemple.

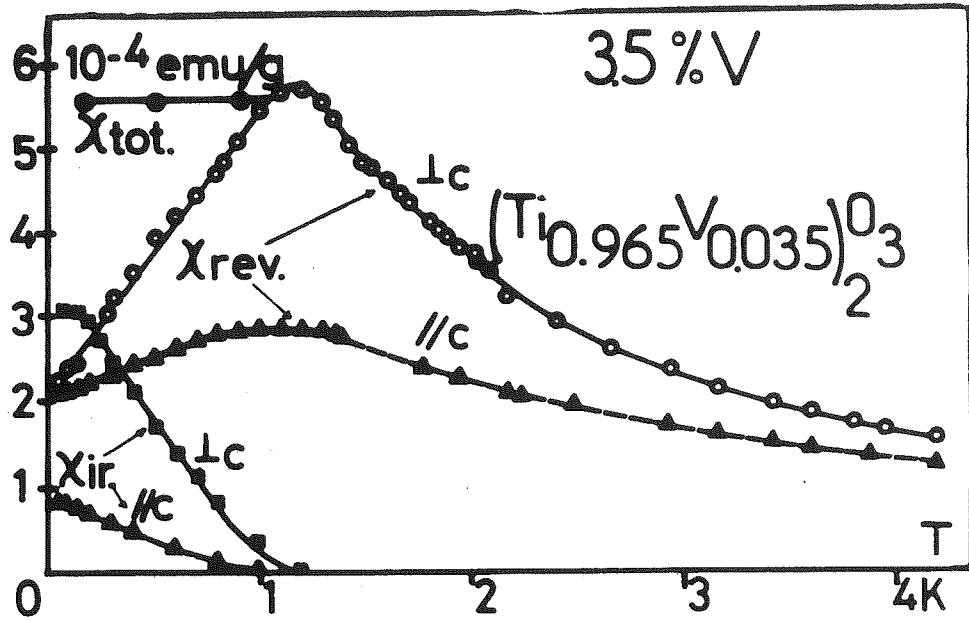


Fig. 80 : Variation thermique de χ_{irr} . $x = 3,5 \%$ V.

Le tableau VIII suivant permet de situer $(Ti_{1-x}V_x)_2O_3$ parmi d'autres verres de spin.

	$\chi (T = 0)$ uem/g	$\frac{M_{sat}}{\sigma_{rem,sat}}$	T_B/x (K/%)	$\Delta C_p/T$ mJ/mole K ²	S spin effectif	h_{inv} G/%	V_o 10^{-37} erg cm ³ (voir §33)
<u>Cu</u> Mn	$1,6 \cdot 10^{-5}$	40	~ 10	4	1,8		$\sim 7,5$
<u>Au</u> Fe	$2,7 \cdot 10^{-6}$	57	~ 10	3,2	1	~ 5000	~ 119 (40 ppm Fe) ~ 10 (6050 ppm Fe)
<u>Pt</u> Mn	$9 \cdot 10^{-5}$	71	$\sim 0,8$	30-40	3,5 - 5	~ 800	
<u>Mo</u> Fe	$3,5 \cdot 10^{-5}$	41	$\sim 0,4$	10	2,1 - 2,5	~ 2000	$\sim 3,8$
$(Ti_{1-x}V_x)_2O_3$	$0,8 - 3 \cdot 10^{-4}$	100	$\sim 0,3$	60-100	1,5 - 0,5	~ 300	~ 1 ($x > 2 \%$ V)

Tableau VIII: Comparaison des paramètres constitutifs de quelques verres de spin.

2.2.3. Mesures d'aimantation en champs intenses (183)

Les mesures ont été effectuées sur nos monocristaux ($0,002 < x < 0,075$) et sur poudres dans le cas de Ti_2O_3 pur à $T = 1,4 \text{ K}$ et $T = 4,2 \text{ K}$ au Service National des Champs Intenses de Grenoble en collaboration avec G. Chouteau selon la technique décrite au chapitre IV. Le champ maximum disponible est de 150 KG ; la sensibilité de la mesure est meilleure que 10^{-2} .

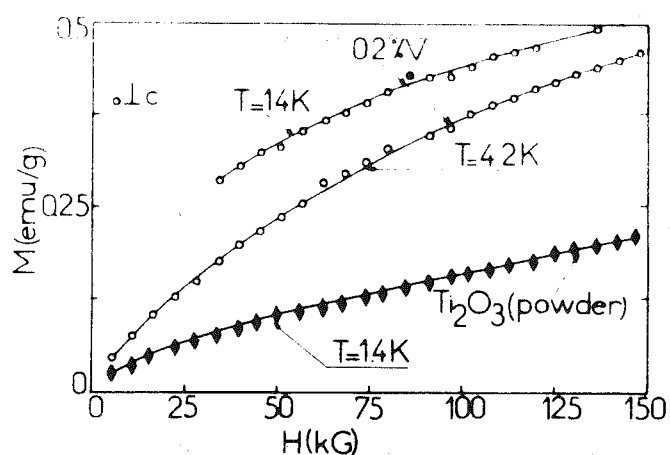


Fig. 81 : Courbes d'aimantation. $x = 0$; $x = 0,2 \% \text{ V}$.

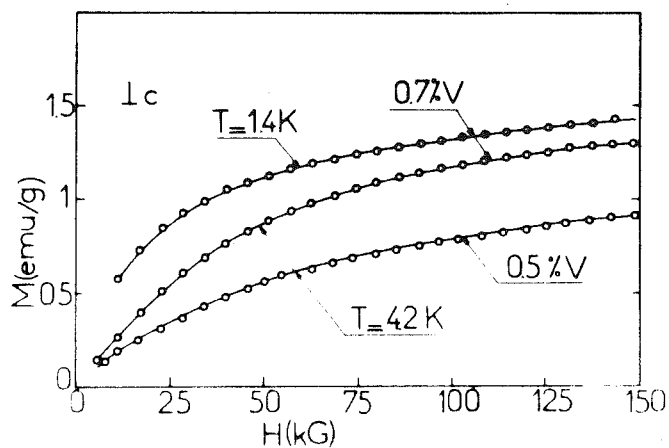


Fig. 82 : Courbes d'aimantation. $x = 0,5 \% \text{ V}$; $x = 0,7 \% \text{ V}$.

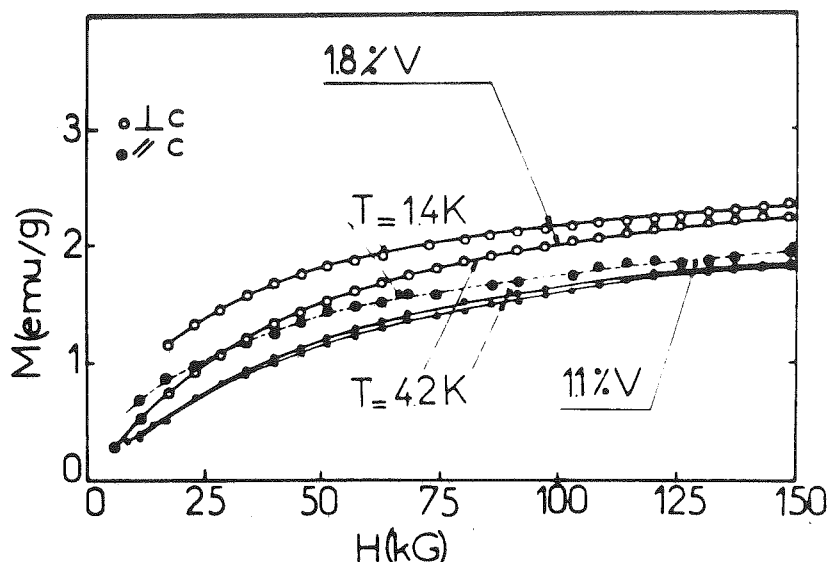


Fig. 83 : Courbes d'aimantation. $x = 1,1 \% V$; $x = 1,8 \% V$.

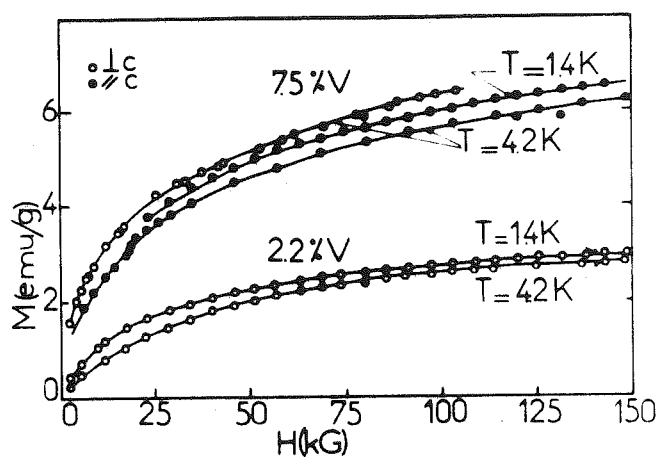


Fig. 84 : Courbes d'aimantation. $x = 2,2 \% V$; $x = 7,5 \% V$.

Nous avons représenté sur les figures 81, 82, 83 et 84 les courbes d'aimantation obtenues. On notera que l'anisotropie est faible ($M_{\perp} > M_{\parallel}$) et que, même à $T = 1,4 \text{ K}$, un champ de 150 KG ne suffit pas à saturer l'aimantation. Aussi, observe-t-on une courbure continue de $M(H)$ sur tout l'intervalle $0 < H < 150 \text{ KG}$ et pour toutes les concentrations étudiées.

Pour Ti_2O_3 pur, l'aimantation a été mesurée sur un prélèvement de ~ 3 g de poudre préparée au four Triarc car, le signal est trop faible pour être mesuré sur un monocristal dont le poids est toujours, dans notre mode de fabrication, de l'ordre de 500 mg. L'aimantation observée est proportionnelle au champ. Elle provient, comme nous l'avons vu au chapitre du faible paramagnétisme de Van Vleck.

Sauf pour $x = 0,075$, les températures de mesures sont supérieures aux températures de blocage T_B au-dessous desquelles un magnétisme de verre de spin apparaît. Les courbes d'aimantation correspondent ainsi au régime paramagnétique ou superparamagnétique selon la concentration en V (voir § 2.2.1).

A partir de ces résultats, nous avons cherché à estimer graphiquement le moment par atome de V en utilisant des diagrammes $M = M(1/H)$. Puisque l'aimantation mesurée M contient une contribution de Van Vleck $\chi_0 H$ indépendante de la température (et étudiée au chapitre VI), nous avons tracé $M' = M - \chi_0 H$ en fonction de $1/H$ et extrapolé M' à $1/H = 0$ (Fig. 85). Les valeurs de l'aimantation à saturation M'_s ainsi déterminées fournissent des valeurs des moments magnétiques $\mu = g S \mu_B$ par atome de V en bon accord avec celles déduites des constantes de Curie $C_{\text{mol}} = 2 N_A x g^2 S(S+1) \mu_B^2 / 3k_B$ issues des mesures de susceptibilité décrites au chapitre VI (voir Fig. 62).

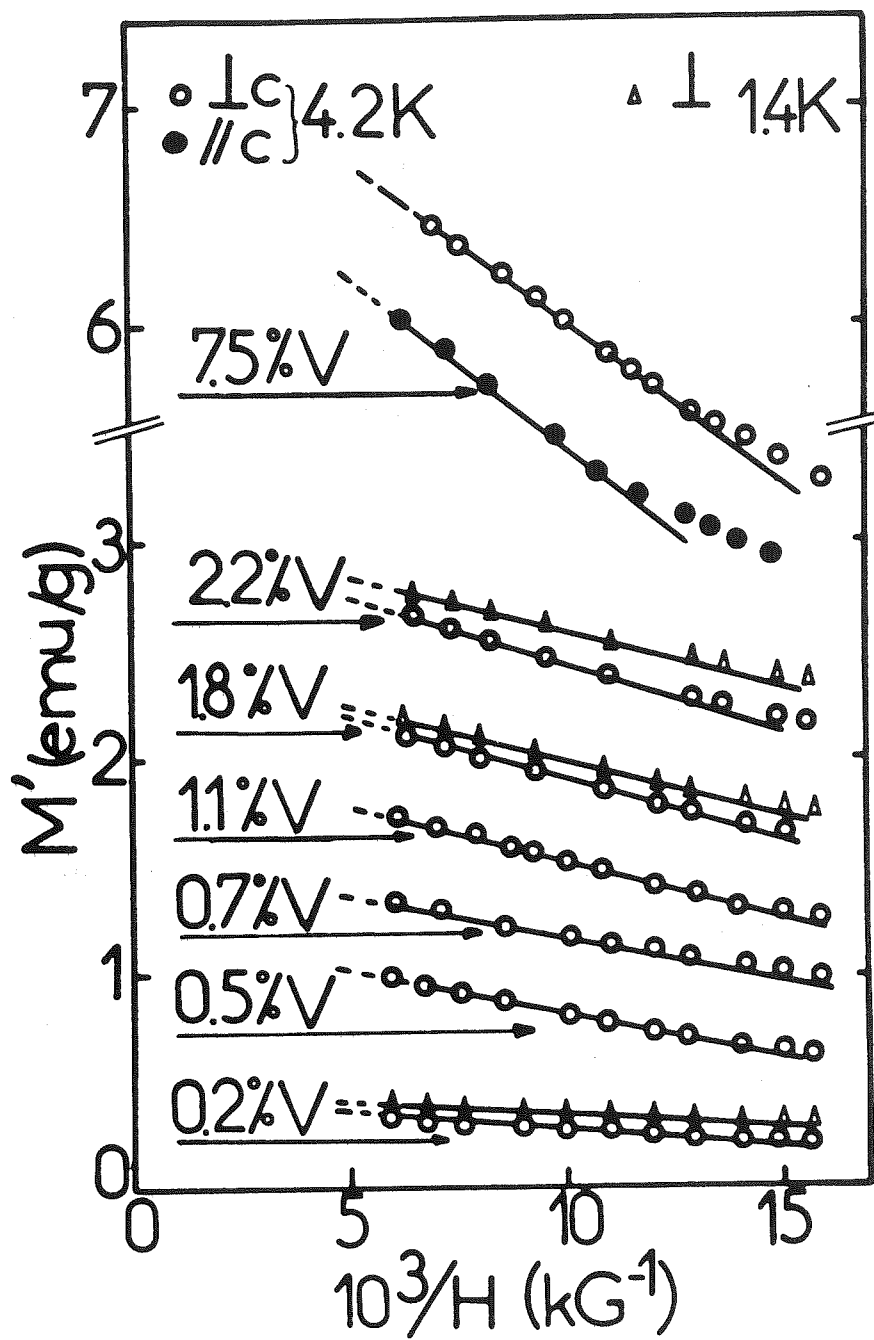


Fig. 85 : $M' = (M - \chi_0 H)$ en fonction de $10^3/H$

3. DISCUSSION

Nous scinderons notre discussion des propriétés de verres de spin de $(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_3$ en quatre parties. Nous analyserons tout d'abord le lien entre nos mesures de susceptibilité et celles de chaleur spécifique et de magnétorésistance ; ensuite, nous comparerons nos résultats avec la théorie des grains fins de Néel, puis étudierons l'origine des couplages magnétiques ainsi que l'origine de l'anisotropie.

3.1. Lien avec les mesures de chaleur spécifique et de magnétorésistance

a) Chaleur spécifique

Nous montrons dans ce paragraphe que la théorie de Klein et Brout permet de relier nos mesures de susceptibilité aux mesures de chaleur spécifique de Sjöstrand et Keesom.

Le modèle de Klein et Brout suppose l'existence d'une distribution de champs moléculaires $P(H_{\text{mol}}, T)$ sur les impuretés. Pour de faibles concentrations d'impuretés, on obtient :

$$\chi_{\text{rev}}(T = 0) = 2 N x \mu P(H = 0, T = 0) \quad [1]$$

$$\text{et } \Delta C_p/T = \alpha = \frac{\pi^2}{3} \cdot \frac{N x P(H = 0, T = 0)}{2 \mu} \cdot \frac{4 S^2}{2 S + 1} k_B^2 \quad [2]$$

avec $\mu = 2 S \mu_B$. μ est le moment par impuretés et $N x$ est le nombre d'impuretés. $P(H = 0, T = 0)$ est la densité des sites pour lesquels $H_{\text{mol}} = 0$. L'élimination de $P(H = 0, T = 0)$ entre les équations [1] et [2] permet de relier le coefficient du terme linéaire en T de la chaleur spécifique à la susceptibilité initiale extrapolée à $T = 0\text{K}$:

$$\alpha = \Delta C_p/T = \frac{\pi^2}{12} \cdot \frac{1}{2S+1} \cdot \frac{k_B^2}{\mu_B^2} \cdot \chi_{\text{rev}}(T=0) \quad [3]$$

On montre, dans ce modèle, que $P(H=0, T=0) \propto \frac{1}{x}$ de sorte que $\chi(0)$ et $\Delta C_p/T$ sont indépendants de x . Dans $(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_3$, la figure 86 montre que $\chi(0)$ croît avec x tandis que $\Delta C_p/T$ diminue. Dès lors, la formule [3] n'est guère applicable. Nous avons cependant extrapolé à $x=0$, la variation de $\chi(0)$ et déduit grâce à la relation [3] le coefficient $\Delta C_p/T$ correspondant. La figure 86 indique que la valeur ainsi obtenue est très comparable aux valeurs expérimentales de $\Delta C_p/T$ dans le cas des faibles concentrations.

Nous noterons que la variation de $\Delta C_p/T$ avec x n'est pas spécifique de $(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_3$. Un résultat semblable a été obtenu dans le verre de spin Pt Mn.

La valeur de S intervenant dans [3] a été déduite de nos mesures de susceptibilité statique entre 4,2 K et 300 K (Cf. chapitre VI). S décroît avec x depuis $S \sim 3/2$ pour $x \leq 0,5\% \text{ V}$ jusqu'à $S \sim 1/2$ pour $x \gtrsim 5\% \text{ V}$.

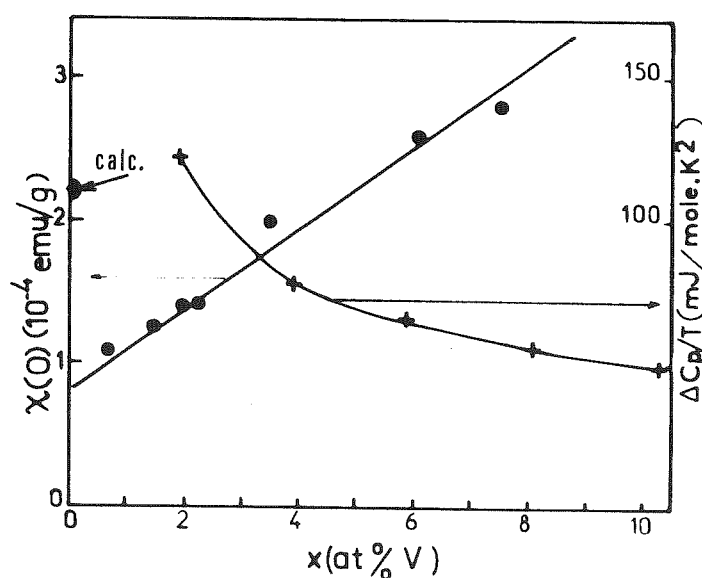


Fig. 86 : Variation de $\chi(T=0)$ et de $\Delta C_p/T$ avec x .

On peut relier, dans la théorie de Klein et Brout, la température T'_1 du maximum de chaleur spécifique à la pente $\alpha = \Delta C_p / T$. Pour une distribution $P(H_{\text{mol}})$ lorentzienne, on a : $T'_1 = \frac{\pi N x k_B^2}{12 \alpha}$.

Les valeurs de T'_1 calculées sont comparées aux valeurs expérimentales T_1 dans le tableau IX. Nous observons que T'_1 est toujours inférieure à T_1 . Nous avons également inclus dans ce tableau les valeurs de T_B issues de nos mesures de susceptibilité. Nous notons que T_B est toujours inférieure à T_1 . Ceci se produit également dans plusieurs verres de spin.

T'_1 (K) calculée	T_1 (K) exp D'après Sjöstrand et Keesom (106)	T_B (K)	x(% V)
		1,2	3,5
2,2	$3,5 \pm 0,5$		3,9
3,8	$6,5 \pm 1$		5,8
		2,1	6,1
		2,8	7,5
6,2	12 ± 1		8,1

Tableau IX : Comparaison entre les températures T_1 (exp), T'_1 (calc) du maximum de chaleur spécifique et la température T_B du pic de susceptibilité réversible.

Les courbes de variation thermique de ΔC_p ne présentent pas vraiment un maximum comme dans les verres de spin mais plutôt un plateau pour $T > T_1$ (chapitre II § 4). Néanmoins, elles présentent quelques analogies avec les courbes $\Delta C_p(\tau)$ des alliages Cu Mn par exemple, comme le souligne la figure 87. On peut penser que ΔC_p contient à la fois une contribution magnétique (pente α) et une contribution électronique (pente γ). Cette dernière étant une fonction linéaire de T à des températures plus élevées que la contribution magnétique, on peut s'attendre à un plateau au lieu d'un maximum.

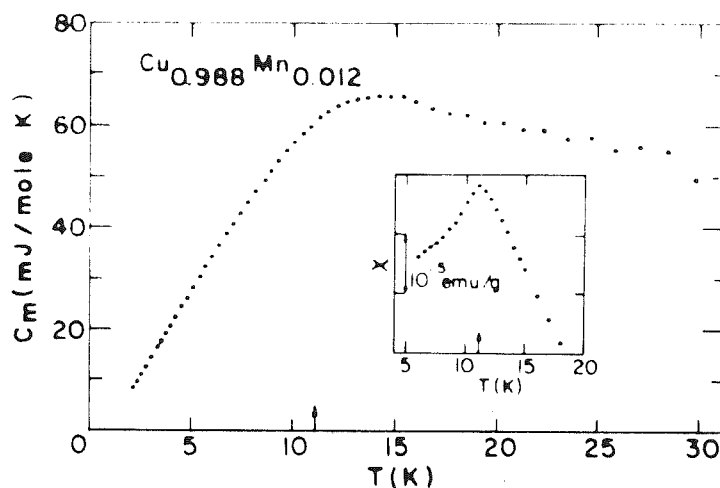


Fig. 87 : Chaleur spécifique de Cu Mn (d'après (184)).

Afin d'estimer la contribution des porteurs, nous utilisons nos mesures de susceptibilité à haute température ($T > 300$ K) effectuées sur $(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_3$. Nous avons vu au chapitre VI que le terme χ_0 intervenant dans la description de la susceptibilité :

$$\chi = \chi_0 + \frac{C}{T - \theta} \text{ était une fonction de } x.$$

χ_0 est approximativement constant et égal au terme χ_0 de Ti_2O_3 pur pour $x \lesssim 2\%$ V (la phase $x \lesssim 2\%$ V présente la transition à 450 K). χ_0 devient ensuite presque constant pour $x \gtrsim 5\%$ V (phase pour laquelle la transition est supprimée). En supposant que la quantité $\Delta \chi = \chi_0 (x = 5\%) - \chi_0 (x < 2\%)$ représente la contribution de Pauli χ_P des porteurs libres, nous déduisons le coefficient γ par la relation : $\gamma = \frac{\pi^2}{3} \cdot k_B^2 \cdot \frac{\chi_P}{\mu_B^2}$ avec $\Delta \chi = \chi_P = N \mu_B^2 g(\epsilon_F) \sim 10^{-4}$ uem/mole, nous obtenons : $\gamma \approx 10$ millijoule/mole. K^2 . Cette valeur représente une limite supérieure de la contribution électronique à ΔC_p . On voit que γ est nettement inférieure à α lorsque $x \sim 2\%$ V (γ est de l'ordre de $\frac{\alpha}{10}$).

