

TO 402
1998 / DU

THESE

présentée par
HERWIG WALTER REQUARDT

pour obtenir le titre de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER – GRENOBLE I
(arrêtes ministériels du 5 juillet 1984 et du novembre 1988)
SPECIALITE : PHYSIQUE

TITRE

ETUDE STRUCTURALE ET DYNAMIQUE DES COMPOSES A ONDE DE DENSITE DE CHARGE DU TYPE MX_3 ET $(MX_4)_n$

Soutenue le 20 mars 1998 devant la commission d'examen

Co-directeurs de thèse
M. R. CURRAT et M. P. MONCEAU

Composition du jury

M. J. LAJZEROWICZ	Président	Professeur, UJF, Grenoble
Mme. F. DENOYER	Rapporteur	Directeur de Recherche, CNRS
M. T. ZIMAN	Rapporteur	Directeur de Recherche, CNRS
Mme. C. SCHLENKER	Examineur	Professeur, INPG, Grenoble
M. R. CURRAT	Examineur	Directeur de Recherche, ILL
M. P. MONCEAU	Examineur	Directeur de Recherche, CNRS

Thèse préparée au
Centre de Recherche sur les Très Basses Températures (CNRS)
et à l'Institut Laue Langevin

Remerciements

Ce travail de thèse a été effectué à l'Institut Laue Langevin et au Centre de Recherche sur les Très Basses Températures (CNRS) à Grenoble. Je tiens à remercier les directeurs du CRTBT et de l'ILL, qui se sont succédé depuis mon arrivée en Septembre 1994 : MM. P. Monceau et B. Hebral (CRTBT), ainsi que MM. J. Charvolin, R. Scherm et D. Dubbers (ILL), pour m'y avoir accueilli.

Je voudrais remercier le Ministère de l'Education Supérieure et de la Recherche (France) et le C.I.E.S. pour leur soutien financier, qui a permis d'effectuer cette thèse.

Je remercie M. J. Lajzerowicz, Mme. Cl. Schlenker, Mme. F. Denoyer et M. T. Ziman d'avoir accepté de juger ma thèse.

Je tiens à remercier MM. R. Currat et P. Monceau d'avoir bien voulu (co-) diriger mes recherches et de m'avoir fait bénéficier de leur compétence scientifique et expérimentale, ainsi que leur rigueur en science et en écriture. J'ai bien pu profiter de leur ouverture d'esprit, de leur dynamisme et de leurs encouragements pendant ce travail.

J'adresse tous mes remerciements M. F. Ya. Nad' (Institute for Radioengineering and Electronics, Moscou/Russie) pour sa participation précieuse dans une grande partie du travail effectué pour cette thèse, en particulier pour sa collaboration indispensable et infatigable pendant les préparations délicates des échantillons NbSe_3 pour nos expériences à l'ESRF.

Je tiens à remercier également J. E. Lorenzo (Cristallographie/CNRS) pour son soutien précieux en discussions scientifiques et en participation infatigable pendant les expériences à l'ESRF et au LLB.

De plus, je voudrais remercier M. J. C. Lasjaunias (CRTBT) ainsi que M. J. Marcus (LEPES) pour leur intérêt et leur participation aux travaux concernant la densité d'états de phonons et de la chaleur spécifique des bronzes bleus (et de KCP).

Mes remerciements iront aussi à MM. G. Grübel, Ch. Vettier (ESRF) et Ch. Sutter (maintenant Université Bochum/Allemagne) pour leur intérêt scientifique et leurs assistance précieuse étant "local contact" ou "postdoc" et "participant volontaire" pendant les expériences à l'ESRF.

Je dois des remerciements particuliers à MM. M. Brunel et G. Patrat (Cristallographie/CNRS) pour m'avoir laissé utiliser leur diffractomètre aussi fréquemment, facilement

et rapidement (même en interrompant parfois leurs propres expériences et en demandant presque toujours des changements du monochromateur), ce qui a présenté une aide inestimable pendant les préparations difficiles des échantillons NbSe_3 (et d'autres).