Dans $(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_3$, la soustraction de la contribution électronique à la chaleur spécifique est délicate car la matrice Ti_2O_3 est semi-conductrice et non pas métallique.

Retenons de cette discussion que la contribution électronique à C_p ne joue qu'un rôle mineur ; de ce fait, le modèle de Van Zandt qui supposait que le Vanadium n'était pas magnétique et qui prédisait une origine purement électronique de l'anomalie de ΔC_p est incorrect.

b) Magnétorésistance négative

Des mesures de magnétorésistance, rappelées au chapitre II, avaient été effectuées dès 1969 sur $(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_3$ à basse température (102-10). Pour $x \sim 0,01$, une singularité en champ faible avait été observée vers $T \sim 0,5$ K (Fig. 17 du chapitre II). La variation de la magnétorésistance $\Delta \rho/\rho$ avec le champ fut interprété à partir de l'hamiltonien d'échange s - d :

$H_{s-d} = -J \vec{s} \cdot \vec{S}$. Le moment $\vec{S}$ de l'impureté avait été attribué à des impu-

retés de Fer (~ 10 ppm). L'anomalie en champ faible avait été attribuée à un effet Kondo.

Dans ce paragraphe, nous nous proposons de réinterpréter ces mesures à la lumière de nos divers résultats de mesures magnétiques.

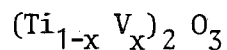
Observons tout d'abord que si la concentration de 1 % V indiquée par ces auteurs est exacte, la température T_B d'apparition de l'état verre de spin devrait être, d'après nos mesures de T_B en fonction de x de 0,34 K. La singularité de $\frac{\Delta\rho}{\rho}$ mesurée à 0,5 K correspond vraisemblablement au régime "superparamagnétique" évoqué au § 1.3 dans lequel les moments ne sont pas tous libres et où certains groupes de spins pour lesquels l'interaction RKKY surpasse kT corrélerent leurs mouvements. L'anomalie de $\frac{\Delta\rho}{\rho}$ a totalement disparu vers 4,2 K, température vers laquelle le système devient paramagnétique.

Les calculs théoriques de magnétorésistance due aux interactions s - d (185) montrent que $\frac{\Delta\rho}{\rho} = -\left(\frac{g \mu_B H}{k_B T}\right)^2 \cdot f(J, V, S)$ où J est le paramètre d'échange s - d, V un potentiel local d'interactions indépendant du spin contenant toutes les contributions indépendantes du spin à la magnétorésistance, et S le moment magnétique de l'impureté. Précisons que les calculs ont été effectués pour des impuretés isolées et non pour des verres de spin pour lesquels il faudrait introduire l'effet de la distribution des champs internes de Klein et Brout p (H, T) (185).

D'une manière qualitative, on peut prévoir une diminution de $\frac{\Delta\rho}{\rho}$ lorsque les degrés de liberté de S sont peu à peu "gelés" soit par les champs internes soit par le champ extérieur appliqué. Il est évident que les spins "gelés" ne peuvent plus retourner leurs spins comme le prévoirait une interaction s - d décrite par l'hamiltonien $-J \vec{s} \cdot \vec{S}$.

En champs intenses, l'aimantation $\langle S_z \rangle = S B_S (g S \mu_B H / KT)$ tend vers une saturation et l'on démontre que $\frac{\Delta\rho}{\rho}$ tend à se saturer. L'absence de saturation de $\frac{\Delta\rho}{\rho}$ dans 200 KG pour $Ti_2O_3 + 1 \% V$ semble donc en accord avec l'absence de saturation de l'aimantation que nous avons constatée sur nos échantillons ($0 < x < 0,075$).

3.2. Application de la théorie des grains fins de Néel à



Les propriétés de rémanence observées présentent de nombreuses analogies avec les propriétés des grains fins monodomaines décrits dans la théorie de Néel. Nous rappelons brièvement ci-dessous ce qui nous permettra de déterminer un ordre de grandeur de la taille de ces grains.

a) Résumé de la théorie de Néel (186)

Néel a montré que dans certaines conditions de dimensions et de température, le moment résultant M_g d'un grain fin isolé, monodomaine, formé d'atomes identiques portant un moment μ , est "bloqué" au-dessous d'une certaine température T_B dans la direction Δ du champ d'anisotropie h_a auquel il est soumis. Δ est la direction d'anisotropie du grain à laquelle se couple le moment permanent M_g . T_B est dit température de blocage.

A $T > T_B$, le moment M_g peut s'orienter librement. Le comportement du grain est dit "superparamagnétique". Ceci signifie que les rotations de M_g ne sont pas instantanées comme dans un paramagnétique ordinaire mais se produisent avec une constante de temps τ . Si l'on associe à une expérience un temps caractéristique de mesure τ_{mes} , alors pour $\tau > \tau_{mes}$ le système est "gelé" dans la direction d'anisotropie. Pour passer d'une orientation à l'autre, l'énergie nécessaire est $E_a = \frac{1}{2} M_g h_a$ et $\tau = \tau_0 \exp \frac{1}{2} \frac{M_g h_a}{K_B T}$.

Les fluctuations thermiques ou un champ suffisamment fort, fournissent un mécanisme efficace de retournement du moment M_g . La température de blocage T_B est donnée par $k_B T_B = \frac{1}{2} M_g h_a \log \frac{t_{mes}}{\tau_0}$ (généralement

$$E_a = \frac{1}{2} M_g h_a \sim 20 k_B T_B).$$

Par refroidissement dans un champ extérieur h depuis une température $T > T_B$ jusqu'à une température $T' < T_B$, le moment M_g ($T = T_B$) du grain se gèle dans une des directions faciles fixées par la direction Δ de l'axe d'anisotropie uniaxiale faisant l'angle θ avec h_{ext} . La composante du moment M_g (T_B) le long de h_{ext} est, à $T = T_B$:

$$M = M_g(T_B) \text{th} \left[\frac{M_g(T_B) h \cos \theta}{k_B T_B} \right] \cos \theta.$$

Pour un ensemble de grains identiques indépendants de direction facile Δ répartie aléatoirement, le moment moyen par grain dans la direction de h est :

$$\langle M(T_B) \rangle = M_g(T_B) \int_0^{\pi/2} \text{th} \left(\frac{M_g(T_B) h}{k_B T_B} \cos \theta \right) \sin \theta \cos \theta d\theta.$$

A $T < T_B$, l'agitation thermique ou un champ ne peuvent écarter notablement les moments M_g de la direction acquise à T_B . L'aimantation thermorémanente moyenne acquise à T_B , après suppression du champ de refroidissement est : $\sigma(T) = \langle M(T_B) \rangle \cdot \frac{M_g(T)}{M_g(T_B)}$.

En faible champ et à $T = 0$, $\sigma(0) = M_g(0) \cdot \frac{M_g(T_B) h}{3 k_B T_B}$

En champ fort $M_g(T_B) h > 3 k_B T_B$ et à $T = 0$, $\sigma(0) = \frac{1}{2} \cdot M_g(0)$.

Après refroidissement sous champ jusqu'à une température T , tous les grains ayant une température de blocage $T_B > T$ participent à l'aimantation rémanente (ATR) acquise à la température T après suppression du champ de refroidissement. L'ATR saturée décroît proportionnellement au logarithme du temps.

L'aimantation rémanente isotherme acquise après la suppression d'un champ h appliquée à $T = 0$ provient des grains dont le champ d'anisotropie est inférieur à h .

b) Application à $(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_3$

L'application de la théorie de Néel nous conduit à nous demander quelle est la dimension des "grains" dans un verre de spin. En se plaçant, comme Tholence et Tournier, dans un modèle d'Ising où les moments sur un site n'ont que deux orientations possibles équiprobables, les moments à l'intérieur d'un "grain" sont soit parallèles, soit anti-parallèles. Dans ce cas, étudié par Néel, le moment M_g d'un grain est dû à la compensation imparfaite des moments μ de direction opposée.

Si n est le nombre moyen de moments d'un grain, n^+ et n^- le nombre de moments up et down, nous avons : $M_g (T = 0) = \mu (n^+ - n^-)$; $n = n^+ + n^-$. Si la valeur de M_g obéit à une loi de répartition gaussienne, on a $\langle M_g^2 \rangle = n \mu^2$ et la valeur moyenne de la valeur absolue de M_g est : $\langle |M_g| \rangle = \frac{\sqrt{2n}}{\pi} \mu$. L'ATR saturée obtenue à $T = 0$ est alors $\sigma_{rs} (T = 0)_{\text{uem/mole}} = \frac{1}{2} \frac{N_x}{n} \frac{\sqrt{2n}}{\pi} \mu$.
 N : nombre d'Avogadro
 n : nombre moyen d'impuretés par grain.

D'autre part, l'aimantation à saturation acquise lorsque toutes les impuretés de V sont alignées dans le champ appliqué est :

$$M_s \text{ uem/mole} = \frac{N_x}{n} \cdot n \mu.$$

$$\text{D'où } n = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{M_s}{\sigma_{rs}} \right)^2 ; \quad n \text{ est alors indépendant de } x.$$

Les valeurs de M_s sont tirées de nos mesures en champs intenses (voir § 2.2.3). A titre d'exemple, pour $x = 0,02$, nous obtenons $n \sim 1600$ atomes/grain, en moyenne. σ_{rs} est une faible fraction de M_s (quelques %). La valeur de n ainsi

déterminée est comparable à celle obtenue dans Pt - Mn (~ 800) (Cf. tableau VIII).

Ce calcul simple n'est guère valable d'un point de vue quantitatif dans le cas de $(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_3$ car $\sigma_{rs} \sim x^2$ (Cf. § 2.2.2) ; ceci entraîne que $n \sim 1/x^2$. Dès lors, n devrait décroître quand x augmente, ce qui n'est pas réaliste.

Les phénomènes irréversibles constatés sont bien décrits, au moins qualitativement, par la théorie de Néel et sont très semblables à ceux observés dans d'autres verres de spin.

Les ATR et ARI ont la même valeur, ce qui montre qu'elles ont la même origine. L'origine du maximum dans la courbe de variation de l'ATR en fonction du champ n'est pas claire. Un tel maximum a été aussi observé par Tholence ⁽¹⁷³⁾ sur Au Fe. On peut penser que ce maximum est dû à une variation particulière du temps de relaxation des grains avec le champ.

La susceptibilité χ_{irr} apparaissant au-dessous de T_B croît quand la température diminue. Elle correspond à la formation des grains dont les moments résultants sont gelés. χ_{rev} provient des régions effectuant des rotations réversibles.

3.3. Origines des couplages magnétiques

Dans un alliage dilué, l'origine des couplages magnétiques réside dans l'interaction RKKY. Dans $(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_3$, lorsque $x \gtrsim 1\%$ V, le composé est métallique et les interactions sont du type RKKY. Mais pour $x < 1\%$ V, le composé est semiconducteur ; aussi, l'origine des couplages est-elle beaucoup moins évidente. Nous diviserons donc notre discussion en deux étapes l'une correspondant à $x \gtrsim 1\%$ V, l'autre à $x \lesssim 1\%$ V.

a) $x > 1\%$ V

Dans cette gamme de concentrations, le nombre de porteurs est plus faible que celui rencontré dans les matrices habituelles ; le vecteur d'onde k_F sera petit et les interactions RKKY entre les moments auront un caractère ferromagnétique prédominant pour des concentrations plus faibles que dans les matrices nobles. La susceptibilité χ_{rev} ($T = 0$) croît avec x ; on peut donc penser que χ_{rev} ($T = 0$) est renforcée par les interactions ferromagnétiques à courte distance. Un tel phénomène semble avoir lieu aussi dans Au Fe pour des concentrations en Fer allant de ~ 3 à $\sim 8\%$ (187). Par ailleurs, les mesures de susceptibilité entre 4,2 K et 300 K nous ont fourni des températures de Curie positives, croissantes avec x . Ceci semble en accord avec l'existence de couplages ferromagnétiques.

Les formules tirées de la théorie de Klein et Brout qui nous ont permis d'estimer T'_1 et α ne sont qu'une approximation car l'existence de couplages ferromagnétiques rend la distribution de champ moléculaire : $P(H_{mol}, T)$, sur les impuretés, dissymétrique par rapport à H_{mol} .

Analysons, maintenant nos courbes d'aimantation en champs intenses. Dans une première étape, comparons-les à des courbes de Brillouin.

- D'après les mesures de susceptibilité entre 4,2 K et 300 K, les moments par atome de V correspondent, pour $x = 0,011$ et $x = 0,075$ à des spins respectifs de 1 et $\sim 1/2$. Le cas $x \ll 0,01$ sera discuté plus loin. Sur la figure 88, nous avons comparé les courbes d'aimantation associées à ces deux concentrations aux fonctions de Brillouin respectives B_1 ($\mu H/k_B T$) et $B_{1/2}$ ($\mu H/k_B T$). Le cas $S = 3/2$ correspond à l'état semiconducteur et sera étudié plus loin. Cette figure montre nettement que l'approche à la saturation ne peut s'interpréter dans un modèle simple de paramagnétisme d'ions libres. Le remplacement de l'argument $\mu H/k_B T$ par $\mu H/k_B (T - \theta)$ ne rend pas compte non plus des courbes observées.

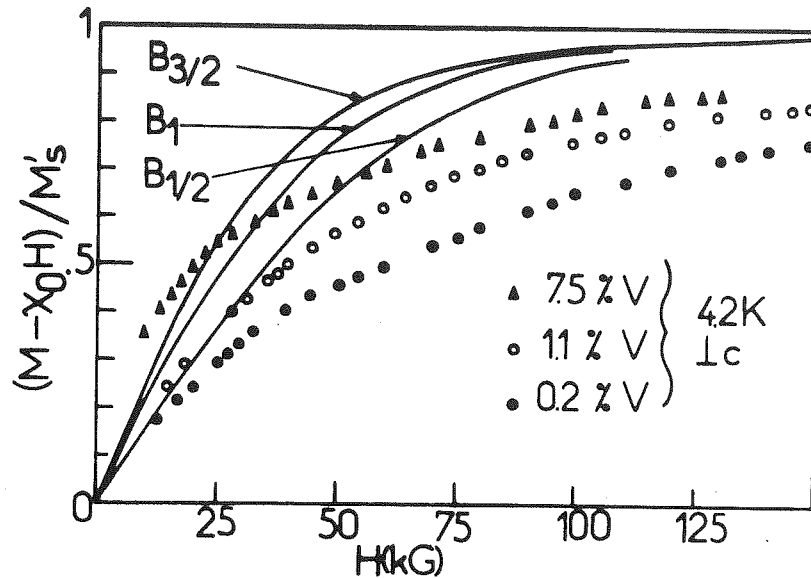


Fig. 88 : Comparaison des courbes de Brillouin aux courbes d'aimantation de $(Ti_{1-x}V_x)_2O_3$.

- Dans une deuxième étape, nous avons comparé nos résultats à ceux prévus par le modèle de Van Zandt (rappelé au chapitre II). Le calcul, semiquantitatif de Van Zandt ⁽¹¹³⁾ fournit des courbes d'aimantation qui se coupent en champs intenses. La pente dM/dH est, pour un champ donné (100 KG pour $x = 0,02$) de plus en plus grande lorsque la température augmente. Ceci est en désaccord avec nos expériences ; aussi devons-nous rejeter ce modèle.

- Dans une troisième étape, nous avons fait appel à la théorie de Larkin et Khmel'nitskii ⁽¹⁸⁸⁾ qui ont étudié l'effet du potentiel RKKY sur les fonctions thermodynamiques d'un alliage dilué.

La méthode de calcul employée par ces auteurs est celle du développement du viriel.

L'hamiltonien d'interactions entre spins étant écrit sous la forme : $H = \sum_{ij} J(R_{ij}) \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - g\mu_B H \sum_i S_i$ avec :

$$J(R_{ij}) = V_0 \frac{\cos 2 k_F R_{ij}}{R_{ij}^3} \quad (2 k_F R_{ij} > 1), \text{ le modèle de}$$

Larkin et al. ne contient qu'un seul paramètre V_0 qui est la force du couplage RKKY entre les moments magnétiques.

Dans l'hypothèse où $g \mu_B H > kT > n V_0$ (n est la concentration d'impuretés par unité de volume), Larkin et al. obtiennent une loi d'approche à la saturation de l'aimantation qui s'écrit :

$$M = n g \mu_B S \left(1 - \frac{2 (2S + 1) n V_0}{3 g \mu_B H} \right).$$

Dans l'application de cette formule à la description de nos lois d'approche à la saturation, nous devons tenir compte du fait que le spin effectif S des impuretés de V varie avec la concentration x . Comme V_0 est certainement proportionnel à $S(S + 1)$, nous nous intéressons aux variations de $V_0/S(S + 1)$ avec x . La figure 89 représente la variation de $V_0/S(S + 1)$ avec x , déduite de nos mesures. On observe que $V_0/S(S + 1)$ diminue avec x . Nous verrons plus loin ce qu'il en est pour $x < 0,01$.

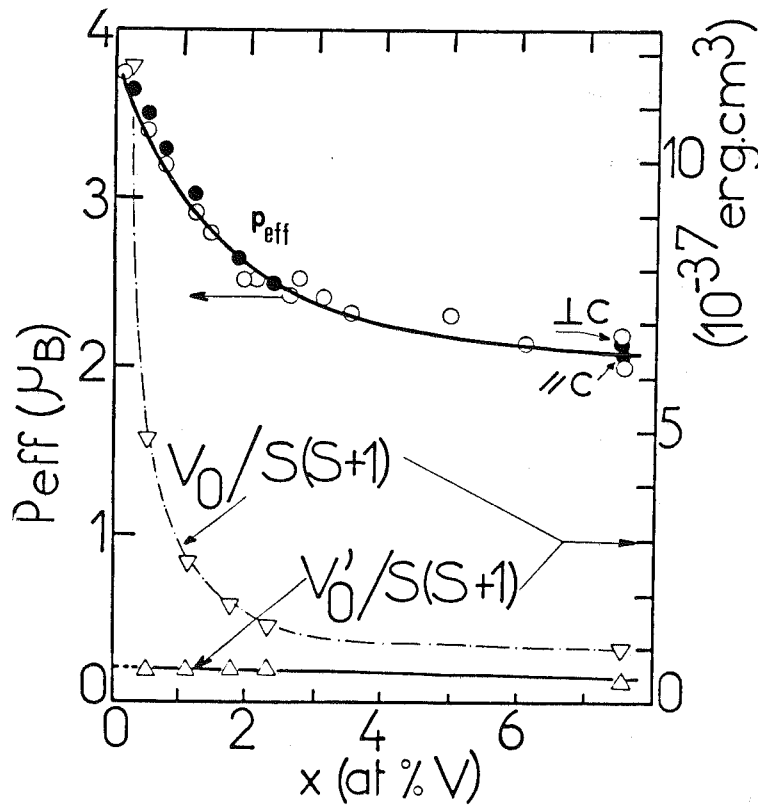


Fig. 89 : Variation de la force du couplage RKKY avec x .
(La variation du moment effectif avec x est rappelée).
● Mesures en champ intense.

La théorie de Larkin et al. (188) est valable pour $T > T_B$ (T_B est la température de blocage) ; il nous a paru intéressant de comparer les valeurs de $V_0(x)$ avec celles tirées du modèle de Klein valable à $T < T_B$.

Klein (189) a montré que la force V'_0 du couplage RKKY était reliée à la susceptibilité réversible $\chi_{rev}(T=0)$ par la relation :

$$V'_0 = \frac{6 g^2 \mu_B^2}{\pi^2 (2S + 1) \chi_{rev}(0)}$$

La figure 89 montre que V_0 et V'_0 sont du même ordre de grandeur pour $x \gtrsim 0,01$. $V'_0/S(S+1)$ décroît très faiblement avec x . Les valeurs de V_0 ou V'_0 sont, pour $x \gtrsim 0,01$ assez comparables à celles associées à d'autres alliages dilués (voir Tableau VIII). $V_0 \sim 10^{-37} \text{ erg cm}^3$ dans $(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_3$ et $V_0 \sim 3 \cdot 10^{-37}$ dans Ag Mn (190). Une faible valeur de V_0 peut se concevoir si l'on note que $(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_3$ est un 'mauvais' métal ($\rho \sim 10^{-3} - 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$), ce qui peut conduire à des effets de réduction de la force des interactions RKKY par diminution du libre parcours moyen des porteurs.

Dans l'état métallique, la différence entre V_0 et V'_0 est vraisemblablement due aux limites respectives des modèles de Larkin et al. et de Klein. En particulier, le modèle de Larkin et al. ne tient pas compte de la variation thermique du terme en $1/H$ intervenant dans la loi d'approche à la saturation. En second lieu, il prédit une susceptibilité de la forme : $\chi = \frac{C}{T} (1 - \frac{T_0}{T})$ pour $T \gtrsim T_B$; le coefficient T_0 est ici isotrope, ce qui n'est pas le cas dans $(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_3$ (Figure 72). D'un autre côté, le lien entre V'_0 et $\chi(0)$ repose sur une distribution lorentzienne des champs moléculaires. Nous avons vu, plus haut, que cette distribution est certainement plus complexe.

b) $x < 1 \% V$

Dans cette gamme de concentrations, les échantillons ont un caractère semiconducteur (l'énergie d'activation de la conductivité à basse température n'est pas nulle). Pour $x = 0,7 \% V$, nous observons le comportement caractéristique d'un verre de spin, mais pour $x = 0,5 \%$, nous observons un fort écart à une loi de Curie-Weiss pour la susceptibilité réversible ; aucune aimantation rémanente mesurable n'est apparue. D'un autre côté, Sjöstrand ⁽¹⁰⁷⁾ a obtenu pour $x = 0,6 \% V$, une anomalie de chaleur spécifique analogue à celle rencontrée pour $x \gtrsim 2 \% V$.

Dans ces conditions, il nous a semblé intéressant de connaître le comportement magnétique d'échantillons contenant une impureté paramagnétique laissant la matrice Ti_2O_3 semiconductrice. Nous avons vu au chapitre V que le Scandium satisfait à cette exigence. La résistivité de Ti_2O_3 dopé au Scandium est du même ordre de grandeur que celle de Ti_2O_3 pur. Nous avons constaté que pour $x = 2 \% Sc$ et $x = 6 \% Sc$, la susceptibilité réversible obéissait à une loi de Curie-Weiss jusqu'à $T = 0,05 K$ et que aucune aimantation rémanente n'apparaissait. Les mesures de susceptibilité fournissent un moment de $\sim 1,1 \mu_B/Sc$; (ce moment est un peu plus élevé que celui tiré des mesures à $T > 4,2 K$ ($0,9 \mu_B$).)