Je tiens à remercier également les groupes TAS et TOF/HR de l'ILL pour la bonne ambiance de travail et en particulier MM. N. Pyka, H. Schober, M. Müller (maintenant ESRF) ainsi que J. Bossy (maintenant "re"-CRTBT) pour leur intérêt à mes travaux et les discussions multiples, scientifiques et privées. M. Müller a été (et est toujours) particulièrement patient (et heureusement très souvent disponible) pour des aides sur des questions et de problèmes concernant $\text{\LaTeX}$.

J'adresse mes remerciements aux techniciens d'instrument de l'ILL, du LLB et de l'ESRF pour leur assistance pendant les expériences, ainsi que ceux de l'ILL pour leur appui divers hors-expériences.

Je voudrais remercier également le personnel de l'atelier du CRTBT pour leurs efforts, leur patience et d'avoir accepté des demandes (parfois urgentes) de fabrication des porte-échantillons différents et du "porte-displex".

Enfin, j'adresse tous mes remerciements à mes parents (et ma parenté) pour m'avoir soutenu et encouragé pendant toutes les phases de ma thèse.

Préface

Ce travail de thèse a été effectué dans le cadre du programme “Grenoble Pole Européen Universitaire et Scientifique”. Ce programme permet aux étudiants européens étrangers de poursuivre leurs études à Grenoble avec l’aide d’une allocation de recherche du Ministère de l’Enseignement Supérieur et de la Recherche, et permet d’autre part de renforcer les collaborations interdisciplinaires entre laboratoires grenoblois.

Mon programme de recherche résulte d’une collaboration entre le Centre de Recherche sur les Très Basses Températures (CRTBT) du CNRS et de l’Institut Laue Langevin (ILL). Il s’inscrit dans l’axe “Accompagnement des grands instruments scientifiques” (ESRF pour les études aux rayons X, ILL et LLB pour les études aux neutrons), qui correspond à l’une des quatre axes prioritaires définis dans le programme Pole Européen.

Le sujet de la thèse se situe dans la suite des études sur les systèmes quasi-unidimensionnels (Q1D) à onde de densité de charge (ODC), effectuées dès les années 1970 avec la synthèse des premiers composés à ODC et les premières observations de leurs propriétés caractéristiques. La propriété la plus marquante est la conductivité non-linéaire provoquée par le glissement de l’ODC entre les contacts électriques, donnant lieu à un transport de charge supplémentaire collectif, le courant de Fröhlich.

Cette conductivité non-linéaire a fait l’objet de nombreuses études effectuées en utilisant principalement des techniques électriques, comme par exemple, la mesure du champ seuil de dépiégeage de l’ODC, la cohérence du mouvement de l’ODC (oscillation de courant, “narrow band noise”), la constante diélectrique.

A coté de ces études et de celles concernant la dynamique de l’ODC et du réseau sous-jacent (par diffusion Raman et infrarouge et par diffusion inélastique de neutrons) très peu de travail a été consacré à l’étude des effets structuraux de l’état glissant de l’ODC et du courant non-linéaire.

L’étude de ces effets par diffusion de rayons X constitue l’objet principal de cette thèse. Cette étude est décrite au Chapitre II. Elle est précédée d’une introduction (Chapitre I) sur les systèmes à ODC (modèles de base de l’état à ODC, exemples de composés à ODC, état non-linéaire).

Les Chapitres III et IV présentent d'autres résultats sur des systèmes à ODC obtenus au cours de mon travail de thèse : l'étude de l'effet des impuretés isoélectroniques (Nb) sur l'ODC dans les composés $(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x\text{Se}_4)_2\text{I}$ ($x < 1.2\%$), par diffusion élastique de neutrons, et l'étude de la liaison entre l'anomalie en chaleur spécifique à basses températures ($T \sim 10\text{ K}$) des composés à ODC $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$ et KCP et leur densité d'états de phonons à basses énergies, par spectrométrie neutronique à temps de vol.

Les résultats principaux de cette thèse sont résumés dans une Conclusion (Chapitre V), suivie par un Appendice décrivant les techniques et quelques résultats sur la caractérisation et la préparation des échantillons utilisés pour l'étude structurale des effets du glissement de l'ODC (voir Chapitre II).

Table des matières

Chapitre I :

Introduction	1
1 L'onde de densité de charge :	
modèles théoriques de base	3
1.1 Les modèles de Peierls et de Fröhlich	3
1.2 Le modèle de Lee, Rice et Anderson	4
2 Matériaux : quelques systèmes à ODC	7
2.1 Systèmes du type MX_3	7
2.2 Systèmes du type $(\text{MX}_4)_n\text{Y}$	9
2.3 Les bronzes bleus	11
2.4 Les composés à chaînes de platine	13
2.5 Systèmes organiques à ODC	15
3 L'anomalie de Kohn	17
4 Conductivité non-linéaire et phénomènes accompagnants	21
4.1 La conductivité non-linéaire et le champ seuil	21
4.2 Narrow band noise, broad band noise	22
4.3 Phase slip, conversion de courant et déformation spatiale de l'ODC	24
4.3.1 Concept de base	24
4.3.2 Théorie de Feinberg et Friedel	25
4.3.3 Modèle de Ramakrishna	30
4.3.4 Modèle de Gill	32
4.4 Quelques résultats expérimentaux sur le phase slip	34
Références	40
Chapitre II :	
High spatial resolution X-study of field-induced charge-density-wave deformations in NbSe_3	45
1 Introduction	48
2 Experimental	50

3	Experimental results	51
4	Discussion	60
5	Conclusion	69
	Appendix A	70
	Appendix B	73
	References	74
Chapitre III :		
	Structural study on isoelectronically doped $(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x\text{Se}_4)_2\text{I}$, $x = 0.1\%$ – 1.2%	77
1	Introduction	79
2	Previous structural studies on doped CDW systems	82
3	Experimental	83
4	Results	84
5	Discussion	88
6	Conclusion	90
	References	91
Chapitre IV :		
	The phonon density of states and low-temperature specific heat : the blue bronze $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$ and the platinum chain compound KCP	95
1	Introduction	97
2	Experimental	102
3	Results and discussion	104
4	Conclusion	113

References	115
Chapitre V :	
Conclusion	117
Appendice :	
Préparation et caractérisation des échantillons	123

Chapitre I

Introduction

1 L'onde de densité de charge : modèles théoriques de base

1.1 Les modèles de Peierls et de Fröhlich

En 1955, R.E. Peierls [2] a proposé l'idée que, en présence d'une interaction électron-phonon, un métal unidimensionnel ne présenterait pas un comportement métallique car à température nulle une distorsion périodique du réseau serait énergétiquement favorable. Cette distorsion aurait un vecteur d'onde de modulation $\mathbf{Q}_0$ égal à $2\mathbf{k}_F$, $\mathbf{k}_F$ étant le vecteur d'onde de Fermi.

Dans son modèle Peierls considère une chaîne linéaire à $T = 0$ K, c'est à dire les états électroniques de conduction avec les vecteurs d'onde $\mathbf{k} < \mathbf{k}_F$ sont occupés, tous ceux avec $\mathbf{k} > \mathbf{k}_F$ sont libres. Soumise à une distorsion périodique, la position j sur la chaîne linéaire est déplacée d'un vecteur

$$\mathbf{u}_j = \mathbf{u} \cdot \cos(2\mathbf{k}_F \cdot \mathbf{R}_j) \quad (1)$$

de sa position d'équilibre $\mathbf{R}_j$ (Fig.(1)). Cette modulation du réseau augmente l'énergie élastique du système $E_{elast} \propto |\mathbf{u}|^2$. D'autre part, une telle modulation ouvre un gap d'une amplitude 2Δ au niveau de Fermi ϵ_F baissant l'énergie des états électroniques occupés près du niveau de Fermi. Les états électroniques au-dessus de ϵ_F étant libres, le système gagne l'énergie électronique $E_{el} \propto |\mathbf{u}|^2 \cdot \ln(|\mathbf{u}|)$, toujours supérieure aux pertes en énergie élastique. Par conséquent, à $T = 0$ K, une chaîne linéaire métallique présente un réseau modulé périodiquement et en conséquence du gap un état isolant.