Tout ceci semble indiquer que l'on peut observer un comportement du type verres de spin dans un semiconducteur à condition que la résistivité à basse température ne soit pas trop grande et que le moment magnétique de l'impureté soit assez élevé.

Dans l'état semiconducteur, nous pensons que les couplages magnétiques sont d'origine dipolaire. Nous verrons au § 3.4. que le couplage dipolaire permettrait de prévoir la direction correcte des moments et fournit

des températures de blocage en assez bon accord avec l'expérience.

Aux concentrations élevées, ces couplages sont insuffisants, comme le montre la figure 90 ($T_{\text{dip}} \ll T_B$). T_{dip} est définie par :

$$T_{\text{dip}} = \frac{2 N_A x p^2 \mu_B^2}{k_B}.$$

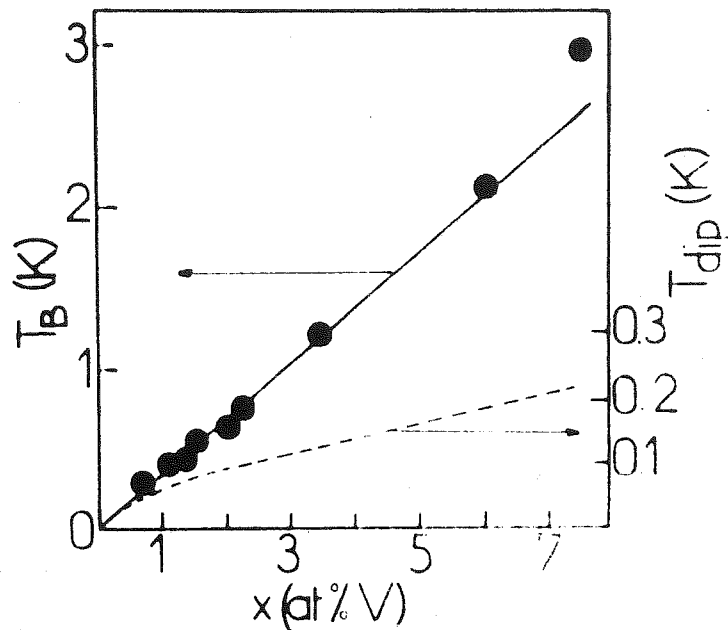


Fig. 90 : Variation de T_B et T_{dip} avec x .

Aux faibles concentrations, les courbes d'aimantation en champs intenses ne se saturent pas. Il existe donc de forts couplages magnétiques même pour $x \ll 1$ % V. Si l'on appliquait le modèle de Larkin et al. à $x = 0,2$ % V, nous obtiendrions un coefficient V_0 très grand (puisque le couplage entre moments n'est pas du type RKKY, la valeur de ce coefficient n'a pas de réelle signification physique).

Nous avons vu au chapitre VI que, pour $x \lesssim 0,5$ % V, le mécanisme de transport prépondérant à $T \lesssim 40$ K s'effectue par "sauts à portée variable" entre niveaux Ti^{4+} . Il est possible que ce processus puisse con-

duire à de fortes interactions magnétiques entre atomes de Vanadium. Il n'existe pas à notre connaissance de théorie des couplages magnétiques en présence d'une conduction par "sauts à portée variable".

3.4. Origines de l'anisotropie

Pour $x \gtrsim 1\%$ V, les interactions entre moments magnétiques sont du type RKKY ; par contre, pour $x \lesssim 1\%$ V, nous avons suggéré que les interactions étaient d'origine dipolaire. Les causes possibles de l'anisotropie observée sont : l'anisotropie locale due au couplage spin - orbite (anisotropie locale et anisotropie du couplage RKKY) et l'anisotropie du couplage dipolaire.

- Anisotropie à un site

La susceptibilité χ_{rev} ($T = 0$) n'est pratiquement pas anisotrope. Alors que χ_{irr} provient de régions bloquées par le champ d'anisotropie et est sensible à la direction des moments, χ_{rev} ($T = 0$) provient dans le modèle de champ moléculaire de Klein et Brout des sites sur lesquels le champ moléculaire est nul. Klein et Brout ont montré que $\chi(0) \sim P(h_{\text{mol}} = 0, T = 0)$. $\chi(0)$ est due aux impuretés "isolées" ($h_{\text{mol}} = 0$) ; les moments de ces dernières restent libres. L'anisotropie éventuelle de $\chi(0)$ est certainement très faible car elle proviendrait essentiellement du facteur de Landé g de l'impureté (généralement $\frac{g_{\parallel} - g_{\perp}}{g_{\perp}} \sim 5 \text{ à } 10\%$).

L'effet du champ cristallin a été étudié théoriquement par Gathak et Sherrington ⁽¹⁹¹⁾, dans le cas d'une anisotropie uniaxiale. Ils utilisent le modèle d'Edwards-Anderson dans le cas d'un spin d'Ising $S > 1/2$. Leur hamiltonien s'écrit : $H = \sum_{ij} J_{ij} S_{iz} S_{jz} - D \sum_i S_{iz}^2$. Selon les valeurs

du rapport D/Δ où Δ représente les fluctuations de J_{ij} , l'anisotropie de X est plus ou moins marquée. Dans ce calcul, X ($T = 0$) est très anisotrope. Ce qui n'est pas en accord avec nos résultats expérimentaux.

Nous ne pouvons donc pas appliquer à $(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_3$ cette théorie.

- Anisotropie de l'interaction RKKY

On suppose habituellement que l'interaction RKKY est isotrope. Elle ne dépend pas de l'orientation des moments par rapport aux axes cristallographiques. Smith et Haberkens⁽¹⁹²⁾ ont incorporé dans l'interaction RKKY le couplage spin - orbite et ont introduit par là une anisotropie, mais dans le cas de spins $S = 1/2$, ce mécanisme ne peut pas s'appliquer.

- Anisotropie due au couplage dipolaire

L'énergie magnétostatique dipolaire est anisotrope et décroît en $1/r^3$; le potentiel d'interaction entre deux moments $\vec{S}_i, \vec{S}_j$ a pour expression :

$$E = \sum_{i,j \text{ paires}} \frac{g^2 \mu_B^2}{r_{ij}^3} \left[\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - 3 \frac{(\vec{S}_i \cdot \vec{r}_{ij})(\vec{S}_j \cdot \vec{r}_{ij})}{r_{ij}^2} \right]$$

En appliquant cette formule à un cluster formé par une impureté V entourée de quatre impuretés V premières voisines, comme l'indique la figure 91, et entre lesquelles nous supposons qu'il existe un couplage ferromagnétique (hypothèse en accord avec les températures de Curie positives tirées des mesures à $T > 4$ K), on vérifie facilement que E est minimum lorsque les moments sont dirigés dans un plan perpendiculaire à l'axe C . Dans ce calcul, nous avons supposé que $r_{//C} = r_{\perp C}$ pour simplifier.

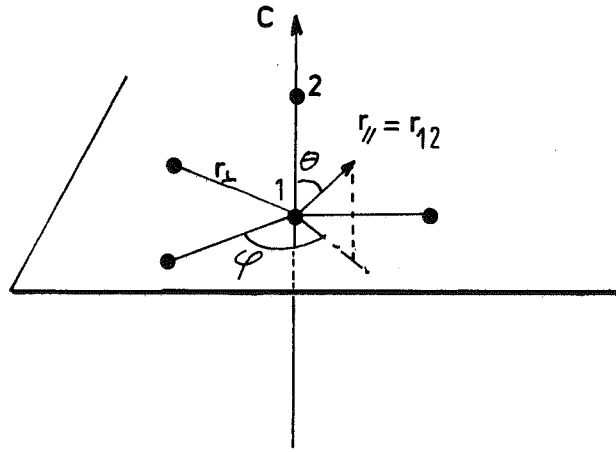


Figure 91 :

(Les atomes 1 et 2 appartiennent à une paire. La distance métal - métal dans une paire est beaucoup plus faible que la distance entre paires).

Les expériences indiquent que la direction des moments est bien celle prévue par ce calcul : La susceptibilité $\chi_{\text{rev},\perp}$ correspond à un renforcement de χ tandis que $\chi_{\text{rev},\parallel}$ correspond à une réduction de χ . Ce comportement traduit la présence de grains à anisotropie uniaxiale avec une distribution de l'orientation de leurs axes faciles qui est uniforme dans un plan perpendiculaire à c et qui est beaucoup plus faible le long de c . Ceci semble confirmé par le fait que le champ inverse h_{inv} qui détruit l'ATR saturée est plus élevé lorsqu'il est appliqué dans un plan perpendiculaire à c . $h_{\text{inv},\parallel}$ est parallèle à la direction de difficile aimantation pour la plupart des grains ; par conséquent, $\chi_{\text{rev},\parallel}$ sera faible. C'est bien ce que nous observons ; ($\chi_{\text{rev},\parallel} < \chi_{\text{rev},\perp}$). h_{inv} fait tourner facilement les moments dans le plan perpendiculaire à c . Dès lors, $h_{\text{inv},\perp} < h_{\text{inv},\parallel}$. D'autre part, l'ATR σ_r mesurée en champ faible est telle que $\sigma_{r,\perp} > \sigma_{r,\parallel}$. L'ensemble de ces résultats confirme que l'axe facile des grains est principalement dirigé dans un plan perpendiculaire à c .

Par ailleurs, nous pouvons estimer l'énergie d'anisotropie E_a d'un grain à partir de la largeur de la distribution des champs dipolaires $\sqrt{\Delta h_{\text{dip}}^2} \sim \sqrt{\left\langle \frac{\mu^2}{r^6} \right\rangle}$ et de la taille moyenne N des grains. Pour $x = 0,02$, $N \sim 1600$; nous obtenons $\Delta h_{\text{dip}} \sim 130$ G et $E_a = \mu \Delta h_{\text{dip}} N = 2 \cdot 10^{-15}$ erg,

en bon accord avec la valeur $\sim 20 k_B T_B \sim 2 \cdot 10^{-15}$ erg tirée de la théorie de Néel.

- Anisotropie du couplage pseudodipolaire

Lorsque la concentration en V augmente, les interactions d'échange direct entre premiers voisins entrent en compétition avec les interactions RKKY. On ne peut alors négliger l'anisotropie pseudodipolaire de l'échange direct.

Le couplage pseudodipolaire ⁽¹⁹³⁾ intervient lorsque l'on introduit le couplage spin - orbite dans l'hamiltonien de Heisenberg de l'échange direct. L'énergie de ce couplage est de la forme :

$$\sum_{\text{paires}} J_{\text{éch}} \cdot \frac{\lambda_{\text{SO}}}{\Delta E} \left[\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - 3 \frac{(\vec{S}_i \cdot \vec{r}_{ij})(\vec{S}_j \cdot \vec{r}_{ij})}{r^2} \right]$$

λ_{SO} est la constante de couplage spin - orbite et ΔE est la séparation en énergie entre l'état fondamental et le premier état orbital excité.

Les interactions pseudodipolaires pourraient se manifester aux fortes concentrations pour lesquelles l'ATR saturée croît proportionnellement au caré de la concentration. Le couplage entre deux impuretés est ferromagnétique ; ceci pourrait expliquer l'augmentation de χ_{rev} ($T = 0$) avec x.

4. CONCLUSION

Nous avons établi que $(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_3$ présentait un comportement de verres de spin aux basses températures analogue aux verres de spin habituels. Le système que nous avons étudié s'en différencie par les aspects suivants:

- Dans les verres de spin habituels, les électrons de conduction responsable du couplage RKKY sont de type s ; dans le cas présent, il s'agit d'électrons 3d apportés par l'impureté de Vanadium.

- Dans $(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_3$, les électrons 3d sont responsables à la fois des propriétés électriques et magnétiques mais ils sont engagés dans des états orbitaux différents.

- $(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_3$ est un oxyde ; Ti_2O_3 et V_2O_3 sont miscibles en toutes proportions.

- La structure cristalline corindon conduit à une anisotropie remarquable de la susceptibilité initiale et des aimantations rémanentes.

- Le moment magnétique sur le Vanadium est inhabituel. Dans $(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_3$, l'état lié virtuel du V serait plus étroit que dans les métaux normaux où une impureté de Vanadium ne présente généralement pas de propriétés magnétiques.

- La détermination de la contribution électronique à la chaleur spécifique est délicate à déterminer dans $(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_3$ car la matrice Ti_2O_3 est isolante.

Nous avons pu rendre compte, au-moins qualitativement, des effets observés au moyen de la théorie de Néel des grains fins antiferromagnétiques.

Les couplages magnétiques sont essentiellement dus aux interactions RKKY pour $x \gtrsim 1\%$ V (état métallique), sont d'origine dipolaire pour $x < 1\%$ V (état semiconducteur).

Les propriétés de verres de spin sont très anisotropes. Nous avons montré que l'anisotropie était surtout d'origine dipolaire.

Dans l'état semiconducteur, il existe de forts couplages magnétiques comme en témoigne l'absence de saturation des courbes d'aimantation ; nous avons suggéré que ces couplages pouvaient être reliés à l'existence d'une conduction par "sauts à portée variable".

Il eût été intéressant d'étudier, dans le régime verres de spin, la Résonance Paramagnétique Electronique. Malheureusement, nous avons vu au chapitre V que l'on n'observait aucun signal de RPE dans Ti_2O_3 dopé au Vanadium.

CHAPITRE VIII

LES MECANISMES DE LA TRANSITION

A 450 K DANS $(Ti_{1-x}V_x)_2O_3$

Nous revenons dans ce chapitre sur les problèmes suivants :

- a) Les origines de la transition à 450 K dans Ti_2O_3 pur
- b) La disparition de la transition à 450 K et l'absence de déplacement de celle-ci par dopage au Vanadium
- c) Le caractère continu de la transition semiconducteur - métal induite par le dopage au Vanadium.

1. ORIGINES DE LA TRANSITION A 450 K DANS Ti_2O_3 PUR

1.1. Aspects structuraux de la transition

Nous avons vu au chapitre II que la transition de conductivité vers 450 K était associée à une augmentation du rapport c_H/a_H des paramètres de réseau, ce qui a pour effet de diminuer progressivement la largeur de la bande interdite E_g entre la bande de valence a_{1g} et la bande de conduction e_g . L'excitation thermique d'un électron depuis la bande a_{1g} vers la bande e_g entraîne la rupture d'une liaison covalente Ti - Ti de type σ le long de c_H au profit des liaisons Ti - Ti dans le plan perpendiculaire à c_H . La diminution concomitante de la densité électronique le long de la paire Ti - Ti parallèle à c_H entraîne un accroissement de la répulsion coulombienne entre les cations et est responsable de l'augmentation observée des distances Ti - Ti le long de c_H . De la même manière, l'augmentation de densité électronique dans le plan perpendiculaire à c_H explique la contraction observée des distances Ti - Ti dans ce plan. Cet effet est assez peu marqué en ce qui concerne le paramètre a_H , car il est contrecarré par la dilatation thermique habituelle.

La diminution de a_H entraîne une augmentation de la largeur de la bande e_g et favorise la diminution de la largeur de bande interdite. En

revanche, l'augmentation de c_H semble produire un effet inverse et, de plus, le volume de la maille élémentaire augmente à la transition. En fait, il faut tenir compte de la covalence avec les atomes d'oxygène. La covalence $2p - 3d$, nous l'avons vu au chapitre II, gouverne la largeur de la bande a_{1g} . Mais les différentes distances Ti - O évoluent de manières différentes (Cf. chapitre II), aussi ne peut-on prévoir avec certitude le rôle joué par la covalence.

1.2. Relation avec les semiconducteurs classiques

Si nous admettons pour simplifier que Ti_2O_3 est un semiconducteur intrinsèque non dégénéré aux températures supérieures à 300 K, nous pouvons lui appliquer la relation classique ci-dessous, qui donne la position du niveau de Fermi en fonction de la température ⁽¹⁹⁴⁾ :

$$E_F = \frac{E_C + E_V}{2} + \frac{3}{4} k_B T \text{ Log } \frac{m_V}{m_C}.$$

Dans cette relation, E_C et E_V désignent respectivement l'énergie du bas de la bande de conduction et l'énergie du sommet de la bande de valence. m_C et m_V désignent les masses effectives respectives des porteurs dans chacune de ces bandes. Puisque la conduction s'effectue par trous dans la bande de valence ⁽²⁷⁾, on a : $m_V < m_C$; aussi E_F se rapprochera de la bande de valence a_{1g} par chauffage. D'après les calculs de structure de bande de Ashkenazi et al. ⁽⁸⁵⁾ $m_C \sim 7 m_V$; le déplacement de E_F sera alors de quelques centièmes d'électron-volt vers 450 K, ce qui favorisera l'excitation des porteurs.

1.3. Analyse des mécanismes moteurs de la transition

Dans ce paragraphe, nous examinons les différentes origines possibles de la transition et étudions plus en détail les conséquences du

modèle de Mott de polarons.

L'examen des propriétés de transport montre que la conduction est principalement due aux trous de la bande a_{1g} . En faisant observer que Ti_2O_3 est un oxyde à forte constante diélectrique ($\epsilon \sim 40$) ⁽⁸⁰⁾ et à faible mobilité ($\sim 5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) ⁽⁵³⁾, Mott suggère que les électrons sont "lourds" et sont susceptibles de former des polarons (m^* serait, selon Mott, de l'ordre de 30 m). Ce gaz de polarons posséderait une faible température de dégénérescence (peut-être $\sim 800 \text{ K}$) d'autant plus faible que m^* est grand et formerait à haute température ($T > 450 \text{ K}$) un gaz non dégénéré.

Pour que le concept de polarons soit applicable, il faut que le nombre d'électrons soit nettement inférieur au nombre de sites disponibles (Cf. chapitre I). Dans Ti_2O_3 , Mott suggère de prendre

$$c = \frac{n}{N} = \frac{\text{nombre d'électrons}}{\text{nombre de sites}} \sim 0,1.$$

Etudions maintenant les conséquences sur quelques grandeurs physiques de ce modèle.

a) Résistivité et énergie d'activation

Dans le modèle de Mott, E_g serait assez grand ($\sim 1 \text{ eV}$), mais le gain d'énergie dû à la formation des polarons fournit une largeur de bande interdite effective : $\Delta E = E_g - 2 W_p$ où W_p est l'énergie de liaison d'un polaron. E_g peut diminuer par chauffage, comme nous l'avons vu précédemment, mais il n'est pas nécessaire qu'il s'annule vers 450 K. ΔE peut devenir très faible dès que $E_g \sim 2 W_p$.

Si E_g n'est pas nul à 450 K, le nombre de polarons augmente avec la température. Lorsque la concentration en polarons est supérieure à $\sim 0,1$, le modèle cesse d'être applicable et le gaz d'électrons redevient

dégénéré. L'état métallique sera obtenu lorsque les bandes a_{1g} et e_g se recouvriront. D'après l'examen des courbes de résistivité, ceci aurait lieu vers $T \gtrsim 600$ K.

Si les polarons existent, leur rayon r_p est donné par :

$$r_p = \frac{2 K_p \hbar \pi^2}{m^* e^2} \quad (195).$$

$K_p = \left(\frac{1}{K_\infty} - \frac{1}{K}\right)^{-1}$. Avec $m^* \sim 30 m$ (selon Mott) et avec les valeurs $K_\infty = 31,2$ et $K = 45,8$ d'après les mesures optiques de Lucovsky ⁽⁸⁰⁾, nous obtenons $K_p \sim 100$ et $r_p \sim 30 \text{ \AA}$. On voit que les polarons ne sont pas particulièrement petits. Nous notons que les constantes diélectriques K_∞ et K ne sont pas très différentes, aussi l'application du modèle de polarons est-elle assez incertaine.

b) Chaleur spécifique et entropie

Nous pouvons évaluer la chaleur spécifique C_p des électrons et des trous considérés comme libres. Nous avons, pour cela, appliqué la statistique de Fermi-Dirac à un système à deux niveaux non dégénérés et distants de E_g ; E_g est supposé indépendant de la température. Le calcul conduit à une sorte d'anomalie Schottky très étalée et centrée autour de 450 K à condition de choisir $E_g = 0,2$ eV. Le maximum de C_p obtenu par ce calcul est ~ 3 cal/mole, ce qui est pratiquement négligeable devant la valeur expérimentale C_p ($T = 450$ K) ~ 39 cal/mole. Ce calcul simple indique que la contribution des porteurs à l'entropie est certainement très faible. La valeur à saturation de la chaleur spécifique est ~ 35 cal/mole ; la limite classique n'est que de 30 cal/mole. L'excès de chaleur spécifique par rapport à la valeur classique peut provenir d'effets anharmoniques, des couplages électrons - phonons ou de la contribution des porteurs. Ce calcul montre que l'hypothèse $E_g = \text{constante}$ n'est pas correcte. Barros et al.

(Cf. chapitre II) ont calculé, dans un modèle à deux bandes, la chaleur spécifique et ont supposé que E_g variait avec la température. Dans ces conditions, l'accord avec l'expérience est assez bon, mais ces auteurs sont conduits à prendre $E_g = 0$ à 400 K et $E_g = -1\text{eV}$ à 500 K (à $T < 400$ K, ils prennent $E_g \sim 0,2\text{ eV}$). Par des mesures optiques ⁽⁸¹⁾, Lucovsky est conduit à admettre que $E_g \sim 0,18\text{ eV}$ à 300 K et $E_g = 0$ à 460 K.

D'un autre côté, Zeiger et al. ont calculé l'anomalie de chaleur spécifique dans un modèle de Hubbard à deux bandes (Cf. chapitre II). L'accord avec l'expérience n'est pas très bon (en particulier pour la susceptibilité) mais ces auteurs montrent que les résultats du calcul sont très sensibles aux corrélations électrons - électrons. Selon eux, la transition serait gouvernée par les corrélations.

Honig, par ailleurs, remarque les fréquences Raman des phonons diminuent à la transition et suggère que l'anomalie de C_p vient des phonons.

Dans le modèle de polarons, l'entropie du gaz non dégénéré d'électrons lourds se calcule en assimilant celle-ci à une entropie de configuration :

$$S = k_B \text{Log} \frac{N!}{(Nc)! N(1-c)!}$$

En effectuant l'approximation de Stirling, nous obtenons :

$$S = -Nk_B [c \text{Log} c + (1-c) \text{Log} (1-c)]$$

Numériquement, avec $c = 0,1$ et $N = 2 N_A$ (N_A étant le nombre d'Avogadro), nous obtenons $S_{\text{mol}} = 5,3\text{ Joule/mole}$. Expérimentalement,

$$S = \frac{\Delta H}{T} = \frac{380 \times 4,18}{450} = 3,5\text{ Joule/mole}.$$

Avec $c = 0,07$, nous aurions $S = 4,2$ Joule/mole. On voit que le modèle de polarons surestime notablement la contribution des polarons à la chaleur spécifique.