Parallèlement, Fröhlich [4] a étudié des métaux unidimensionnels. Il a considéré un réseau ionique modulé suivant $u(x) = u_0 \cdot \cos(Q_0 x)$ où la distorsion de la distribution de charge du réseau est compensée par une modulation de la densité des électrons de conduction

$$n(x) = n_0 + \delta n \cdot \cos(Q_0 x) \quad (2)$$

n_0 étant la densité uniforme des électrons, le terme $\delta n \cdot \cos(Q_0 x)$ décrit une onde de densité de charge (ODC). Les deux modulations du réseau et de la densité des électrons contiennent une phase φ par rapport à une référence extérieure. La variation de cette phase d'une quantité $\Delta\varphi$ entraîne un déplacement de l'ODC d'une distance $\Delta x = \Delta\varphi/Q_0$

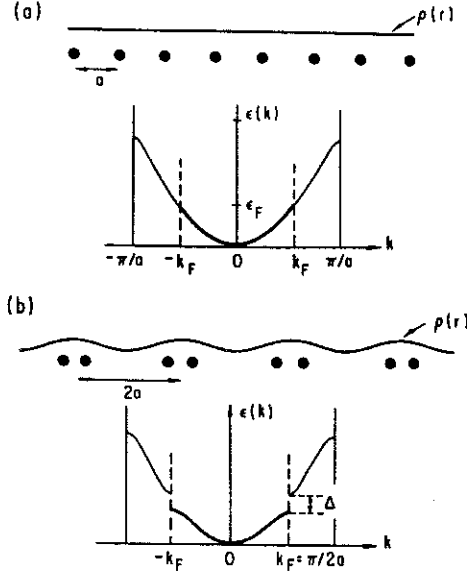


FIG. 1: *Distorsion de Peierls d'un métal unidimensionnel avec une bande d'électrons demi-pleine. a) Le réseau non-modulé avec une densité d'électrons $\rho(r) = e \cdot n(r)$ constante. b) Le réseau modulé en maille doublée $2a$ avec la densité d'électrons $\rho(r)$ modulée. Par la présence du gap le métal unidimensionnel devient un "isolant de Peierls".*

présentant un mécanisme de transport de charge.

Dans un système homogène et élastique, comme il est considéré dans ce modèle, l'énergie du système est indépendante de la phase φ de la distorsion. L'ODC peut donc se déplacer en variant la phase $\varphi(t)$ provoquant ainsi un courant collectif

$$i_c = n_0 \cdot e \cdot \frac{\dot{\varphi}}{Q_0} \quad (3)$$

Appliquant un champ électrique $\mathcal{E}$, l'ODC se déplace suivant une équation de mouvement

$$m^* \frac{\ddot{\varphi}}{Q_0} = e \cdot \mathcal{E} \quad (4)$$

m^* étant la masse d'inertie de l'ODC. Ce moyen de transport collectif de charge sans résistance dans les métaux unidimensionnels a été proposé par Fröhlich en 1954 comme mécanisme possible de supraconductivité, encore inexpliqué à l'époque.

1.2 Le modèle de Lee, Rice et Anderson

Avec les premiers métaux unidimensionnels synthétisés dans les années 1970 il a été possible de démontrer l'existence des systèmes portant un état fondamental ODC avec un vecteur d'onde $2k_F$ le long des chaînes. Dans leur modèle, Lee, Rice et Anderson (LRA) [5, 6, 7] considèrent la question du piégeage de la phase de l'ODC par le potentiel du réseau sous-jacent. En présence du piégeage, l'énergie E de l'ODC dépend de la phase et de l'amplitude de la modulation. L'ODC est soumis à une force de rappel

$$F = -\frac{\partial E}{\partial x} = -Q_0 \frac{\partial E}{\partial \varphi} \quad (5)$$

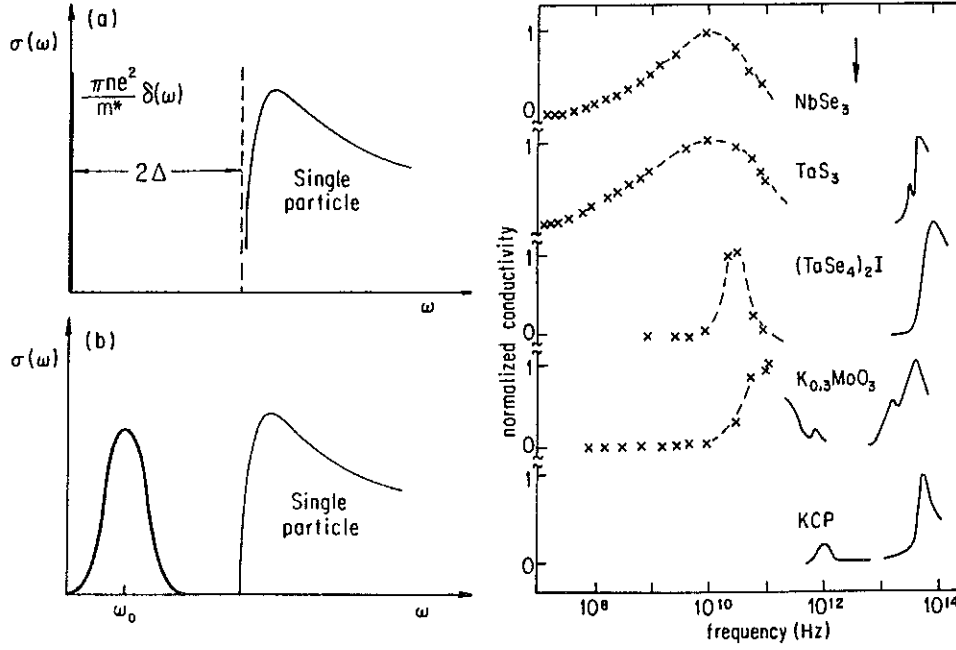


FIG. 2: A gauche : Conductivité schématique d'un système à ODC. A basse fréquence, la réponse du mode collectif a) sans piégeage, b) avec piégeage et amortissement. La réponse à haute fréquence est due aux excitations à une particule à travers le gap 2Δ . A droite : La conductivité expérimentale en fonction de la fréquence des composés à ODC NbSe_3 , $o\text{-TaS}_3$ (orthorhombique), $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$ et $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$. Les lignes solides représentent les contributions venant des excitations à travers le gap. Les contributions importantes à basse fréquence sont dues à la réponse du mode collectif piégé (croix et lignes hachurées). D'après Réf.[3].

agissant contre un déplacement de l'ODC d'une position de phase préférentielle φ_0 . Ainsi, l'ODC est piégée. Supposant une force de rappel harmonique $F = K \cdot \delta\varphi$ avec une constante de ressort $K = m^* \cdot \omega_0^2$ on obtient une équation de mouvement sous un champ électrique constant $\mathcal{E}$

$$m^* \frac{\ddot{\varphi}}{Q_0} = e \cdot \mathcal{E} - \left(\frac{m^* \omega_0^2}{Q_0} \right) \cdot \delta\varphi \quad (6)$$

pour des petits déplacements de phase $\delta\varphi$ par rapport à la position de piégeage φ_0 . L'équation décrivant un mouvement harmonique de la phase de l'ODC à une fréquence ω_0 mène à une conductivité dépendant de la fréquence

$$\sigma(\omega) = \frac{1}{L} \cdot \frac{e^2}{i\omega m^*} \cdot \frac{\omega^2}{\omega_0^2 - \omega^2} \quad (7)$$

avec L la longueur du système. Cette conductivité s'ajoute à la conductivité des particules excitées à travers le gap 2Δ de l'ODC et donne lieu à une absorption à faible fréquence dans le gap (Fig.(2)).

La constante diélectrique statique ε_S s'exprime dans la limite de basses fréquences

$$\varepsilon_S \approx \frac{4\pi e^2}{Lm^*} \cdot \frac{1}{\omega_0^2} \quad (8)$$

Pour un système à ODC piégée avec des fréquences de piégeage faibles, typiquement de l'ordre de 1 GHz, on obtient donc une constante diélectrique statique très élevée, typiquement de l'ordre de 10^7 .

LRA distinguent plusieurs mécanismes de piégeage :

- la commensurabilité de l'ODC avec le réseau cristallin
- l'interaction entre des chaînes voisines
- les impuretés du réseau cristallin

Dans le cas d'un potentiel commensurable le rapport entre le vecteur de modulation $\mathbf{Q}_0$ et un vecteur du réseau réciproque parental $\mathbf{G}$ est un chiffre entier N . Ainsi l'ODC se déplace dans un potentiel de période $2\pi/N$. Le potentiel peut être écrit

$$V(\varphi) \approx \left(\frac{\Delta}{W}\right)^N \cdot (1 - \cos(N\varphi)) \quad (9)$$

avec W étant la largeur de bande électronique.