Nous voyons qu'il est très difficile de déterminer quelle est la contribution majeure à la chaleur spécifique. Aucun modèle n'est satisfaisant. Néanmoins, nous devons supposer que les électrons sont lourds, si l'on veut expliquer l'entropie de la transition.

c) Pouvoir thermoélectrique (PTE)

Dans le modèle de Mott, la contribution des polarons au pouvoir thermoélectrique se calcule par la formule de Heikes :

$$\alpha \sim \frac{k_B}{e} \text{Log} \left(\frac{1-c}{c} \right).$$

Avec $c = 0,1$, nous obtenons $\alpha \sim -198 \mu\text{V/K}$. A 300 K, le PTE est de $+200 \mu\text{V/K}$ et diminue notablement vers 450 K, température à laquelle $\alpha \sim 20 \mu\text{V/K}$ (Cf. chapitre II). Cette forte diminution pourrait provenir de la contribution négative calculée ci-dessus, du gaz d'électrons non dégénéré.

d) Susceptibilité magnétique

L'augmentation de susceptibilité à $T \gtrsim 450$ K peut avoir plusieurs origines :

- contribution due au paramagnétisme de Van Vleck
- contribution de Pauli des trous de la bande a_{1g}
- contribution des polarons dans la bande e_g .

Les deux premières contributions ont été étudiées au chapitre VI. Nous nous intéressons ici à la contribution des polarons.

Si, à $T \gtrsim 450$ K, les polarons forment un gaz complètement non dégénéré, leur susceptibilité est de la forme : $\chi_{\text{mol}} = \frac{2 N_A c \mu_B^2}{k_B T}$.

Nous supposons dans cette relation que les polarons ont un spin 1/2. A 450 K, avec $c = 0,1$, nous obtiendrions $\chi_{\text{mol}} = 1,9 \cdot 10^{-4}$ uem/mole. Expérimentalement, $\chi_{\perp c}$ ($T = 450$ K) = $1,5 \cdot 10^{-4}$ uem/mole. Nous avons attribué, aux chapitres V et VI, $\chi_{\perp c}$ au paramagnétisme de Van Vleck. Dès lors, la contribution éventuelle des polarons à χ est trop forte pour être compatible avec l'existence d'une susceptibilité de Van Vleck χ_{VV} . On peut alors penser que la concentration en polarons est, vers 450 K, inférieure à 0,1 et qu'elle croît avec T pour atteindre $\sim 0,1$ seulement à plus haute température.

Si nous supposons par exemple $c \sim 0,01$ à 450 K (de sorte que χ_{mol} due aux polarons soit négligeable devant χ_{VV}) et $c \sim 0,1$ à ~ 580 K, le nombre de porteurs doit varier d'un ordre de grandeur entre 450 et 580 K.

Nous avons essayé d'estimer, dans cette hypothèse, la largeur de la bande interdite E_g à partir de la variation thermique du nombre de polarons $n(T) = 2 N_A c(T) = \frac{k_B}{\mu_B^2} T \Delta \chi(T)$ [1] tiré de nos mesures de susceptibilité sur poudres. Dans la relation [1], $\Delta \chi(T) = \chi(T) - \chi(T < 450)$. $\Delta \chi(T)$ représente l'augmentation de susceptibilité par rapport à celle mesurée à $T < 450$ K. Dans ce modèle, nous attribuons $\Delta \chi(T)$ aux polarons uniquement, et ne tenons pas compte de la susceptibilité de Pauli des trous a_{1g} et de la susceptibilité de Van Vleck.

La figure 92 représente la variation thermique du produit $\Delta \chi \cdot T$ pour Ti_2O_3 pulvérulent. L'encart représente la variation thermique de la susceptibilité de Ti_2O_3 en poudre. Nous constatons que $\Delta \chi \cdot T$ est approximativement linéaire en T .

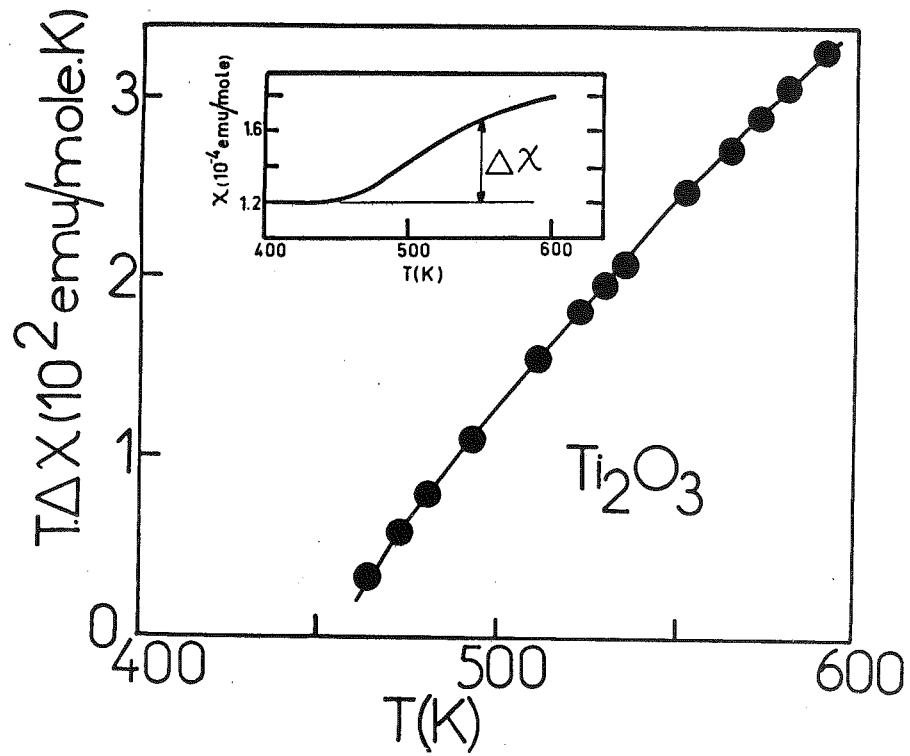


Fig. 92 : Variation de $\Delta X \cdot T$ en fonction de T .

Dans un semiconducteur intrinsèque $n(T)$ est donné par $n(T) = N_C \exp(-E_g/2k_B T)$ [2]. Cette relation peut s'appliquer si $n(T) < N_C$ et si le niveau de Fermi est au milieu de la bande interdite (194). On démontre (194) que N_C est donné par : $N_C = 4,83 \cdot 10^{15} \left(\frac{m_C}{m}\right)^{3/2} T^{3/2} / \text{cm}^3$. m_C est la masse des porteurs dans la bande de conduction. Mott suggère que $m_C \sim 30 m$. En reportant dans [2] les valeurs de $n(T)$ tirées de [1], nous en déduisons E_g pour chaque température. Dans le tableau X, nous avons rassemblé quelques valeurs de T , $n(T)$, N_C , E_g , $c(T)$.

T (K)	N_c /mole	n (T)/mole	E_g (eV)	c (T)
465	$2,5 \cdot 10^{23}$	$1,2 \cdot 10^{22}$	0,24	0,01
530	$3,09 \cdot 10^{23}$	$0,78 \cdot 10^{23}$	0,12	0,065
580	$3,5 \cdot 10^{23}$	$1,2 \cdot 10^{23}$	0,10	0,1

Tableau X : Variation de E_g , c, n, N_c avec T.

Nous constatons que E_g décroît avec la température. C'est bien ce que l'on attendait dans la région de transition semiconducteur - métal. Compte-tenu des nombreuses hypothèses effectuées dans ce calcul simple, les valeurs de E_g ne sont données qu'à titre indicatif. Il est seulement important de retenir que E_g décroît avec T. En fait, dans ce calcul, E_g n'est pas la largeur de bande interdite mais une largeur effective réduite par l'énergie de liaison des polarons (voir chapitre II).

La variation de E_g avec T que nous obtenons n'est pas en accord avec celle indiquée par Lucovsky et tirée de l'étude du spectre de réflectivité. Nous montrons seulement que E_g décroît avec T.

Le calcul que nous venons d'effectuer suppose que c dépend de T. Dans le calcul de l'entropie ΔS de la transition, nous avons pris $c \approx 0,1$, quelle que soit la température. Les valeurs calculées de ΔS étaient quelque peu supérieures aux valeurs expérimentales. Ceci suggère que c est inférieure à 0,1 vers 450 K. Le calcul de ΔS (effectué au §b) représente donc une limite supérieure à ΔS . Le fait que l'entropie augmente rapidement avec c (comme le montre l'examen de la formule du § b) permet d'expliquer le fait que l'anomalie de chaleur spécifique soit déjà très prononcée à 473 K alors que la susceptibilité a encore peu varié.

Aux températures élevées, si E_g tend à s'annuler, χ devrait décroître avec la température dans le modèle de polarons. Expérimentalement, χ continue de croître. A 1100 K, χ est encore une fonction croissante de T ⁽⁶⁸⁾. Ceci peut être dû au fait que χ_{VV} augmente en raison de la diminution de E_g et peut aussi provenir de la susceptibilité de Pauli des trous.

En résumé, le modèle de polarons ne semble pouvoir expliquer que très partiellement l'anomalie de C_p , du PTE et de χ . Nous avons montré qu'il existe d'autres contributions aux anomalies observées. Le spectre de phonons de Ti_2O_3 est mal connu et des expériences complémentaires de diffusion inélastique des neutrons par exemple paraissent nécessaires.

2. DISPARITION DE LA TRANSITION A ~ 450 K PAR DOPAGE AU V

Les résultats de mesures de résistivité à haute température ont montré que l'amplitude de la transition diminuait par incorporation de Vanadium dans Ti_2O_3 . Vers $x \sim 0,10$, la transition est supprimée (l'énergie d'activation de la conductivité est nulle à $T > 300$ K) et la phase métallique est complètement stabilisée. Le dopage au V n'a pas d'effet sur la température de transition. Nous avons vu au chapitre II que le rapport c/a augmentait avec x et que le volume de la maille élémentaire diminuait. L'augmentation de c/a a pour effet de diminuer la bande interdite E_g . On devrait alors s'attendre à une diminution de la température de transition avec x , ce qui n'est pas le cas. Le modèle de polarons nous incite à penser que l'énergie W_p de liaison des polarons pourrait diminuer avec x . En effet, le dopage au V introduit des porteurs supplémentaires, ce qui doit avoir pour effet de modifier la constante diélectrique et par là, W_p (Cf. chapitre I). Si W_p diminue avec x , on devrait observer un déplacement de la température de transition.

Mott (196) suggère que la température de dégénérescence T_F du gaz de polarons est de l'ordre de 800 K. La température de transition est alors $\sim T_F/2$; c'est la température vers laquelle on peut admettre que le gaz de polarons devient peu à peu non dégénéré. Si nous supposons que T_F ne dépend pas de x , on peut concevoir que la température de transition demeure inchangée par dopage au V. Mais la raison pour laquelle T_F serait indépendant de x n'est pas claire.

3. TRANSITION SEMICONDUCTEUR - METAL INDUITE PAR LE DOPAGE AU V

Nos mesures de résistivité à basse température ont montré que la résistivité de Ti_2O_3 diminuait rapidement aux faibles concentrations en V ($x \lesssim 0,5 \% V$) puis d'une manière progressive aux concentrations supérieures. Ce comportement est assez voisin de celui observé dans Si - P (197).

L'énergie d'activation E_a que nous avons mesurée entre ~ 100 K et ~ 300 K diminue progressivement pour s'annuler vers $\sim 1,1 \% V$. Au chapitre VI, nous avons proposé un modèle de bandes d'impuretés rendant compte de ces faits.

Mott a souligné que ce résultat paraissait en désaccord avec la théorie de Brinkman-Rice (198) des paires électrons - trous dans un semiconducteur, laquelle prévoit une disparition abrupte de l'énergie d'activation.

Brinkman et Rice considèrent un gaz d'électrons et de trous en égale concentration n . L'énergie du gaz est, dans le cas de bandes paraboliques $E = \frac{2\hbar^2}{m^*} n^{2/3} - A \cdot \left(\frac{e^2}{K n^{-1/3}} \right)$.

Le premier terme représente l'énergie cinétique et le second est l'énergie potentielle. E est minimum pour :

$$4 a_H n^{1/3} = A \text{ avec } a_H = \frac{K \hbar^2}{m^* e^2} ; E_{\min} = B \frac{m^* e^4}{2 \hbar^2 K^2} .$$

Lorsque $E_{\text{gap}} \equiv E_{\min}$, une discontinuité de n apparaît. n passe de zéro à $\left(\frac{A}{4 a_H}\right)^3$.

Mais, dans un système contenant une bande d'impuretés où la concentration d'électrons et de trous avant la transition est n_0 , Mott montre qu'il faut remplacer le second terme dans l'expression E par :

$$A \frac{e^2}{K} \left[(n + n_0)^{1/3} - n_0^{1/3} \right] .$$

Aussi, selon les valeurs de n_0 , il peut se faire que E n'ait pas de minimum. Ceci arrive lorsque le nombre de porteurs provenant de la bande d'impuretés est voisin du nombre de porteurs prévu si la transition avait lieu. Dès lors, l'énergie d'activation ne présente pas de discontinuité. Nos résultats ne sont donc pas incompatibles avec le modèle de Brinkman-Rice ainsi modifié.

4. CONCLUSION

Nous avons analysé dans ce chapitre les modèles de transition semiconducteur - métal à 450 K et étudié plus particulièrement les conséquences du modèle de polarons de Mott. Ce modèle n'explique qu'imparfaitement les phénomènes observés. Il ressort de notre discussion qu'il est très difficile de séparer les différentes contributions à la transition.

L'absence de déplacement de la température de transition avec x peut se concevoir si l'on admet que la température de dégénérescence

des polarons, s'ils existent, ne dépend pas de x .

Le caractère continu de l'apparition de l'état métallique par dopage s'explique à la lumière des théories de Brinkman-Rice des paires électrons - trous dans les semiconducteurs.

CHAPITRE IX

PASSAGE DU REGIME DE VERRES DE SPIN

AU REGIME ANTIFERROMAGNETIQUE METALLIQUE ($0,075 \lesssim x \lesssim 0,90$)

1. INTRODUCTION

Hormis une étude cristallographique à température ambiante de la solution solide $(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_3$ ($0 < x < 1$) ⁽⁹⁶⁾, quelques mesures de susceptibilité sur poudres entre 77 K et 300 K ⁽¹⁹⁹⁾ et une mesure de résistivité de TiVO_3 ⁽²⁰⁰⁾, aucune étude systématique des propriétés physiques de $(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_3$ aux fortes concentrations de Vanadium n'avait été entreprise jusqu'ici.

Nous exposons dans ce chapitre les résultats de nos mesures de susceptibilités, aimantations rémanentes, aimantations en champs intenses, résistivité, paramètres de réseau à basse température, effectués sur nos cristaux et les résultats de diffraction neutronique effectués sur poudres. Nos résultats nous permettent de construire un diagramme de phases magnétiques (T—x) dont nous discutons les origines possibles. Nous montrons qu'il apparaît successivement pour des concentrations croissantes en Vanadium : une phase métallique "mictomagnétique", puis une phase métallique antiferromagnétique et enfin une phase antiferromagnétique isolante.

2. MESURES DE SUSCEPTIBILITE, AIMANTATIONS REMANENTES, AIMANTATIONS EN CHAMPS INTENSES

L'ensemble des mesures magnétiques, pour les champs inférieurs à 10 KG, a été effectué sur le magnétomètre à échantillon vibrant du laboratoire entre 2 K et 300 K ou 4,2 K et 300 K selon les échantillons. Les mesures d'aimantation en champs intenses ont été effectuées au S.N.C.I. en collaboration avec G. Chouteau.

La technique de mesure de la susceptibilité réversible χ_{rev} est celle décrite au chapitre VII, mais pour des raisons de sensibilité,

le champ maximum de mesure est ~ 250 G au lieu de 160 G.

2.1. Concentrations $x < 0,40$

Les courbes $\chi_{\text{rev}}(T)$ présentent un maximum d'autant moins marqué que la concentration en V est plus élevée. Ceci traduit une diminution concomitante de $\chi_{\text{irr}}(T)$ avec x , comme nous l'avons vu au chapitre VII.

La température T_B à laquelle apparaît ce maximum augmente de manière approximativement linéaire avec x . χ_{rev} diminue avec x dès que $x \gtrsim 15\%$ V de sorte que $\chi_{\text{rev}}(T = 0)$ décroît également (figures 93 et 94). L'anisotropie de $\chi_{\text{rev}}(T)$ est beaucoup moins prononcée que dans le régime de verres de spin ($x < 0,075$) ($\chi_{\perp} > \chi_{\parallel}$).

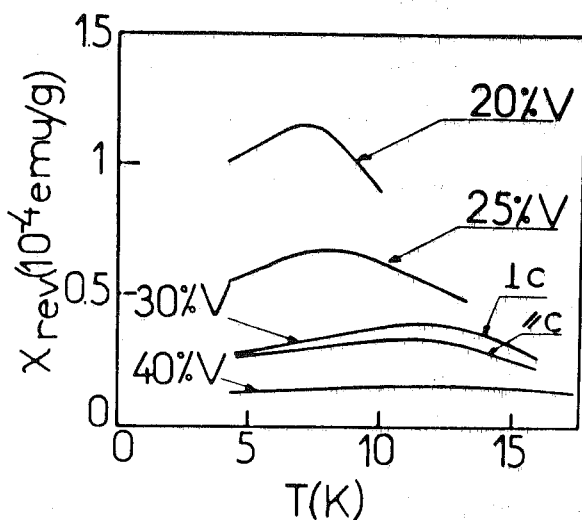


Fig. 93 : Susceptibilité réversible en fonction de la température.

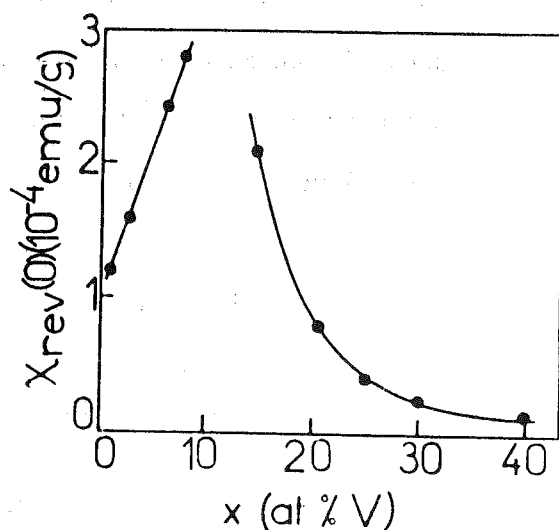


Fig. 94 : Susceptibilité réversible extrapolée à $T = 0$ K en fonction de x .

a) $T < T_B$

Il existe, au-dessous de T_B , une aimantation thermorémanente et rémanente isotherme (Fig. 95). Les champs h_{sat} nécessaires pour saturer l'ATR augmentent avec x , $h_{sat} \sim 7,5$ KG pour $x = 0,25$.

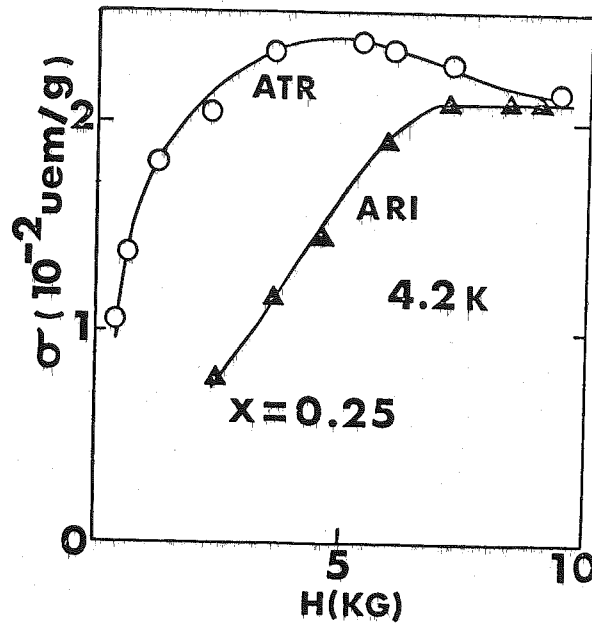


Fig. 95 : ATR et ARI pour $x = 0,25$.

Pour $x \sim 0,40$, 10 KG ne suffisent pas à saturer l'ATR même à $T = 2$ K. De même, les champs inverses h_{inv} nécessaires pour détruire l'ATR saturée augmentent avec x (tableau XI).

x	ATR saturée (uem/g) T = 0K	h_{inv} (KG) T = 4,2 K
0,15		1,36
0,25	0,22	3,3
0,30	0,17	7,5
0,40	0,08	>10

Tableau XI : ATR saturée extrapolée à T = 0K et champs inverses à 4,2 K.

Après avoir extrapolé à T = 0K les courbes de variation thermique de l'ATR saturée (Figure 96), nous avons représenté sur la figure 97 la variation de l'ATR saturée σ_{Sat} extrapolée à T = 0K, en fonction de x.

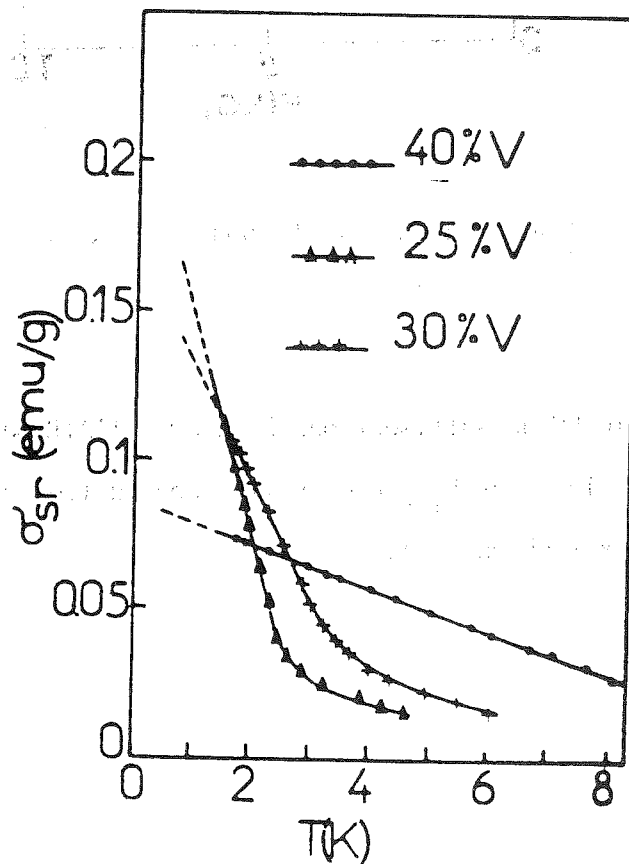


Fig. 96 : Variation thermique de l'ATR saturée σ_{sr} .