L'interaction coulombienne entre des chaînes d'ODC voisines est à l'origine de la mise en ordre des chaînes à ODC à une température basse finie. Cette interaction provoque un potentiel de piégeage périodique dépendant de la différence des phases des chaînes à ODC voisines φ_1 et φ_2 :

$$V_{1,2} \approx \Delta_1 \Delta_2 \cdot \cos(\varphi_1 - \varphi_2) \quad (10)$$

Le troisième mécanisme, le piégeage par des défauts du réseau, est plus difficile car il se décrit généralement par un potentiel non-périodique en fonction de la phase de l'ODC. Dans le cas d'impuretés chargées distribuées aléatoirement le potentiel peut être écrit

$$V(\varphi) = \sum_i V_i \cos(\mathbf{Q}_0 \mathbf{x}_i + \varphi(\mathbf{x}_i)) \quad (11)$$

où $\mathbf{x}_i$ représente la position de l'impureté dans le système et V_i décrit l'amplitude du potentiel correspondant. Un tel potentiel conduit au piégeage de la phase de l'ODC dans un état fondamental inhomogène [6].

En présence de piégeage de l'ODC, LRA considèrent principalement deux cas limites : le piégeage fort et faible. Le piégeage fort est supposé s'appliquer dans le cas de potentiel de piégeage $V(\varphi)$ fort, par exemple des impuretés chargées introduites dans les chaînes, ou

une densité d'impuretés faible. Ces conditions provoquent l'adaptation de la phase locale $\varphi(\mathbf{x})$ de l'ODC aux phases φ_{imp} imposées par les impuretés. Entre les impuretés l'ODC est déformée élastiquement pour maintenir une phase $\varphi(\mathbf{x})$ continue dans le cristal.

Le cas de piégeage faible s'applique si le potentiel de piégeage est faible, par exemple pour des impuretés isoélectroniques, non-chargées, dans les chaînes, ou dans le cas d'une densité d'impuretés élevée. Ces conditions font qu'il est favorable que l'ODC se divise en domaines, dits domaines de Fukuyama-Lee-Rice (FLR). Les domaines voisins prennent des valeurs de phase d'ODC différentes mais constantes à l'intérieur des domaines. La taille longitudinale de ces domaines, la longueur FLR, excède la distance moyenne entre les impuretés. Les discontinuités de phase entre les domaines sont relaxées par la création de dislocations.

2 Matériaux : quelques systèmes à ODC

2.1 Systèmes du type MX_3

Parmi les systèmes trichalcogénures des métaux de transition du type MX_3 , des composés avec $M = \text{Ta, Nb, Zr, Hf, Ti}$ et $X = \text{S, Se, Te}$ ont été synthétisés. Toutefois, seulement le composé NbSe_3 , les deux phases de TaS_3 et une phase de NbSe_3 présentent une transition vers un état à ODC. La structure de ces systèmes se constitue de chaînes de prismes triangulaires MX_6 parallèles à l'axe b de la maille avec des atomes métalliques M situés aux centres des prismes (Fig.(3.a)).

Le composé NbSe_3 et la phase monoclinique ($m-$) de TaS_3 présentent deux transitions de phase avec des ODC incommensurables le long des chaînes : La première ODC apparaît au-dessous de T_{P1} et au-dessous de T_{P2} deux types d'ODC coexistent. La phase orthorhombique de TaS_3 montre une seule transition de Peierls. Les températures de transition de phase, les vecteurs de modulation ainsi que les paramètres de maille sont donnés dans le tableau 1.

Parmi les six chaînes par maille des composés monocliniques NbSe_3 et $m-\text{TaS}_3$ on distingue trois types de chaînes (Fig.(3.b)) qui contribuent différemment aux deux transitions de phase, donc aux ODC : l'étude détaillée de la structure de NbSe_3 au moyen des rayons X (van Smaalen et al.[8]) à l'ambiante et à basse température a permis d'identifier les modulations de réseau : l'ODC de la première transition de Peierls ($T_{P1}=145\text{ K}$) est liée aux chaînes du type III. Au-dessous de T_{P2} la deuxième ODC est créée par la condensation d'électrons des chaînes du type I. Les modulations de réseau se manifestent par des

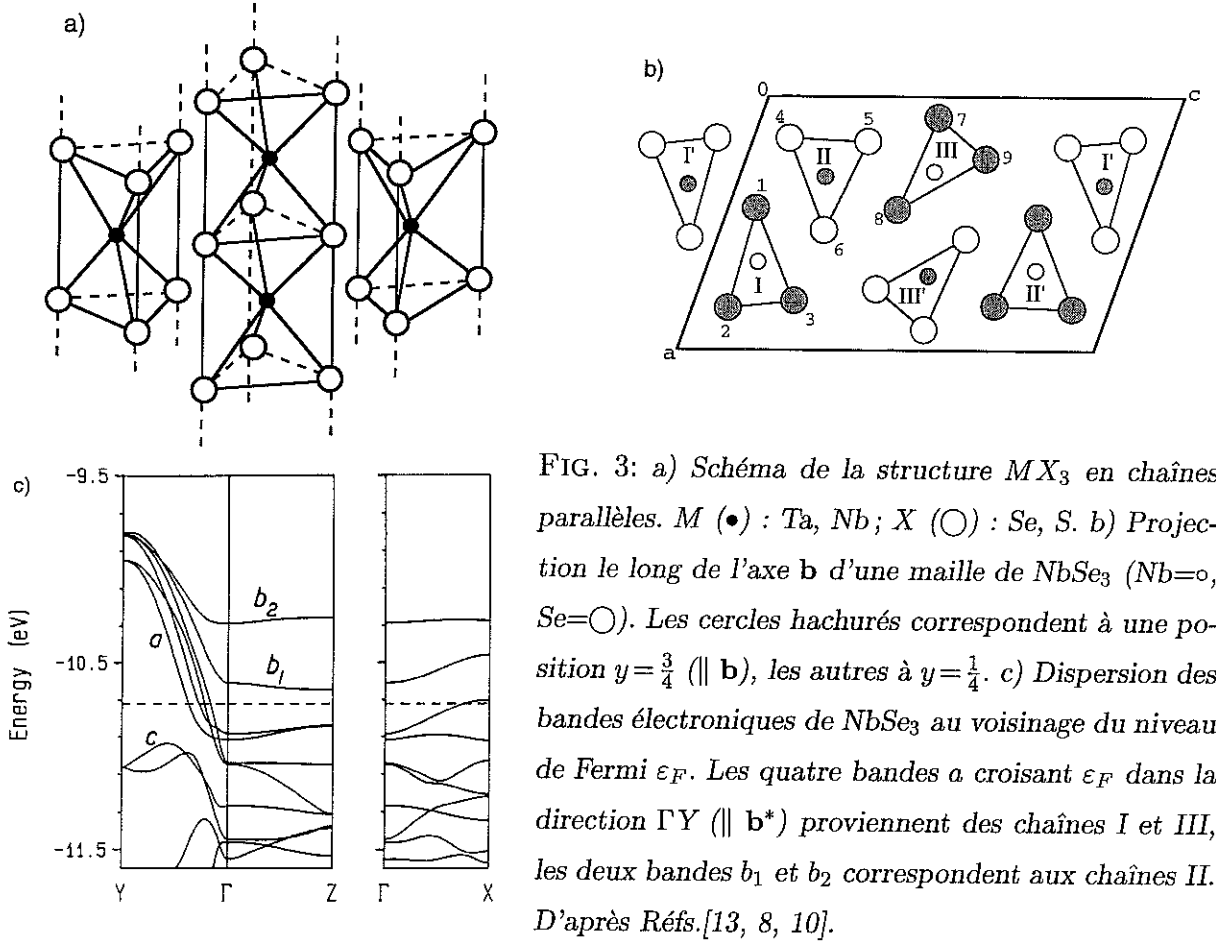


FIG. 3: a) Schéma de la structure MX_3 en chaînes parallèles. M ($\bullet$) : Ta, Nb; X ($\circ$) : Se, S. b) Projection le long de l'axe b d'une maille de $NbSe_3$ ($Nb=\bullet$, $Se=\circ$). Les cercles hachurés correspondent à une position $y = \frac{3}{4}$ ($\parallel b$), les autres à $y = \frac{1}{4}$. c) Dispersion des bandes électroniques de $NbSe_3$ au voisinage du niveau de Fermi ε_F . Les quatre bandes a croisant ε_F dans la direction ΓY ($\parallel b^*$) proviennent des chaînes I et III, les deux bandes b_1 et b_2 correspondent aux chaînes II. D'après Réfs.[13, 8, 10].