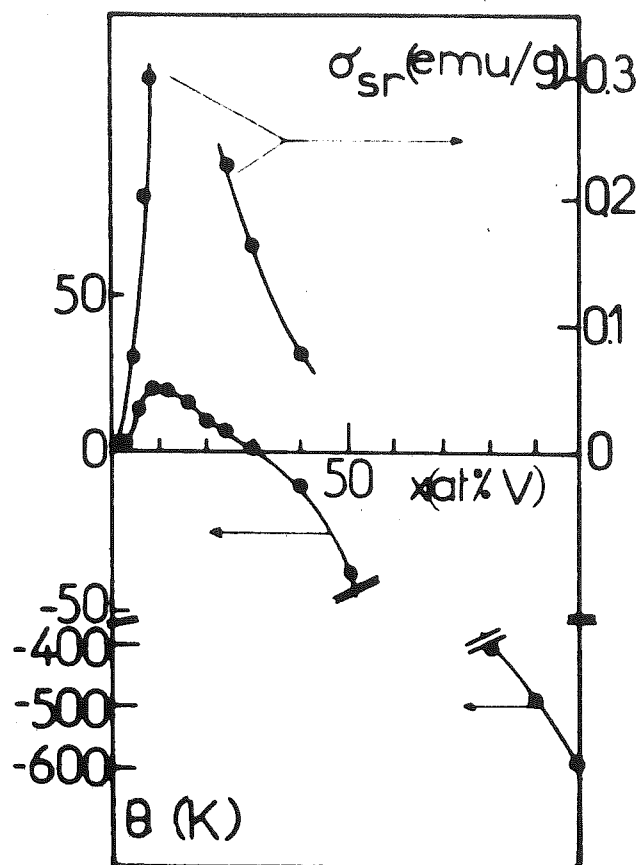


Fig. 97 : ATR saturée extrapolée à $T = 0\text{ K}$ (σ_{sr}) et variation de θ en fonction de x .

Nous observons que $\sigma_{\text{Sat}}(x)$ passe par un maximum. $\sigma_{\text{Sat}}(x)$ croît tout d'abord avec x (Cf. chapitre VII), puis pour $x \gtrsim 0,10$, elle diminue notablement.

L'ATR saturée dépend notablement du temps. Ainsi, par exemple, à 4,2 K, pour $x = 0,30$, elle diminue de $\sim 10\%$ de sa valeur initiale au cours des dix minutes suivant la suppression du champ de refroidissement, puis elle diminue plus lentement ensuite. Nous n'avons pas étudié de manière systématique de tels effets bien connus dans les verres de spin (144).

b) $T > T_B$

A $T > T_B$, l'aimantation est proportionnelle au champ ($h < 10$ KG). Les courbes de variation thermique de la susceptibilité mesurée dans 10 KG sont représentées sur la figure 98 pour diverses valeurs de x .

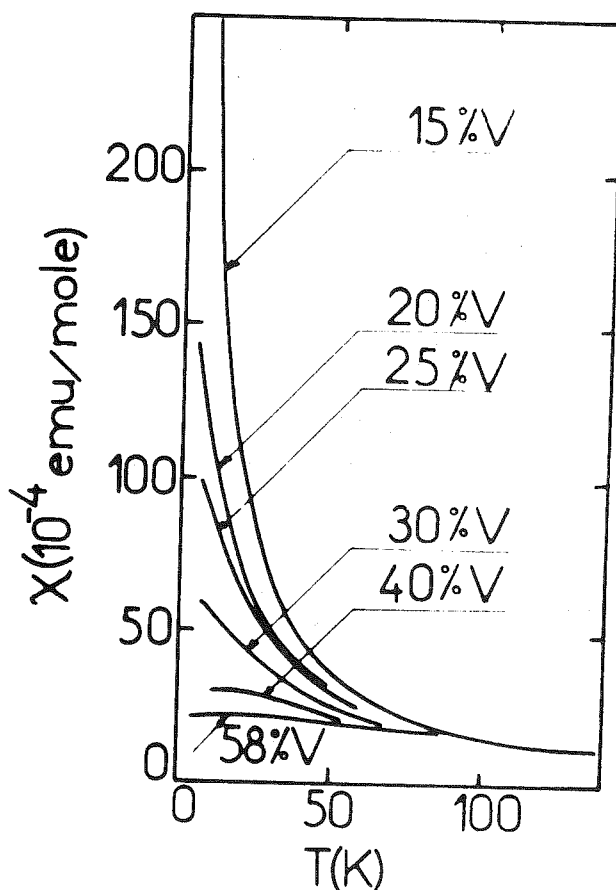


Fig. 98 : Susceptibilité en fonction de la température pour $x > 0,15$.

Ces courbes sont tracées à température croissante depuis 4,2 K, le refroidissement ayant eu lieu en présence d'un champ de 10 KG. Sur la figure 99, nous avons comparé pour $x = 0,3$ choisi comme exemple, les susceptibilités

$\chi_{//}$ et $\chi_{\perp}$ obtenues après refroidissement en champ nul et après refroidissement dans 10 KG. Il n'y a pas de maximum de susceptibilité lorsque l'échantillon a été refroidi sous champ.

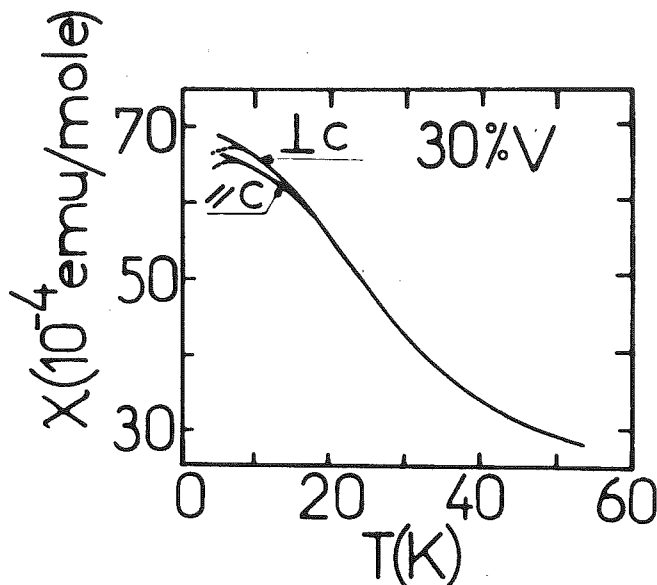


Fig. 99 : χ en fonction de T ($x = 0,30$). En pointillés : refroidissement en l'absence de champ.

Aux températures supérieures à T_B , l'anisotropie de χ est à peine discernable et la variation thermique de χ est bien décrite par une loi de la forme :

$$\chi(T, x) = \chi_0(x) + \frac{C(x)}{T - \theta(x)}.$$

Le processus de détermination de $\chi_0(x)$ est le même que celui décrit au chapitre VI. En traçant $\frac{1}{\chi - \chi_0}$ en fonction de T , nous déduisons les températures de Curie extrapolées $\theta(x)$ représentées sur la figure 97 en fonction de x . Nous avons vu au chapitre VI que θ était tout d'abord une fonction croissante de x . La figure 97 indique que θ passe par un maximum $\theta_{\max} \sim 20$ K pour $x = 0,10$; θ décroît ensuite pour s'annuler vers $x = 0,30$ et enfin devenir négatif.

L'ensemble de ces résultats traduit un comportement à caractère "micromagnétique" caractéristique d'alliages inhomogènes où coexistent des régions plus ou moins concentrées en impuretés. Aux faibles concentrations, les valeurs de $\theta(x)$ reflètent des interactions prédominantes ferromagnétiques ($\theta > 0$) et aux concentrations élevées des interactions antiferromagnétiques ($\theta < 0$).

2.2. Concentrations $x > 0,40$

L'anisotropie de la susceptibilité change de sens vers $x \gtrsim 0,40$: $\chi_{//} > \chi_{\perp}$ (figure 100).

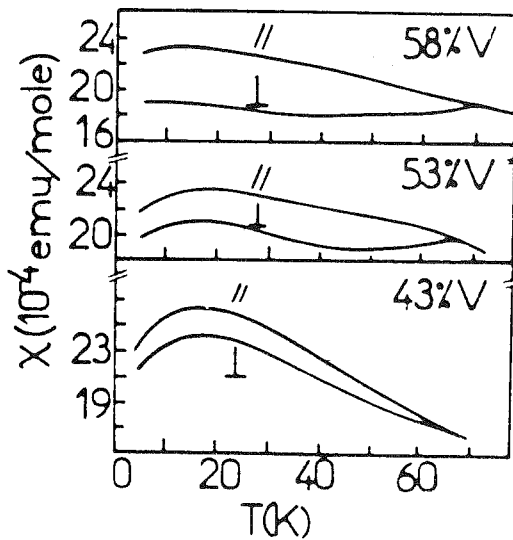


Fig. 100 a. : Variation thermique de la susceptibilité pour $0,43 < x < 0,58$.

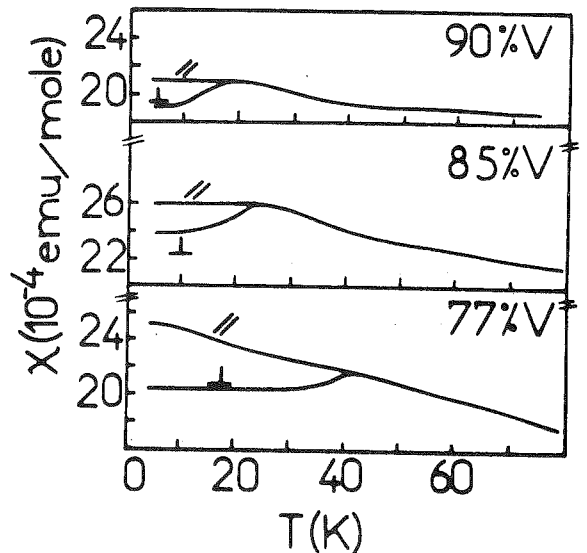


Fig. 100 b. : Variation thermique de la susceptibilité pour $0,77 < x < 0,90$.

En outre, deux anomalies de susceptibilité apparaissent : l'une à T_B , température au-dessous de laquelle apparaît une aimantation rémanente, et l'autre à une température $T'_B > T_B$ au-dessous de laquelle apparaît une anisotropie de χ . Ce comportement est caractéristique d'un antiferromagnétique ; nous identifierons donc T'_B à une température de Néel T_N .

L'évolution respective de T_B et T_N avec x est illustrée sur la figure 101. On notera que T_B diminue avec $x \gtrsim 0,40$. Pour $x \sim 0,75$, nous n'observons plus aucun effet thermorémanent à 2 K et T_B tend vers zéro pour $x \sim 0,75$.

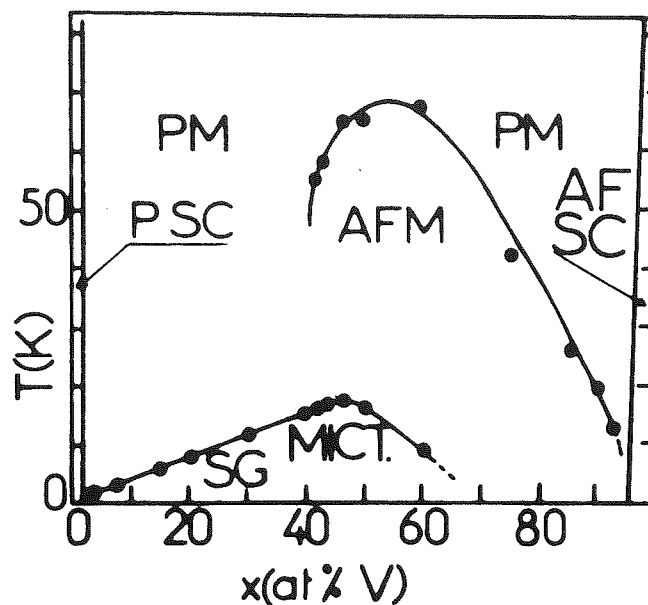


Fig. 101 : Diagramme de phases magnétiques de la solution solide $Ti_2O_3 - V_2O_3$.

SG: spin glass (verre de spin). MICT: mictomagnétique.
AFM: antiferromagnétique métallique. AF-SC: antiferro semiconducteur.
PM: paramagnétique métallique. PSC: para semiconducteur.

T_N est tout d'abord une fonction croissante de x : T_N passe par un maximum voisin de 70 K pour $x \sim 0,50$, puis diminue jusqu'à 20 K pour $x = 0,90$. Nous avons obtenu empiriquement l'expression suivante pour $T_N(x)$: $T_N(K) = 313,8 x (1-x) - 10,4$.

Au-dessous de T_B , il existe, pour $x = 0,60$, une aimantation thermorémanente qu'un champ de 10 KG ne parvient pas saturer à $T = 2$ K. Le champ inverse devient élevé ($h_{inv} \gg 10$ KG).

La susceptibilité obéit, pour $T > T_N$, à une loi de Curie-Weiss comme précédemment (Figure 102), mais θ est très fortement négatif : $\theta = -400$ K pour $x = 0,75$ et le terme χ_0 est notablement plus élevé que celui obtenu pour $x \sim 0,10$; ici, $\chi_0 \sim 7 \cdot 10^{-4}$ uem/mole. Le moment magnétique déduit de la constante de Curie est alors $1,9 \mu_B$.

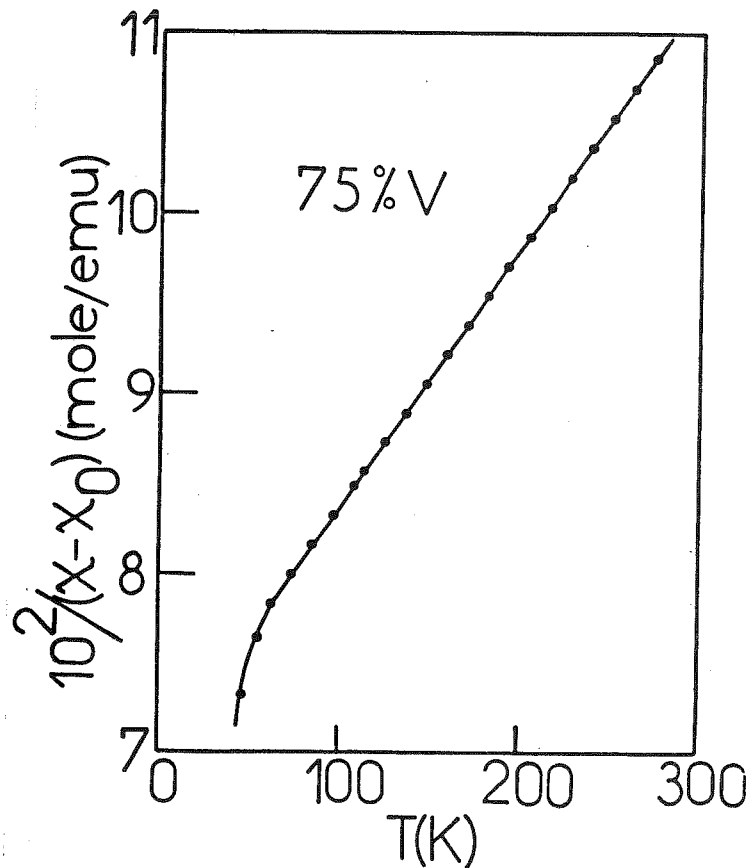


Fig. 102 : Variation thermique de $10^2/(\chi - \chi_0)$ pour $x = 0,75$.

Nous verrons, dans la discussion, qu'une analyse de ce type en termes de moments localisés n'est peut-être pas correcte.

L'apparition de l'anisotropie de χ , à $T < T_N$, est de plus en plus nette à concentration croissante. Ainsi, par exemple, pour $x = 0,75$, $\chi_{\perp}$ présente un pic et $\chi_{\parallel}$ est constant. Cette susceptibilité n'a de sens qu'en champ faible car nous avons constaté que la courbe d'aimantation $M(H)$ n'est pas linéaire. Nous avons représenté sur la figure 103 les courbes d'aimantation en fonction de T pour $H = 600$ G et $H = 10$ KG, pour $x = 0,85$ choisi comme exemple. $M_{\parallel}(H)$ n'est pas une droite ; par contre, $M_{\perp}(H)$ l'est.

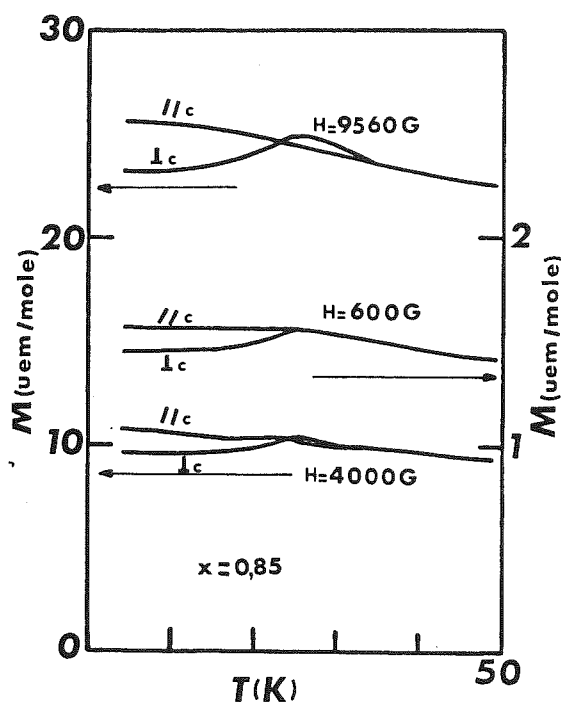


Fig. 103 : Aimantation en fonction de T pour diverses valeurs du champ de mesure ($x = 0,85$).

Puisque les moments magnétiques semblent être entraînés légèrement par le champ, il semblait intéressant d'effectuer des mesures en champ intense afin de savoir si une réorientation des moments dans un champ intense était possible. Nous avons effectué ces mesures au S.N.C.I. pour $x = 0,75$ et $x = 0,90$ à $T = 4,2$ K. Les résultats sont représentés sur les figures 104 et 105. On remarquera l'absence de saturation à 150 KG et la diminution de l'anisotropie aux champs élevés. La variation de l'aimantation M en fonction de H présente un changement de pente vers 70 KG pour $x = 0,75$.

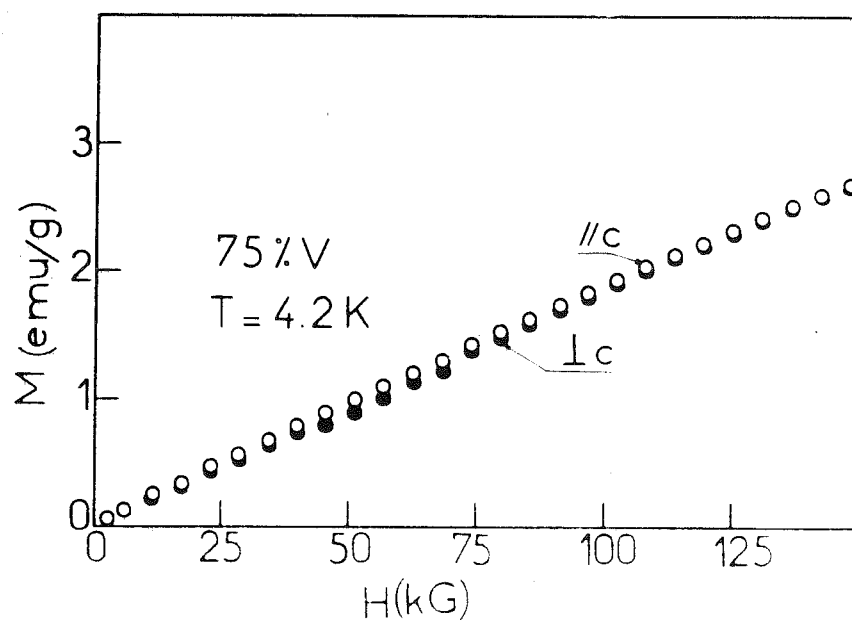


Fig. 104 : Courbes d'aimantation en champ intense ($x = 0,75$).

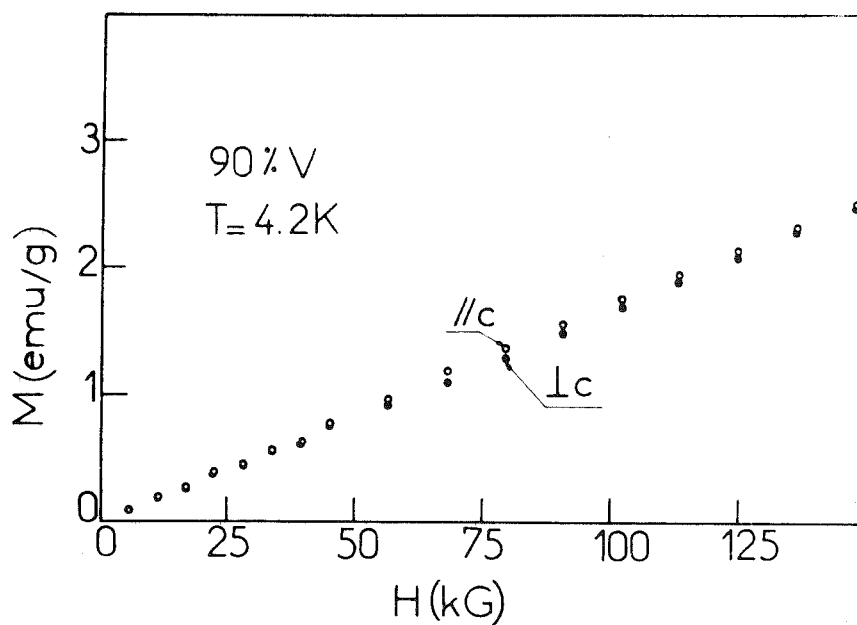


Fig. 105 : Courbes d'aimantation en champ intense ($x = 0,90$).

Cette courbe présente une allure en S. De tels effets sont moins prononcés pour $x = 0,90$. Ces résultats indiquent qu'il n'y a pas de réorientation brutale de l'aimantation aux champs élevés. L'absence de saturation suggère l'existence de fortes interactions antiferromagnétiques.

Nous ne pouvons guère comparer nos mesures en champs faibles avec celles-ci car l'anisotropie de χ constatée est minime et difficilement mesurable en champ faible dans l'appareillage du S.N.C.I..

2.3. Concentrations $x > 0,90$

Nous avons préparé quelques cristaux de composition $x = 0,93$ et $x = 0,95$. Ceux-ci présentent deux anomalies rapprochées de susceptibilité vers 20 K. Nous pensons que ceci est sans doute dû au fait qu'ils sont peu homogènes car une telle composition est très proche de celle pour laquelle nous obtenons la phase V_2O_3 dopé au Titane qui présente la transition isolant antiferromagnétique $\rightarrow$ métal paramagnétique. La transition à 150 K dans V_2O_3 pur est déplacée vers les basses températures par incorporation de Titane (118).

Nous avons, pour notre part, préparé un cristal de V_2O_3 pur et de V_2O_3 contenant 1 % de Titane et vérifié qu'ils présentaient une transition isolant - métal (Figure 106). Nous obtenons des températures de transition en accord avec celles de Mc Whan et al. (118). Sur le diagramme de phases (Figure 101), nous avons reporté les variations de la température de transition isolant - métal de V_2O_3 dopé au Titane.

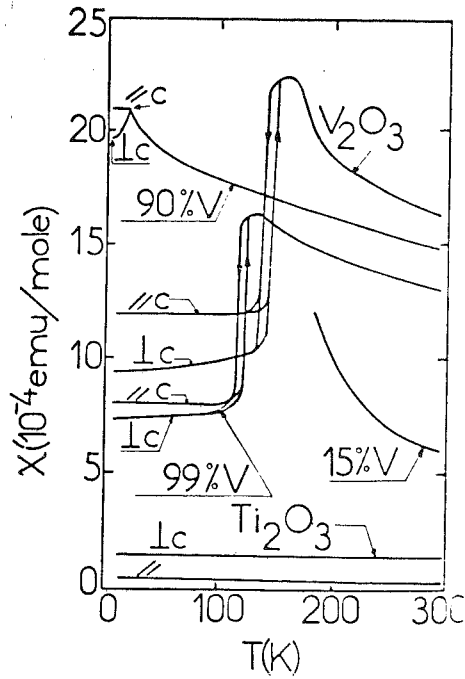


Fig. 106 : Susceptibilité en fonction de T ($x > 0,9$).

3. MESURES DE RESISTIVITE ELECTRIQUE

Nous avons mesuré la résistivité ρ entre 4,2 K et 300 K de nos cristaux. Pour $x \lesssim 0,60$, nous n'observons pas d'anomalie de résistivité à T_B ou T_N , mais lorsque seule subsiste la phase antiferromagnétique, une anomalie de ρ apparaît au voisinage de T_N (Figure 107).

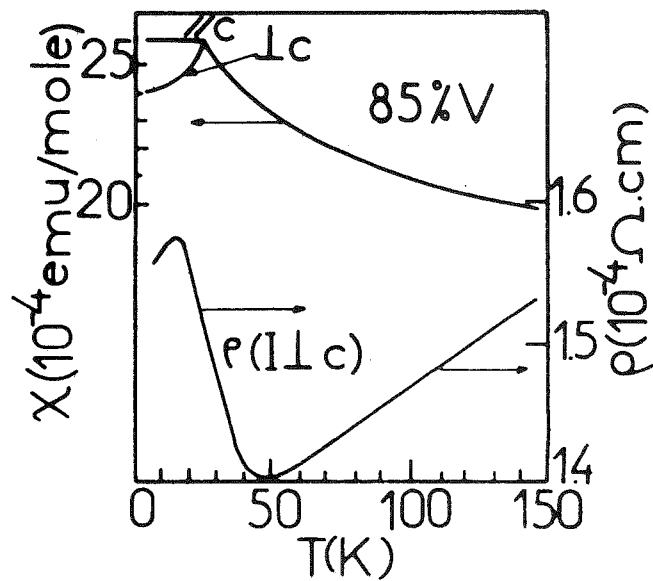


Fig. 107 : Susceptibilité et résistivité en fonction de T ($x = 0,85$).

Pour $x = 0,15$, ρ est pratiquement constant de 4,2 K à 300 K ; pour $x = 0,30$; 0,40 ; 0,60, nous observons une légère diminution de ρ ($\sim 10\%$) par chauffage de 4,2 K à 300 K ($d\rho/dT < 0$). Pour toutes ces concentrations ρ (4,2 K) $\sim 4.10^{-4} \Omega\text{cm}$. Un tel comportement ($d\rho/dT < 0$) est anormal pour un métal. Un comportement de ce type a été observé dans d'autres matériaux, le SmS (rendu métallique par l'application d'une pression), par exemple (201). La résistivité de ce composé est $\sim 10^{-4} \Omega\text{cm}$.

Pour $x \gtrsim 0,85$, ρ augmente linéairement avec la température, pour $T > T_N$; ρ passe de $1,4.10^{-4} \Omega\text{cm}$ à 50 K à $3.10^{-4} \Omega\text{cm}$ à 300 K. Le comportement de ρ autour de T_N (figure 107) est assez analogue à celui rencontré dans des alliages Cr-Ni (202).

4. PARAMETRES DE RESEAU

Les résultats exposés jusqu'ici tendent à montrer que, pour $x \gtrsim 0,50$, $(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_3$ présente un caractère antiferromagnétique métallique. Etant donné l'existence d'une phase mictomagnétique jusque vers $x \sim 0,70$, pouvant provenir d'inhomogénéités, nous avons effectué nos mesures de paramètres de réseau pour $x = 0,80$ afin de détecter si une distorsion de la structure corindon apparaissait au-dessous de T_N .

Pour ce type d'étude, réalisée en collaboration avec M. Nasr Eddine et F. Sayetat, au laboratoire de Cristallographie, nous avons utilisé le diffractomètre à basse température Seeman-Bohlin mis au point par F. Sayetat. La longueur d'onde utilisée est celle du Chrome $\lambda_{K\alpha_1} = 2,28962 \text{ \AA}$. La précision sur les mesures d'anomalie de volume est meilleure que 0,1 %. L'échantillon étudié est une poudre que nous avons préparé au four triarc et dont nous avons mesuré la susceptibilité afin de déterminer sa température caractéristique T_N .

Nos résultats ne montrent aucune anomalie discernable dans le diagramme de Rayons X à $T = 4,2$ K. A la limite de précision de la mesure, il n'y a donc pas de changement de symétrie à $T < T_N$. Pour étudier la variation thermique des paramètres de réseau a et c , nous avons suivi l'évolution thermique des réflexions $(024)_{\text{hex}}$ et $(116)_{\text{hex}}$ entre 4,2 et 200 K. (La raie (116) est la plus intense du diagramme). La figure 108 représente les variations thermiques de a_H , c_H et du volume v de la maille hexagonale.

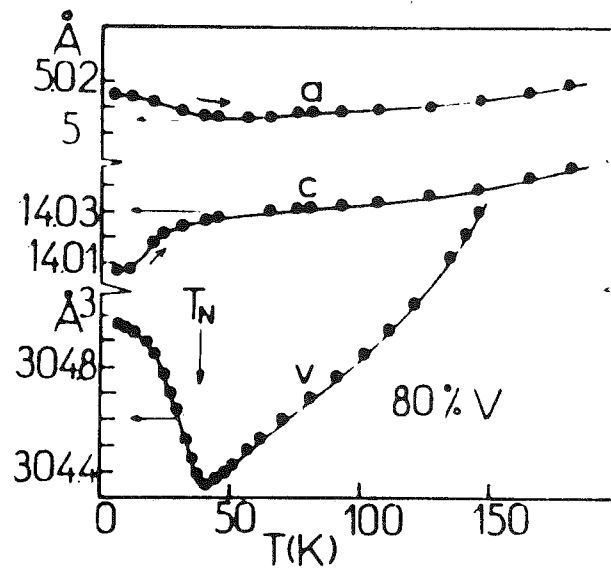


Fig. 108 : Variations thermiques des paramètres de réseau, autour de T_N ($x = 0,80$).

On notera l'augmentation anormale de a_H et la diminution de c_H de même que l'augmentation de volume de 0,2 % entre T_N et 4,2 K. On remarquera aussi que l'anomalie de a_H et de v a lieu à $T \approx T_N$; par contre, $c_H(T)$ présente un point d'inflexion à $T < T_N$.

5. DIFFRACTION NEUTRONIQUE

L'existence éventuelle d'un ordre antiferromagnétique à longue distance ne pouvait être établie que par diffraction neutronique. Nous avons effectué une étude préliminaire sur des poudres à l'Institut Laue-Langevin en collaboration avec Buevoz (I.L.L.), Pernet (du Laboratoire de Cristallographie) et Madame Schlenker sur le diffractomètre multicompteurs D1B entre 5 K et 300 K. La longueur d'onde utilisée est $\lambda = 2,516 \text{ \AA}$.

Les poudres étudiées ont été préparées au four triarc ; les compositions étudiées ont été : $x = 0,50$; $x = 0,80$; $x = 0,90$. Nous les avons caractérisées en déterminant, par une mesure de susceptibilité, leur température caractéristique T_N . Les valeurs de T_N des poudres sont évidemment moins bien définies que dans les cristaux car l'anisotropie de la susceptibilité à $T < T_N$ est faible.

Pour $x = 0,80$ et $x = 0,90$, nous obtenons des raies de diffraction aux petits angles, à $T < T_N$. La figure 109 donne quelques résultats typiques pour $x = 0,80$ et $x = 0,90$. L'indexation des raies nucléaires est en excellent accord avec les résultats de Robinson de diffraction des rayons X.

- Pour $x = 0,50$, on peut se demander si une mise en ordre des atomes de V et de Ti peut se produire. Un examen approfondi des formes des raies pourrait sans doute apporter des renseignements sur ce point. Mais, il se peut que des raies supplémentaires très peu intenses ($h0l$) ($l = 2n+1$) existent comme c'est le cas dans Ti_2O_3 pur (Cf. chapitre II). Ceci compliquerait l'analyse des raies. En outre, il s'agit de poudres, et les impuretés qu'elles contiennent peuvent rendre délicate cette étude.

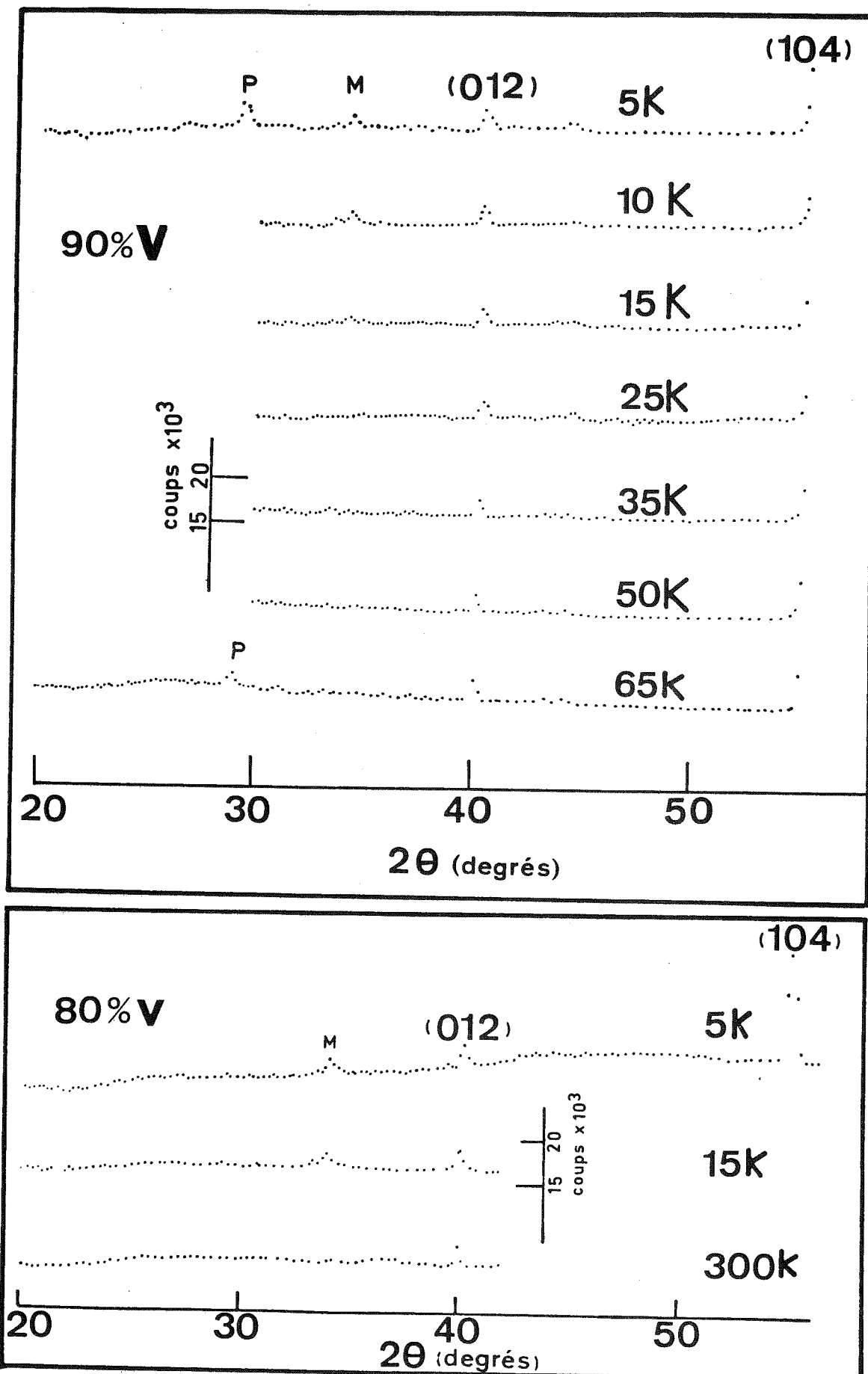


Fig. 109 : Spectres de diffraction neutronique ($x = 0,90$; $x = 0,80$).
P : Raie parasite. M : Raie "magnétique".

- Pour $x = 0,90$, il existe, hormis les raies nucléaires, deux raies peu intenses apparaissant aux petits angles, l'une pour $\theta = 17,1^\circ$ et l'autre pour $\theta = 14,6^\circ$ (Figure 109). Seule la raie à $\theta = 17,1^\circ$ disparaît à $T_N \sim 20$ K. La raie à $14,6^\circ$ persiste jusque vers ~ 90 K. Nous pensons qu'elle provient d'une phase parasite de V_2O_3 contenant un peu de Titane.

- Pour $x = 0,80$, nous observons une raie peu intense à $\theta = 17^\circ$ pour $T = 5$ K et $T = 15$ K. Nous n'avons pu effectuer de mesures autour de $T_N = 38$ K. Notons toutefois que cette raie est absente à 200 K.

- Indexation de la raie à $\theta = 17,1^\circ$ ($x = 0,90$) :

La raie disparaissant vers 20 K semble être une raie $(100)_{\text{hex}} \equiv (2\bar{1}1)_{\text{Rhomb}}$ de la maille chimique hexagonale. Nous n'avons pas observé cette raie aux rayons X, dans la limite de la précision instrumentale ; elle semble être d'origine magnétique. Dans cette hypothèse, elle ne correspond à aucune des structures magnétiques simples permises par le groupe $R \bar{3} c$.

Cette étude préliminaire sur poudres ne permet pas de conclure de façon certaine sur la structure magnétique. Seules des mesures sur monocristaux apporteront les renseignements nécessaires.

6. COMPARAISON AVEC D'AUTRES RESULTATS

A la suite de la publication de notre diagramme de phases magnétiques, Kosuge ⁽²⁰³⁾ a étudié par effet Mössbauer la composition $x = 0,90$ et a confirmé l'existence d'un ordre antiferromagnétique. D'un autre côté, Wenger ⁽²⁰⁴⁾ a mesuré la chaleur spécifique à $T < T_N$ pour $x = 0,90$ et a observé deux anomalies rapprochées de chaleur spécifique. Les températures des maxima de chaleur spécifique sont 25 et 22 K. Ceci est en assez bon accord avec nos mesures de susceptibilité qui ne donnent cependant qu'un seul

pic à $T = 20$ K. Nous pensons que la double anomalie de C_p est due à des inhomogénéités de composition des cristaux. Par ailleurs, Mc Whan et al.⁽¹¹⁹⁾ ont effectué des mesures de C_p pour $x > 0,92$ sur des échantillons préparés différemment. Ils n'ont pas décelé d'anomalie de C_p dans la limite de leur précision instrumentale, mais notent cependant une forte contribution linéaire en T à la chaleur spécifique, qu'ils ont attribuée à un gaz d'électrons fortement corrélés. Nos mesures nécessitent une réinterprétation de cette contribution. Notons qu'une phase métallique antiferromagnétique dans $V_2O_{3+\epsilon}$ avait été signalée par Ueda et al. (Cf. chapitre II).

Massenet, au laboratoire, a effectué une étude préliminaire sur des poudres de composition $x = 0,6$ et $x = 0,8$ contenant $\sim 1\%$ Fe^{57} et a, d'ores et déjà, établi qu'un champ hyperfin apparaît au-dessous de T_N . Des mesures plus complètes sont actuellement en cours.

7. DISCUSSION

Nous exclurons de la discussion du diagramme de phases magnétiques la région où $x < 0,075$ car cette partie du diagramme a été discutée au chapitre VII.

7.1. Régime mictomagnétique

Le changement du sens de variation de l'aimantation thermorémanente et celui de la température de Curie, avec x , indiquent que la nature des interactions change avec x . Les interactions sont à caractère ferromagnétique prédominant aux faibles concentrations (l'ATR σ_{rs} et la température de Curie θ augmentent avec x) et ont peu à peu un caractère antiferromagnétique (σ_{rs} et θ diminuent avec x).

Les interactions indirectes à longue portée de Ruderman-Kittel ont un caractère ferromagnétique à courte distance (Cf. chapitre VII) et entrent en compétition avec les interactions directes à courte portée, à caractère antiferromagnétique, entre atomes de Vanadium proches voisins.

Pour les concentrations comprises entre $\sim 40\%$ V et $\sim 70\%$ V, nous avons vu qu'il existait deux températures caractéristiques T_B et T_N ($T_B < T_N$). On peut se demander si :

a) au-dessous de la transition paramagnétisme $\rightarrow$ antiferromagnétisme à T_N , existe une transition de phase à T_B de l'état antiferromagnétique vers l'état mictomagnétique.

b) si à basse température ($T < T_B$) coexistent la phase mictomagnétique et la phase antiferromagnétique. Il existerait deux types de régions réparties dans le cristal. Les régions antiferromagnétiques seraient associées à des chaînes infinies (telles qu'elles sont définies par Smith (Cf. chapitre VII) et le reste du cristal à des régions mictomagnétiques responsables des effets thermorémanents. Quant x augmente, les régions mictomagnétiques diminueraient de taille, ce qui expliquerait la diminution de T_B . (Pour $x \sim 0,70$, seule subsiste la phase antiferromagnétique). La variation de T_B avec x ressemble à celle rencontrée dans Cu-Mn où, vers 66% de Mn, un ordre antiferromagnétique apparaît (205).

Nos mesures ne permettent pas actuellement de décider lequel de ces deux processus est correct mais le second nous semble plus probable.

7.2. Régime antiferromagnétique métallique

7.2.1. Analyse de la susceptibilité et de l'aimantation

L'anisotropie de la susceptibilité à $T < T_N$ est telle que

$\chi_{//c} > \chi_{\perp c}$ et les courbes d'aimantation $M(H)$ mesurées à $T < T_N$ en champs intenses indiquent également que $M_{//c} > M_{\perp c}$. L'absence de saturation des courbes $M(H)$ indique de fortes interactions antiferromagnétiques. L'anisotropie de χ suggère que l'axe facile d'antiferromagnétisme est contenu dans un plan perpendiculaire à l'axe c . L'anisotropie de M décroît dans les champs intenses (~ 150 KG), ce qui est vraisemblablement lié à une rotation partielle des moments magnétiques hors du plan perpendiculaire à c . Aux faibles champs (< 600 G), $\chi_{//c}$ est indépendant de la température comme dans un antiferromagnétique classique. Cependant, χ_c ne tend pas vers zéro. Ceci peut être dû à l'existence d'une susceptibilité de type Van Vleck sous-jacente ou à la présence de domaines antiferromagnétiques. La description dans un modèle localisé de la susceptibilité au-dessus de T_N par une loi de Curie-Weiss :

$$\chi = \chi_0 + \frac{2 N x p^2 \mu_B^2}{3 k_B (T - \Theta)} \quad \text{donne pour } x = 0,75, \chi_0 \sim 7.10^{-4} \text{ uem/mole}$$

et $p_{\text{eff}} \approx 1,85$. Cette contribution χ_0 ne suffit pas à expliquer le fait que $\chi_c (T = 0)$ soit finie.

Nous suggérons plutôt que la phase obtenue pour $x \gtrsim 0,50$ est caractéristique d'un antiferromagnétique itinérant, ce qui semble compatible avec nos résultats de résistivité.

7.2.2. Variation de T_N avec x

Lorsque x varie, les largeurs des bandes a_{1g} et e_g varient de même que leurs occupations respectives. Dans ce paragraphe, nous examinons ces deux aspects et leurs conséquences possibles sur la variation de T_N avec x .

a) Effet de la variation de la largeur de bandes sur T_N

Cyrot ⁽¹²⁾ dans le cadre du modèle de Hubbard a établi un diagramme de phases $T_N = f(U/W)$ pour une bande s à demi pleine (U est la répulsion coulombienne intraatomique et W est la largeur de bande).

A $T = 0K$, après linéarisation du problème par une méthode d'intégration fonctionnelle, il calcule de façon autocohérente le moment magnétique μ_i par atome ; $\mu_i = \langle n_{i \uparrow} \rangle - \langle n_{i \downarrow} \rangle$. Si μ_i est non nul, il doit être de la forme : $\mu_i = \mu_e^{ipRi}$ où p est le vecteur d'onde associé à la périodicité des moments antiferromagnétiques. Les solutions possibles, quand les moments sont ordonnés, sont les suivantes :

métal	antiferromagnétique	antiferromagnétique
Pauli	métal	isolant
MP	AFM	AFI
$\mu_i = 0$	$\mu_i \neq 0$	$\mu_i \neq 0$
		U/W ($T = 0$)

A $T > T_N$, les moments sont désordonnés. La recherche des solutions est effectuée en utilisant une analogie avec les alliages binaires désordonnés et l'approximation CPA. Le diagramme de phases obtenu est le suivant (Fig. 110).

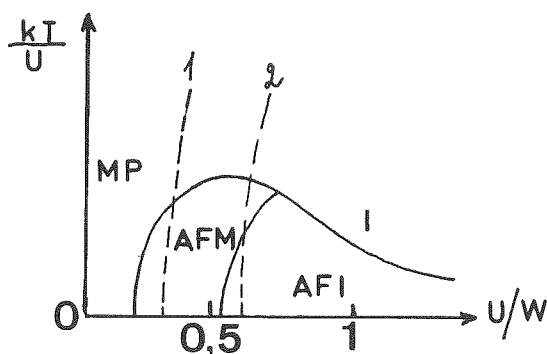


Fig. 110 : Diagramme de phases d'après (12). La courbe (1) représente l'apparition des moments, la courbe (2) l'apparition d'un "gap" dans la densité d'états.

Notons que ces résultats sont en désaccord avec ceux de Brinkman et Rice qui, basés sur la méthode variationnelle de Gutzwiller, n'obtiennent pas de phase métallique antiferromagnétique.

Dans $(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_3$ ($x > 0,50$), on peut se demander si la largeur de la bande e_g contenant l'électron responsable des propriétés magnétiques augmente avec x . Robinson ⁽⁹⁶⁾ a établi que le paramètre a_H passe de 5,01 Å à 4,98 Å lorsque x passe de 0,5 à 0,9 tandis que c_H reste constant avec x dès que $x \gtrsim 0,5$.

La diminution de a_H entraîne un accroissement de la largeur W de la bande e_g . Dans l'approximation des liaisons fortes, on montre que :

$$W = W_0 \exp \left(-q \frac{V-V_0}{V_0} \right). \quad q \text{ est un paramètre de l'ordre de } 3 \quad (206)$$

et $\frac{V-V_0}{V_0}$ est la variation de volume. Avec $\frac{V-V_0}{V_0} = \frac{3\Delta a}{a}$, nous obtenons $\frac{\Delta W}{W} \sim 5\%$. Ainsi, au moins qualitativement, le modèle de Cyrot semble être compatible avec l'allure de la courbe $T_N = T_N(x)$ ($x > 0,5$).

b) Effet de la variation du taux d'occupation des bandes

Nous examinons maintenant l'hypothèse où W est constant et où seule varie la population des bandes.

Dans tout l'intervalle de concentration étudié, nous considérons (conformément au modèle de Ranninger et al. rappelé au chapitre II) que la bande a_{1g} est située au-dessous de la bande e_g .

La bande a_{1g} est toujours pleine et correspond aux liaisons covalentes cation - cation le long de c . La bande e_g peut accepter quatre électrons. Dans l'hypothèse d'une bande rigide, seul le taux d'occupation de celle-ci est considéré.

Pour $x = 0,5$, la bande e_g serait remplie au quart dans la phase paramagnétique métallique. L'apparition de l'ordre antiferromagnétique ouvre une bande interdite dans la structure de bandes. La sous-bande inférieure ne serait qu'à demi-pleine aussi le système reste-t-il métallique.

Dans ce modèle de bandes rigides, la variation de T_N avec x doit être reliée à la variation de la densité d'états au niveau de Fermi avec x . Un calcul quantitatif nécessiterait la connaissance de la structure de bandes précise de Ti_2O_3 et V_2O_3 . A partir de là, l'approximation du cristal virtuel pourrait permettre de connaître l'évolution avec x de la densité d'états au niveau de Fermi.

Les deux mécanismes évoqués ci-dessus existent simultanément et il demeure difficile de dégager un mécanisme prépondérant susceptible d'expliquer la variation de T_N avec x . Il nous semble que la variation du taux d'occupation de la bande est le mécanisme plus important.

7.2.3. Origines des effets magnétoélastiques

Autour de la température $T_N = 38$ K, nous avons observé, pour $x = 0,80$ de fortes anomalies dans la variation thermique des paramètres a_H et c_H . De telles variations ont une origine magnétoélastique que nous discutons ici. Plutôt que de chercher à fournir une explication phénoménologique à partir de la minimisation de l'énergie libre du système (dans laquelle seraient incorporés les termes élastiques et magnétoélastiques), nous essayons de relier les anomalies de a_H et c_H à la structure de bandes.

En premier lieu, nous noterons que, dans V_2O_3 pur, lors de la transition antiferromagnétique isolant - métal, à 150 K, c_H décroît brusquement et a_H augmente brusquement par refroidissement au-dessous de

150 K. Le sens de la variation thermique de a_H et c_H est donc le même dans $(Ti_{0,2} V_{0,8})_2 O_3$, quoique beaucoup plus progressif.

L'électron e_g responsable des propriétés magnétiques occupe une orbitale deux fois dégénérée. Selon Cyrot et Lacrois-Lyon-Caen d'une part ⁽¹³⁾ et Ranninger et al. ⁽¹⁴⁾ d'autre part, la dégénérescence orbitale permet l'apparition d'un "super-réseau" orbital dans lequel l'électron e_g des atomes de V proches voisins occupe alternativement une orbitale ou l'autre, dans le cas d'un ordre orbital antiferromagnétique. D'après des calculs détaillés de Ranninger et al. appliqués à V_2O_3 , la polarisation d'échange des électrons e_g agissant sur les électrons a_{1g} brise partiellement la liaison a_{1g} d'une paire V-V le long de c_H et introduit une composante triplet (e_g) sur l'état singulet (a_{1g}). Ceci a pour conséquence de diminuer la densité électronique le long de cette paire et d'accroître la distance V-V. Dans ce modèle, la transition à 150 K est associée à la destruction de l'ordre orbital et de l'ordre magnétique.

Il est probable que, dans $(Ti_{0,2} V_{0,8})_2 O_3$, apparaisse aussi un ordre orbital partiel dans les états e_g auquel les paramètres de réseau a_H et c_H seraient particulièrement sensibles.

8. CONCLUSION

Le résultat majeur de cette étude est la mise en évidence d'une phase antiferromagnétique itinérante pour $0,5 \lesssim x \lesssim 0,9$. L'apparition de cette phase est marquée par une anomalie de la résistivité et des paramètres de réseau.

CONCLUSIONS GENERALES

Le but de notre étude a concerné les propriétés magnétiques et la transition semiconducteur - métal des composés $(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_3$. Les recherches sur ces matériaux avaient connu un développement croissant durant la dernière décennie. L'étude des propriétés magnétiques de ces composés était tout à fait fragmentaire et nous avons été amenés à entreprendre la construction du diagramme de phases magnétiques de la solution solide $\text{Ti}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_3$ (207).

Nous avons préparé tous nos monocristaux par tirage Czochralsky dans un four commercial Triarc.

1. Ti_2O_3 PUR

Au cours de la première étape de notre travail, nous avons étudié le rôle éventuel des écarts à la stoechiométrie sur la susceptibilité magnétique, la Résonance Paramagnétique Electronique, la résistivité aux basses températures. Il s'est avéré que ni l'intensité du signal de RPE ni la susceptibilité n'étaient sensibles aux écarts à la stoechiométrie. Nous avons attribué la susceptibilité de Ti_2O_3 semiconducteur au paramagnétisme de Van Vleck, ce qui nous a permis de comprendre l'anisotropie observée. Nous avons montré que le signal de RPE était dû à des ions Ti^{3+} non appariés. La résistivité à basse température dépend fortement de la stoechiométrie et obéit à une loi de Mott $\sigma \sim \exp -(\frac{T_0}{T})^{1/4}$, caractéristique d'une conduction par sauts à portée variable. Nous avons montré que les sauts s'effectuaient sur des niveaux Ti^{4+} associés aux défauts de stoechiométrie.

Les mesures à haute température ($T > 300$ K) de résistivité, chaleur spécifique, susceptibilité, paramètres de réseau sont en bon accord avec les résultats antérieurs. Ces résultats ont été discutés en liaison

avec les modèles de transition isolant - métal et plus particulièrement en liaison avec le modèle de polarons de Mott. Nous n'avons pu dégager un mécanisme moteur clair de la transition ; il ressort néanmoins de notre analyse que les électrons e_g doivent être assez lourds si l'on veut expliquer l'entropie de la transition.

2. $(Ti_{1-x}V_x)_2O_3$ $x \lesssim 0,075$

Dans une seconde étape, nous avons effectué diverses mesures de résistivité, susceptibilité magnétique, paramètres de réseau pour $x < 0,075$. Nous avons étendu les mesures de résistivité de Chandrashekhar et al., limitées à $T > 77$ K, aux basses températures et observé l'apparition de l'état métallique induit par l'incorporation de Vanadium ainsi que la stabilisation complète de la phase métallique "haute température" ($T > 450$ K) de Ti_2O_3 pur dès que $x \sim 0,10$.

Aux très faibles concentrations ($x \lesssim 0,5$ % V) en Vanadium, la conductivité obéit à une loi de Mott en $T^{-1/4}$ puis aux concentrations plus élevées, la conductivité a lieu dans une bande d'impuretés qui s'élargit au fur et à mesure que x croît et touche la bande de valence a_{1g} de la matrice Ti_2O_3 pour $x \sim 0,01$. L'énergie d'activation de la conductivité décroît continuellement avec x lorsque $x \lesssim 0,005$ puis décroît de façon monotone aux concentrations plus élevées. La susceptibilité obéit à une loi du type Curie-Weiss sur un large intervalle de température ; ceci nous a permis de définir un moment magnétique par atome de V. Celui-ci décroît continuellement de $3,8 \mu_B$ ($x \lesssim 0,002$) à $1,8 \mu_B$ ($x \gtrsim 0,04$). Nous avons interprété la variation avec x du moment sur le V en admettant l'existence de paires V^{2+} (d^3 , $S = 3/2$) - Ti^{4+} (d^0) aux faibles concentrations ;

à concentration croissante, ces paires sont déstabilisées au profit de paires $V^{3+} (d^2, S = 1) - Ti^{3+} (d^1, S = 1/2)$ dans lesquelles deux électrons a_{1g} établissent des liaisons covalentes diamagnétiques et où le troisième électron de nature e_g est responsable du moment magnétique. Aux concentrations élevées, un modèle d'états liés virtuels du V, découplés par la répulsion coulombienne a été avancé.

Nos mesures à haute température ($T > 300$ K) ont été discutées en liaison avec des résultats antérieurs et en liaison avec les modèles existants. Aucun modèle ne s'est avéré satisfaisant.

Compte-tenu de la répartition aléatoire, dans la matrice Ti_2O_3 , des atomes de V, porteurs de moments magnétiques, on pourrait s'attendre, lors de l'apparition de l'état métallique, à des interactions d'échange du type RKKY et par là, à un magnétisme de verres de spin aux très basses températures. L'étude détaillée de la susceptibilité réversible en champ faible, de la température de blocage, des aimantations thermorémanentes (ATR) et rémanentes isothermes (ARI), des aimantations en champs intenses et de l'anisotropie de toutes ces propriétés a montré qu'il en était bien ainsi. En particulier, la susceptibilité réversible présente un maximum à une certaine température T_B au-dessous de laquelle apparaissent une ATR et une ARI.

C'est la première fois que l'on observe des propriétés de verres de spin dans des oxydes de métaux de transition.

En nous appuyant sur la théorie des grains fins de Néel, nous avons pu expliquer au moins qualitativement ces résultats. En outre, la théorie de Klein et Brout a permis de relier nos mesures de susceptibilité

aux mesures antérieures de chaleur spécifique. Nous avons pu réinterpréter ces dernières et montrer que le modèle de Van Zandt qui attribuait une origine entièrement électronique à l'anomalie de chaleur spécifique était incorrect.

Le modèle thermodynamique de Larkin et al. nous a permis d'évaluer la force du couplage RKKY lorsque le système est métallique. Cette force s'avère très comparable à celle observée dans d'autres verres de spin classiques.

Lorsque le système est semiconducteur, nous avons attribué les couplages magnétiques aux interactions dipolaires. Aux très faibles concentrations en V ($x \sim 0,2 \% V$), compte-tenu de l'absence de saturation des courbes d'aimantation en champ intense, nous avons suggéré que les couplages pouvaient être reliés à l'existence d'une conduction par sauts à portée variable entre ions Ti^{4+} associés à des ions V^{2+} .

Nous avons attribué l'exceptionnelle anisotropie des propriétés de verres de spin de nos composés aux interactions dipolaires.

3. $(Ti_{1-x} V_x)_2 O_3$ $x \gtrsim 0,075$

Dans la troisième partie de notre travail, nous avons effectué des mesures de résistivité, susceptibilité, aimantation en champs intenses, diffraction neutronique, paramètres de réseau et dressé le diagramme de phases magnétiques de la solution solide $(Ti_{1-x} V_x)_2 O_3$. Nous avons mis en évidence une nouvelle phase antiferromagnétique itinérante.

Pour $0,4 \lesssim x \lesssim 0,6$, les propriétés magnétiques sont celles d'un mictomagnétique au-dessous d'une certaine température de blocage T_B dont la valeur dépend du champ magnétique employé pour les mesures d'aimantation.

L'anisotropie de la susceptibilité apparaissant au-dessous de T_B décroît avec x et s'annule vers $x \sim 0,40$. Pour $x > 0,40$, l'anisotropie change de sens et, outre le maximum de susceptibilité à T_B , un second maximum, à une température supérieure à T_B , marqué par l'apparition de l'anisotropie de la susceptibilité, a lieu. Nous avons montré qu'il était relié à l'apparition d'un état antiferromagnétique itinérant.

Pour $x \sim 0,50$, il semble coexister deux types de région, les unes responsables de l'état mictomagnétique, les autres de l'état antiferromagnétique.

Pour $x \gtrsim 0,80$, la transition antiferromagnétique a été confirmée par l'apparition d'une anomalie de résistivité et des paramètres de réseau.

Nous avons émis l'hypothèse que les anomalies des paramètres de réseau pouvaient être dues à l'apparition d'un ordre orbital partiel. L'ensemble de ces résultats suggère que pour $x \gtrsim 0,5$, l'état est antiferromagnétique itinérant.

Pour $x \gtrsim 0,95$, nous avons retrouvé l'état antiferromagnétique semiconducteur déjà très étudié.

L'étude des propriétés magnétiques du système $(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_3$ s'est révélée particulièrement intéressante, ceci grâce à la miscibilité complète de Ti_2O_3 et V_2O_3 . Nous avons montré que l'on rencontrait successivement un état semiconducteur paramagnétique, un état verres de spin métallique ou quasi métallique, un état mictomagnétique, un état antiferromagnétique itinérant et enfin un état antiferromagnétique semiconducteur.

Il serait intéressant de poursuivre notre travail dans les directions suivantes :

- L'hypothèse d'une conduction de Mott en $T^{-1/4}$ dans Ti_2O_3 pur ou très faiblement dopé au V pourrait être confirmée par des mesures de conductivité en fonction de la fréquence et par des mesures de pouvoir thermoélectrique à basse température.

- La détermination exacte de la structure magnétique de la phase antiferromagnétique métallique devrait être effectuée sur des monocristaux. Des mesures d'effet Mössbauer sont par ailleurs nécessaires. Elles sont actuellement en cours. En outre, il serait intéressant de connaître les propriétés de transport de cette phase.

- Sur le plan théorique, l'origine exacte de la transition dans Ti_2O_3 pur et l'absence de déplacement thermique de celle-ci par dopage restent assez obscures.

- La nature des fortes interactions magnétiques dans $\text{Ti}_2\text{O}_3 + 0,2 \% \text{ V}$ pour lequel la loi de conductivité en $T^{-1/4}$ s'applique, n'est pas encore éclaircie.

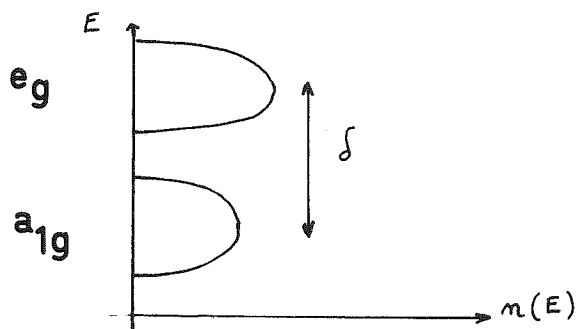
- Le magnétisme de verres de spin observé dans $(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_3$ n'est vraisemblablement pas propre à cet oxyde. D'ores et déjà, nous avons constaté que $\text{Ti}_2\text{O}_3 + 10 \% \text{ Cr}_2\text{O}_3$ est métallique et possède aussi des propriétés de verres de spin et que $(\text{Ti}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$ devient isolant pour $x \gtrsim 0,40$. Ceci nous incite à penser qu'il existe d'autres chalcogénures de métaux de transition présentant un magnétisme de verres de spin.

APPENDICE

APPENDICE

SUSCEPTIBILITE DE VAN VLECK DE Ti_2O_3

Le schéma de bandes est le suivant :



En remplaçant les bandes a_{1g} et e_g dont nous ne connaissons pas la structure, par des niveaux localisés $|a_{1g}\rangle$ et $|e_g\rangle$, la susceptibilité de Van Vleck s'écrit :

$$\chi_{VV} = \frac{N \mu_B^2}{H^2} \cdot \frac{|\langle e_g | \vec{H} \cdot \vec{L} | a_{1g} \rangle|^2}{\delta}$$

L'axe de quantification Oz est l'axe c de la maille hexagonale de Ti_2O_3 .

Les niveaux a_{1g} sont non dégénérés ; les niveaux e_g sont doublement dégénérés. Les fonctions d'ondes respectives sont, pour l'électron $3d^1$:

$$\begin{aligned} a_{1g} &\longrightarrow |0\rangle \\ e_g &\longrightarrow \begin{aligned} \cos \alpha |2\rangle + \sin \alpha |-1\rangle &= |a\rangle \\ \cos \alpha |-2\rangle - \sin \alpha |1\rangle &= |b\rangle \end{aligned} \end{aligned}$$

On démontre* que : $\sin \alpha = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(1 + \frac{2\delta}{3\Delta}\right)$.

δ est la distorsion trigonale et Δ est le champ cristallin cubique ($\delta \geq \Delta$).

Lorsque le champ est appliqué le long de Oz, $\chi_{//c}$ est nul car $L_z |0\rangle \equiv 0$.

Lorsque H est perpendiculaire à c, nous sommes amenés à calculer les éléments de matrice :

$$\langle \pm 1 | L_x \text{ ou } L_y | 0 \rangle ; \langle \pm 2 | L_x \text{ ou } L_y | 0 \rangle.$$

$$\text{On a les relations : } L_x = \frac{L^+ + L^-}{2} ; L_y = \frac{L^+ - L^-}{2i}.$$

$$L^\pm |M_L, M_S\rangle = \sqrt{L(L+1) - M_L(M_L \pm 1)} |M_S, M_L \pm 1\rangle.$$

On voit, à partir de ces relations, que L_x ou L_y ne connecte que les états $|\pm 1\rangle$ à $|0\rangle$.

$$\text{En ne considérant que } L_x, \text{ nous obtenons : } \langle \pm 1 | L_x | 0 \rangle = \frac{\sqrt{6}}{2}.$$

Les états $|a\rangle$ et $|b\rangle$ donnent la même contribution à χ_{VV} :

$$\left[\sin \alpha \cdot \frac{\sqrt{6}}{2} \right]^2 \times \frac{N \mu_B^2}{\delta} \times 2.$$

$$\chi_{VV} = \frac{N \mu_B^2}{\delta} \times \frac{6}{4} \times 2 \times \left(\frac{1}{\sqrt{3}}\right)^2 = \frac{N \mu_B^2}{\delta}.$$

L'approximation effectuée au chapitre V § 3, qui consistait à prendre $\langle e_g | L | a_{1g} \rangle^2 \sim 1$ était donc raisonnable.

(*) VARRET F., HARTMANN-BOUFRON F., Ann. Phys. 3, 157 (1968).

BIBLIOGRAPHIE

1. Pour une vue d'ensemble sur les transitions Isolant - Métal, voir par exemple :
 - MOTT N.F., "Metal Insulator Transitions", Taylor and Francis (1974), Contemp. Phys., 14, 401 (1973).
 - ADLER D. in Solid State Phys. 21, 1 (1968) (Ed. by SEITZ and TURNBULL).
 - ADLER D. in Rev. Modern Phys. 40, 716 (1968).
 - ADLER D. in "Treatise on Solid State Chemistry" (HANNAY N.B.) 2, 237 (1975).
 - ADLER D. in "Critical Phenomena in Alloys, Magnets and Superconductors", 567 (1971) (Ed. by MILLS R.E., ASCHER E., JAFFEE R.E. - Mc Graw Hill).
 - ADLER D. dans "Propriétés Physiques des Solides Sous Pression", p. 165 (1969). Ed. du C.N.R.S.
 - CHAKRAVERTY B.K., J. Mag. Mag. Mat. 3, 176 (1976).
 - CHAKRAVERTY B.K., J. Solid State Chem. 12, 376 (1975).
 - SCHLENKER C., Thèse d'Etat (2e Sujet) U.S.M.G. (1970).
 - "Les Transitions Isolant - Métal" (Autrans 1976), J. Phys. C-4 37 (1976).
 - COEY J.M.D., ROUX-BUISSON H., BRUSETTI R., SCHLENKER C., LAKKIS S., DUMAS J., Revue Générale de Thermique 179, 1013 (1976).
 - VAN ZANDT L.L., HONIG J.M., Ann. Rev. Mat. Sci. 5, 225 (1975).
2. ADLER D., BROOKS H., Phys. Rev. 155, 826 (1967).
3. - MATTIS D.C., LANGER W.D., Phys. Rev. Lett. 25, 376 (1970).
 - MATTIS D.C., LANGER W.D., J. Phys. C-1 32, 1086 (1971).
4. SLATER J.C., Phys. Rev. 82, 538 (1951).
5. GOODENOUGH J.B., "Les Oxydes des Métaux de Transition", (Gauthier-Villars 1973).
6. Voir par exemple : MOTT N.F., Ref. (1), p. 55 et MOTT N.F. in "Cooperative Phenomena", Ed. by HAKEN H. et WAGNER M. (Springer-Verlag Berlin 1973), p. 1.
7. HOLSTEIN T., Ann. Phys. 8, 325 (1959) et Phil. Mag. B 37, 49 (1978).
8. ANDERSON P.W., Phys. Rev. Lett. 34, 953 (1975).

9. LAKKIS S., Thèse d'Etat, U.S.M.G. (1975).
10. MOTT N.F., Proc. Phys. Soc. (London) A 62, 416 (1949).
MOTT N.F., Phil. Mag. 6, 287 (1961).
MOTT N.F., Endeavour 26, 155 (1967).
11. HUBBARD J., Proc. Royal Soc. A 276, 238 (1963).
HUBBARD J., Proc. Royal Soc. A 281, 401 (1964).
HUBBARD J., Proc. Royal Soc. A 277, 237 (1964).
12. CYROT M., LACOUR-GAYET P., Solid State Comm. 11, 1767 (1972).
13. CYROT M., LYON-CAEN C., J. Phys. 36, 253 (1975).
14. CASTELLANI C., NATOLI R.C., RANNINGER J., Phys. Rev. A paraître.
15. FEINBERG D., Thèse de 3e Cycle, U.S.M.G. (1978).
16. BRINKMAN W.F., RICE T.M., Phys. Rev. B 2, 4302 (1970).
17. FALICOV L.M., KIMBALL J.C., Phys. Rev. Lett. 22, 997 (1969).
18. RAMIREZ R., FALICOV L.M., KIMBALL J.C., Phys. Rev. B 2, 3383 (1970).
19. AVIGNON M., GHATAK S.K., Solid State Comm. 16, 1243 (1975).
20. AVIGNON M., DUMAS J., Solid State Comm. 11, 1115 (1972).
21. DUMAS J., SCHLENKER C., Phys. State Sol. a 22, 89 (1974).
22. EGRI I., Solid State Comm. 22, 281 (1977).
23. BARI R.A., Phys. Rev. B 3, 2662 (1971).
24. ANDERSON P.W., Phys. Rev. 109, 1492 (1958) et Proc. Royal Soc. A 345, 169 (1975).
25. MOTT N.F. (1) p. 33 et MOTT N.F. J. Non Cryst. Sol. 8-10, 1 (1972).
MOTT N.F., DAVIS E.A., "Electronic processes in non cristalline materials". Clarendon Press, p. 22 (1971).
26. LICIADELLO D., THOULESS D.J., J. Phys. C 8, 4157 (1975).
27. Pour une vue d'ensemble sur la transition semiconducteur - métal dans Ti_2O_3 , voir par exemple :
- HONIG J.M., Rev. Mod. Phys. 40, 748 (1968).
- HONIG J.M., I.B.M., J. Res. Dev. p. 232 (1970).

- HONIG J.M. in "Defects and Transport in Oxides". Ed. by SELTZER M.S., JAFFEE R.I. - Plenum p. 321 (1974).
 - VEST R.W., HONIG J.M. in "Electrical Conductivity in Ceramics and Glasses", Part B, Ed. by TALLAN. DEKKER p. 424 (1974).
 - CLARK R.J.H., "The Chemistry of Titanium and Vanadium", ELSEVIER p. 275 (1968).
 - LOVETT D.R., "Semimetals and Narrow bandgap semiconductors". Ed. PION p. 234 (1977).
 - HYLAND G.J., Phys. Stat. Sol. 35, K 133 (1969).
 - GOODENOUGH J.B., Ref. (5) p. 188 et Proc. 10th Int. Conf. on the Physics of Semiconductors. Cambridge 1970. Ed. by KELLER S.P., HENSEL J.C., STERN F., p. 304.
28. FOEX M., LORIER J., *Compte Rendus* 226, 901 (1948).
 29. FOEX M., WUCHER J., *Compte Rendus* 241, 184 (1955).
 30. MORIN F.J., *Bell System Techn. J.* 37, 1047 (1958).
MORIN F.J., *Phys. Rev. Lett.* 3, 34 (1959).
MORIN F.J. in "Semiconductors" Ed. by HANNAY N.B. (New-York, REINHOLD Pub.) p. 600 (1959).
 31. PEARSON D., *J. Phys. Chem. Sol.* 5, 316 (1958).
 32. NEWNHAM R.E., *Quart. Prog. Rep.* XXVI, p. 10, Jan. 1960.
NEWNHAM R.E., DE HAAN Y.M., *Z. Krist.* 117, 235 (1962).
 33. PREWITT C.T., SHANNON R.D., ROGERS D.B., SLEIGHT A.W., *Inorg Chem.* 8, 1985 (1969).
 34. STRAUMANIS M.E., EJIMA T., *Acta Cryst.* 15, 404 (1962).
 35. SHANNON R.D., Résultats non publiés (communication privée).
 36. REED T.B., FAHEY R.E., HONIG J.M., *Mat. Res. Bull.* 2, 561 (1967).
 37. SHANNON R.D., PREWITT C.T., *Acta Cryst. B* 25, 925 (1969).
 38. RAO C.N.R., LOEHMAN R.E., HONIG J.M., *Phys. Lett.* 27 A, 271 (1968).
 39. ECKERT L.J., Thèse "Master of Science", Penn State Univ. (1972).

- ECKERT L.J., BRADT R.C., J. Appl. Phys. 44, 3470 (1973).
40. SIMONI E., RACCAH P.M., Bull. Am. Phys. Soc. 18, 339 (1973).
41. RICE C.E., ROBINSON W.R., Mat. Res. Bull. 11, 1355 (1976).
- RICE C.E., ROBINSON W.R., Acta Cryst. B 33, 1342 (1977).
42. ROBINSON W.R., J. Sol. State Chem. 9, 255 (1974).
43. VISWANATHAN B., USHA DAVI S., RAO C.N.R., Pramana 1, 48 (1973).
44. Mc WHAN D.B., REMEIKA J.P., Phys. Rev. B 2, 3734 (1970).
45. SHIRANE G., PICKART S.J., NEWNHAM R., J. Phys. Chem. Sol. 13, 167 (1960).
46. ABRAHAMS S.C., Phys. Rev. 130, 2230 (1963).
47. AL'SHIN B.I., ASTROV D.N., Soviet Physics JETP 17, 809 (1963).
48. MOON R.M., RISTE T., KOEHLER W.C., ABRAHAMS S.C., J. Appl. Phys. 40, 1445 (1968).
49. KENDRICK H., ARROTT A., WERNER S.A., J. Appl. Phys. 39, 585 (1968).
50. BLAAUW C., J. Phys. C 6, 37, 607 (1976).
- BLAAUW C., Thèse Univ. de Groningen (1974).
51. HONIG J.M., REED T.B., Phys. Rev. 174, 1020 (1968).
52. SHIN S.H., CHANDRASHEKHAR G.V., LACKMAN R.E., HONIG J.M., Phys. Rev. B8, 1364 (1973).
53. YAYIA J., FREDERIKSE H.P.R., Phys. Rev. 123, 1257 (1961).
54. Voir Ref. (43).
55. CHEN H.L.S. et SLADEK R.J., Phys. Rev. B 16, 4413 (1977).
56. ANANTHA N.G. in MIT Progress Report N° 28, Jan. 1960.
57. Voir Ref. (31).
58. Voir Ref. (52) et (53).
59. Voir Ref. (51).
60. NAYLOR B.F., J. Am. Chem. Soc. 68, 1977 (1946).
61. SHOMATE C.H., J. Am. Chem. Soc. 68, 310 (1946).
62. NOMURA S., KAWAKUBO T., YANAGI T., J. Phys. Soc. Japan 16, 706 (1961).
63. BARROS H.L., CHANDRASHEKHAR G.V., CHI T.C., HONIG J.M., SLADEK R.J., Phys. Rev. B 7, 5147 (1973).

64. BARROS H.L., Master of Sci. Thesis, Purdue Univ. (1972).
Voir aussi BARFKNECHT A.T., KEER H.V., HONIG J.M., Phys. Rev. B 15, 2406 (1977).
65. CARR P.H., FONER S.F., J. Appl. Phys. 31 Suppl., 344 (1960).
66. ADLER S.F., SELWOOD D.P., J. Am. Chem. Soc. 76, 346 (1954).
67. KEYS L.K., MULAY L.N., Appl. Phys. Lett. 9, 248 (1966) et Phys. Rev. 154, 453 (1967).
68. VASILEV Y.A.V., ARIYA S.M., Inorg. Mat. 1, 322 (1965).
69. Voir Ref. (29) et (31).
70. RACCAH P.M., MOORADIAN A., Bull. Am. Phys. Soc. II 15, 327 (1970).
MOORADIAN A., RACCAH P.M., Phys. Rev. B 3, 4253 (1971).
MOORADIAN A., RACCAH P.M., Proc. 10th Conf. on the Physics of semiconductors, Cambridge 1970, p. 310, Ed. by KELLER S.P., HENSEL J.C., STERN F.
71. SHIN S.H., AGGARWAL R.L., HONIG J.M., Phys. Rev. B 9, 583 (1974).
72. CHI T.C., SLADEK R.J., Phys. Rev. B 7, 5080 (1973).
73. BENNETT J.G., SLADEK R.J., Ultrasonic Symposium Proc. IEEE. Cat. 74, CHO - 896 - ISU, p. 515 (1974).
74. CHI T.C., SLADEK R.J., Proc. 5th Int. Conf. on Internal Friction and ultrasonic attenuation in crystalline solids - Aachen, Aug. 1974.
Vol. 1, p. 127, Ed. by LENZ D., LUCHE K., Springer-Verlag (Berlin) (1975).
75. PORTO S.P.S., KRISHNAN R.S., J. Chem. Phys. 47, 1009 (1967).
HART T.R., AGGARWAL R.L., LAX B., 2nd Int. Conf. on Light Scattering in Solids, p. 174. Paris (1971). Ed. Flammarion.
76. MIRLIN D.N., RESHINA I.I., Soviet Phys. Solid State 19, 115 (1977).
KURODA N., FAN H.Y., Phys. Rev. 16, 5003 (1977).
77. SHIN S.H., POLLAK F.H., RACCAH P.M., J. Solid State Chem. 12, 294 (1975).
SHIN S.H., POLLAK F.H., RACCAH P.M., Proc. 3rd Int. Conf. on Light Scattering in Solids. Ed. by BALKANSKI M., LEITE R.C., PORTO S.P.S., Ed. Flammarion.

78. Voir Ref. (31) et COMPANION A.L., WYATT R.E., J. Phys. Chem. Sol. 24, 1025 (1963).
PORTER V.R., WHITE W.B., ROY R., J. Solid State Chem. 4, 250 (1972).
79. SHIN S.H., POLLAK F.H., HALPERN T., RACCAH P.M., Solid State Comm. 16; 687 (1975).
SHIN S.H., POLLAK F.H., HALPERN T., RACCAH P.M., J. Solid State Chem. 12, 407 (1975).
LU S.M., SHIN S.H., POLLAK F.H., RACCAH P.M., Proc. Int. Conf. on Physics of semiconductors, Rome (1976), p. 330. Ed. by FUMI F.G.
LU S.M., POLLAK F.H., RACCAH P.M., Phys. Rev. B 17, 1970 (1978).
80. LUCOVSKY G., SLADEK R.J., ALLEN J.W., Phys. Rev. B 16, 5452 (1977).
81. LUCOVSKY G., Bull. Am. Phys. Soc. 23, 373 (1978).
82. SHINA A.P., HONIG J.M., J. Solid State Chem. 19, 391 (1976).
83. KLEINER W.H., Solid State Res. Rep. N° 4 p. 44 (1967) (Unpublished).
84. Voir Ref. (27) et VAN ZANDT L.L., HONIG J.M., GOODENOUGH J.B., J. Appl. Phys. 39, 594 (1968).
85. ASHKENAZI J., CHUCHEM T., Phil. Mag. 32, 763 (1975).
ASHKENAZI J., WEGER M., J. Phys. C 4, 37, 189 (1976).
ASHKENAZI J., WEGER M., Adv. in Phys. 22, 207 (1973).
86. NEBENZAHL I., WEGER M., Phil. Mag. 24, 1119 (1971).
87. ASHKENAZI J., Preprint.
88. MOTT N.F. Ref. (1) p. 59 et Phil. Mag. 20, 1 (1969) ; ibid. 21, 881 (1970).
MOTT N.F., ZINAMON Z., Rep. Prog. Phys. 33, 881 (1970).
MOTT N.F., Adv. in Phys. 21, 785 (1972).
MOTT N.F., Communications privées.
89. ZEIGER H.J., KAPLAN T.A., RACCAH P.M., Phys. Rev. Lett. 26, 1328 (1971).
90. ZEIGER H.J., Phys. Rev. B 11, 5132 (1975).
91. ZEIGER H.J., Proc. Conf. on Phase Transitions and their applications in materials science. Univ. Park. (1973), p. 125. Ed. PERGAMON (1973).

92. Voir Ref. (63) et (72).
93. ADLER D., Phys. Rev. Lett. 17, 139 (1966).
94. DE GRAAF A.M., LUZZI R., Phys. Lett. 18, 235 (1965).
95. DE GRAAF A.M., LUZZI R., Phys. Lett. 19, 92 (1965).
96. RICE C.E., ROBINSON W.R., J. Solid State Chem. A paraître
RICE C.E., ROBINSON W.R., J. Solid State Chem. A paraître
RICE C.E., ROBINSON W.R., Mat. Res. Bull. 12, 421 (1977).
97. ROBINSON W.R., voir Ref. (42).
98. KAWAKUBO T., YANAGI T., NOMURA S., J. Phys. Soc. Japan 15, 2102 (1960).
99. PERELYAEV V.A., SHVEIKIN G.P., ALYAMOVSKII S.I., Neorg. Mat. 4, 1372
(1968).
100. CHANDRASHEKHAR G.V., WON CHOI Q., MOYO J., HONIG J.M., Mat. Res. Bull.
5, 999 (1970).
101. Voir Ref. (52).
102. HONIG J.M., VAN ZANDT L.L., REED T.B., SOHN J., Phys. Rev. 182, 863
(1969).
103. VAN ZANDT L.L., LOEHMAN R.E., KATYAL O.P., LILLY D.A., LONNEY L.W.,
Phys. Rev. Lett. 22, 946 (1969).
104. SJÖSTRAND M.E., KEESOM P.H., Phys. Rev. Lett. 27, 1434 (1971).
105. SJÖSTRAND M.E., KEESOM P.H., Phys. Lett. 30 A, 147 (1972).
106. SJÖSTRAND M.E., KEESOM P.H., Phys. Rev. B 7, 3558 (1973).
107. SJÖSTRAND M.E., Thèse PhD. Univ. de Purdue (1972).
108. MIAKO Y., KIMISHIMA Y., SATO K., Preprint.
109. BENNETT J.G., SLADEK R.J., Solid State Comm. 18, 1055 (1976).
BENNETT J.G., SLADEK R.J., J. Solid State Chem. 12, 370 (1975).
Voir aussi BENNETT J.G., Preprint.
110. EKLUND P.C., VAN ZANDT L.L., Phys. Rev. B 11, 784 (1975).
111. VAN ZANDT L.L., EKLUND P.C., Phys. Rev. B 7, 1454 (1973).
112. VAN ZANDT L.L., Phys. Rev. Lett. 31, 598 (1973).
113. VAN ZANDT L.L., Mat. Res. Bull. 9, 593 (1974).

114. MOTT N.F., FRIEDMAN L., *Phil. Mag.* 30, 389 (1974).
115. Pour une vue d'ensemble, voir par exemple :
VEST R.W., HONIG J.M., *Ref. (27)* p. 407.
116. UEDA Y., KOSUGE K., KACHI S., *Mat. Res. Bull.* 12, 87 (1977).
117. Mc WHAN D.B., MENTH A., REMEIKA J.P., MAITA J.P., OKINAKA H., KOSUGE K.,
KACHI S., *Phys. Rev. B* 7, 326 (1973).
118. Mc WHAN D.B., MENTH A., REMEIKA J.P., *J. Phys.* 31, C-1079 (1971).
119. Mc WHAN D.B., REMEIKA J.P., RICE T.M., BRINKMAN W.F., MAITA J.P.,
MENTH A., *Phys. Rev. Lett.* 27, 941 (1971).
120. GREENBERGER A., Thèse PhD. (1973).
121. MOON R.M., *J. Appl. Phys.* 41, 883 (1970) et *Phys. Rev. Lett.* 25, 527 (1970).
122. DERNIER P.D., MAREZIO M., *Phys. Rev. B* 2, 3771 (1970).
123. KUWAMOTO H., KEER H.V., KEEM J.E., SHIVASHANKAR S.A., VAN ZANDT L.L.,
HONIG J.M., *J. Phys. C* 4, 37, 35 (1976).
124. ROBINSON W.R. in "Extended interactions between metal ions". Ed.
INTERRANTE L.V., ACS Symposium. Série 5, p. 16 (1974).
125. KAJZAR F., PARETTE G., *Solid State Comm.* 25, 535 (1978).
126. Voir Ref. (14) et (15) et FEINBERG D., RANNINGER J., Preprint.
127. REED T.B. in "Arc techniques for material preparation and Czochralsky
crystal growth'. Int. Union of Pure and Applied Chemistry.
^{3rd} Int. Symposium. Asimolar -California- p. 655 (1967).
REED T.B. in "The chemistry of extended defects in non metallic
solids". North Holland p. 21 (1970). Ed. EYRING LEROY and KEEFEE M.O.
128. REED T.B., *Proc. Int. Conf.*, p. 289, Japan, July 1970.
129. REED T.B., FAHEY R.E., HONIG J.M., *Mat. Res. Bull.* 2, 561 (1967).
130. REED T.B., *Mat. Res. Bull.* 2, 349 (1967).
131. REED T.B., POLLARD E.R., *J. Cryst. Growth.* 2, 243 (1968).
132. FAN J.C., REED T.B., *Mat. Res. Bull.* 7, 1403 (1972).
133. EHRLICH P., *Z. Elektrochem* 45, 362 (1939) et *Z. Anorg Chem.* 247, 53 (1941).
134. Voir Ref. (31), (34), (39), (50) et (62).

135. Voir Ref. (28) et (29).
136. "Les Hautes Températures", Tome 2, p. 22 (1973). Ed. MASSON.
137. FOURCAUDOT G., DUMAS J., DEVENYI J., MERCIER J., J. Cryst. Growth. 40, 257 (1977).
138. MERCIER J., SINCE J.J., FOURCAUDOT G., DUMAS J., DEVENYI J. J. Cryst. Growth. 42, 583 (1977).
139. "Les Hautes Températures", Tome 1, p. 276 (1973). Ed. MASSON.
140. STEININGER J., REED T.B., J. Cryst. Growth 13/14, 106 (1972).
141. REED T.B., "Free energy of formation of binary compounds". MIT press (1971) Cambridge Mass. et Solid State Phys. Literature Guide 3, (1972).
142. Voir par exemple : "La non stoechiométrie". COLLONGUES R. (1971). Ed. MASSON.
143. CAPPONI J.J., MAREZIO M., DUMAS J., SCHLENKER C., Solid State Comm. 20, 893 (1976).
144. THOLENCE J.L., Thèse d'Etat U.S.M.G. (1973).
145. KEYS L.K., Phys. Stat. Sol. 25, K5 (1968).
146. ANTUFEV V.V., VASILEV Y.V., VOTINOV M.P., KHARITONOVA O.K., KHARITONOV E.V., Soviet Phys. Solid State 4, 1099 (1962).
147. SCHLENKER C., DUMAS J., BUDER R., WAKSMAN B., ADLER D., SHIN S.H., REED T.B., Proc. Int. Conf. Mag. (Moscou, Aug. 1973). Vol. V, p. 134 (1974). Pub. House Nauka, Moscou.
148. BHARTIA P.K., MIEHER R.L., J. Solid State Chem. 12, 295 (1975).
149. SELWOOD P.W. "Magnetochemistry". p. 78 (1964). Pub. Interscience.
150. KUBO R., OBATA Y., J. Phys. Soc. Japan 11, 547 (1956).
151. POUGET J.P., Thèse d'Etat Orsay (1974).
152. DAVIES J.J., WERTZ J.E., J. Mag. Res. 1, 500 (1969).
153. ABRAGAM A., BLEANEY B., "Electron paramagnetic resonance of transitions ions" p. 417 (1970). Clarendon Press.
154. Voir MOTT N.F. Ref. (1), p. 35.

155. MOTT N.F., Bull. Am. Phys. Soc. 23, 373 (1978) et Communication privée.
156. DUMAS J., SCHLENKER C., NATOLI R.C., Solid State Comm. 16, 493 (1975).
157. MIAKO Y., ITO T., J. Phys. Soc. Japan 39, 1212 (1975).
Voir aussi MIAKO Y. SIMIZU S. KIMISHIMA Y., Physica 86-88B, 869 (1977).
158. MINIER M., Communication privée.
159. DUMAS J., SCHLENKER C., J. Phys. C 4, 37, 41 (1976).
160. Voir par exemple :
WINDOW B., J. Mag. Mag. Mat. 1, 167 (1975).
161. MURNICK D.E., FIORY A.T., KOSSLER W.J., Phys. Rev. Lett. 36, 100 (1976).
162. MURANI A.P., THOLENCE J.L., Solid State Comm. 22, 25 (1977).
163. COEY J.M.D., VON MOLNAR S., GAMBINO R.J., Solid State Comm. 24, 167 (1977).
164. MARSHALL W., Phys. Rev. 118, 1519 (1960).
165. KLEIN M.W., BROUT R., Phys. Rev. 132, 2412 (1963).
166. EDWARDS S.F., ANDERSON P.W., J. Phys. F 5, 965 (1975) et 6, 1927 (1976).
167. EDWARDS S.F., J. Phys. F 6, 1923 (1976).
168. FISCHER K.H., Phys. Rev. Lett. 34, 1438 (1975).
169. SHERRINGTON D., KIRKPATRICK S., Phys. Rev. Lett. 35, 1792 (1975).
170. YOUNG A.P., STINCHCOMBE R.B., J. Phys. C 9, 4419 (1976).
171. HARRIS R.B., LUBENSKY T.C., CHEN J.H., Phys. Rev. Lett. 36, 415 (1976).
172. Voir par exemple :
BINDER K., SCHRÖDER K., Phys. Rev B 14, 2142 (1976).
173. Voir Ref. (144) et THOLENCE J.L., TOURNIER R., J. Phys. C 4, 35, 229 (1974).
174. SMITH D.A., J. Phys. F 5, 2148 (1975) et J. Phys. F 4, L 266 (1974).
175. SOUKOULIS C.M., LEVIN K., Phys. Rev. Lett. 39, 581 (1977).
176. BINDER K., Advances in Solid State Phys., Festkörperprobleme XVII, 55 (1977). (Vieweg, Braunschweig).
177. TOULOUSE G., Commun Phys. 2, 115 (1977).
178. VILLAIN J., J. Phys. C 10, 4793 (1977).
179. KIRKPATRICK S., A paraître.
180. DUMAS J., SCHLENKER C., THOLENCE J.L., TOURNIER R., Solid State Comm. 17, 1215 (1975).

181. DUMAS J., SCHLENKER C., THOLENCE J.L., TOURNIER R., AIP Conf. Proc. 29, 431 (1975) et Ref. (159).
182. DUMAS J., SCHLENKER C., Physica 86-88B, 867 (1977).
183. DUMAS J., SCHLENKER C., CHOUTEAU G., NASR EDDINE M., SAYETAT F., 25rd Conf. Mag. Mag. Mat. Minneapolis, Nov. 1977. A paraître dans J. Appl. Phys. (1978).
184. WENGER L.E., KEESOM P.H., Phys. Rev. B 13, 4053 (1976).
185. Voir par exemple :
GAUTIER F. dans "Propriétés électroniques des métaux et alliages". Royan (1971). Ed. MASSON. p. 234.
186. NEEL L., Phil. Mag. 4, 191 (1955) et NEEL L. dans : "Low temperature Physics". Les Houches (1961). (Ed. by DE WITT C., DREYFUS B., DE GENNES P.G., Gordon and Breach (1962)).
187. DREYFUS B., SOULETIE J., TOURNIER R., WEIL L., Proc. 9th Int. Conf. Low Temp. Phys. - Columbus (1964).
188. LARKIN A.I., KHMELNITSKII D.E., Soviet Phys. JETP 31, 958 (1970).
189. Voir : SMITH F.W., Phys. Rev. B 10, 2980 (1974).
190. SMITH F.W., Phys. Rev. B 13, 2976 (1976).
191. GHATAK S.K., SHERRINGTON D., J. Phys. C 10, 3149 (1977).
192. SMITH D.A., HABERKEN G.P., J. Phys. F 3, 856 (1973).
193. Voir par exemple :
WINDOW B. in "Amorphous Magnetism". Ed. by HOOPER H.O. and DE GRAAF A.M., p. 232 (1973). Plenum Press.
194. BLAKEMORE J.S., Solid State Physics, p. 262 (1969) Ed. SAUNDERS W.B.
195. Voir Ref. (6) p. 3.
196. MOTT N.F., Communication privée et MOTT N.F. Ref. (155).
197. YAMANOUCHI C., MIZUGUCHI K., SASAKI W., J. Phys. Soc. Japan 22, 859 (1967) et ALEXANDER M.N., HOLCOMB D.F., Rev. Mod. Phys. 40, 815 (1968).

198. BRINKMAN W.F., RICE T.M., Phys. Rev. B7, 1508 (1973).
199. PERELYAEV V.A., SHVEIKIN G.P., Neorg. Mater. VII, 892 (1971).
200. Mc MILLAN A.J., Techn. Res. Rept. N° 172. Lab. Ins. Res. MIT (1962).
201. BADER S.D., PHILLIPS N.E., Mc WHAN D.B., Phys. Rev., B7, 4686 (1973).
202. ARAJS S., Phys. Stat. Sol. a, 1, 499 (1970).
203. KOSUGE K., Communication privée.
204. WENGER L.E., Communication privée.
205. MENEGHETTI D., SIDHU S.S., Phys. Rev. 105, 130 (1957) et TUSTISON R.W., BECK P.A., Solid State Comm. 20, 841 (1976).
206. SLATER J.C., KOSTER G., Phys. Rev. 94, 1498 (1954).
207. Une large partie de ces résultats a été présentée à l'APS Meeting, Washington, Mars 1978. (SCHLENKER C., Bull. Am. Phys. Soc. 23, 373 (1978)). Voir aussi DUMAS J., SCHLENKER C., J. Mag. Mag. Mat. 7, 252 (1978).
208. BELBEOCH B., KLEINBERGER R., ROULLIAY M., Solid State Comm. 25, 1043, (1978). (L'anomalie qu'ils observent se rapporte en fait à a_{rhomb}).