déplacements longitudinaux des atomes Nb dans les chaînes correspondantes. Les chaînes de type II ne participent pas aux ODC. Ces résultats sont en accord avec les calculs de bandes électroniques (Wilson [9] et Canadell et al.[10]). Les six chaînes créent six bandes électroniques dont quatre, correspondant aux chaînes de type I et III, croisent le niveau de Fermi ε_F (Fig.(3.c)) [10]. Avec des atomes Nb donnant deux électrons d par maille on obtient $\frac{1}{2}e^-$ par bande de conduction. Le fait que ces quatre bandes de conduction croisent ε_F indépendamment crée quatre valeurs de k_F légèrement différentes donnant lieu à la relation entre la valeur $2k_F$ de l'ODC et les valeurs $\tilde{k}_F$ des bandes de conduction des chaînes correspondantes : $2k_F^{(i)} = \tilde{k}_F^{(i,1)} + \tilde{k}_F^{(i,2)}$, avec $i=1, 2$ pour la première et la deuxième transition de Peierls, respectivement, donc correspondant aux chaînes du type III ($i=1$) ou aux chaînes du type I ($i=2$) [11].

Les études par rayons X des fluctuations de l'ODC au-dessus de la première transition de phase (Moudden et al.[12]) montrent un comportement quasi-bidimensionnel avec des rapports d'anisotropie de fluctuation de $\xi_{b^*}/\xi_{a^*} = 3.5 \pm 0.5$ et $\xi_{b^*}/\xi_{c^*} = 27 \pm 2$. Suivant Moudden et al. cette préférence d'ordre d'ODC dans le plan (a^* , b^*) vient du fait que l'ODC à haute température affecte seulement les chaînes du type III, qui composent des

plans infinis ($\mathbf{a}^*$, $\mathbf{b}^*$) dans la structure de NbSe_3 (Fig.(3.b)).

	groupe d'espace	paramètres de maille				T_P [K]	Q_{mod}
		a [Å]	b [Å]	c [Å]	β		
NbSe_3	$P2_1/m$	10.006	3.478	15.626	109.30°	145	(0,0.241,0)
						59	(0.5,0.260,0.5)
$m\text{-TaS}_3$	$P2_1/m$	9.515	3.3412	14.912	109.99°	240	(0,0.253,0)
						160	(0.5,0.247,0.5)
$o\text{-TaS}_3$	$C222_1$	36.804	3.34	15.173		215	(0.5,0.125,0.25)

TAB. 1: Données des structures et surstructures de NbSe_3 (monoclinique) et $m\text{-}/o\text{-TaS}_3$ (monoclinique/orthorhombique). D'après Réf.[13].

2.2 Systèmes du type $(\text{MX}_4)_n\text{Y}$

Les composés tétrachalcogénures des métaux de transition $(\text{MX}_4)_n\text{Y}$ (Réf.[13]) avec $M = \text{Nb}$ ou Ta , $X = \text{Se}$ et $n = 2, 3$ ou $\frac{10}{3}$ sont constitués de chaînes MX_8 parallèles à l'axe $\mathbf{c}$ de la maille, séparées par des halogénures $\text{Y} = \text{I}$ ou Br . Les chaînes MX_8 sont formées d'une succession d'atomes M et de plans contenant des motifs rectangulaires X_4 . Les orientations des motifs X_4 contenus dans deux plans successifs sont reliées par une rotation d'environ 45° . La structure en chaînes de $(\text{MX}_4)_n\text{Y}$ est montrée schématiquement en figure (4.a,b)). Parmi ces tétrachalcogénures de métaux de transition, des états à ODC ont été trouvés pour les composés $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$, $(\text{NbSe}_4)_2\text{I}$ et $(\text{NbSe}_4)_{10}\text{I}_3$. Les deux composés $(\text{MSe}_4)_2\text{I}$ sont isostructuraux. Les données de structure et de surstructure sont résumées au tableau 2.

A l'ambiante les deux systèmes $(\text{MSe}_4)_2\text{I}$ présentent des distances $M\text{-}M$ uniformes le long des chaînes, pendant que dans les autres composés les distances $M\text{-}M$ sont modulées avec la périodicité des positions des halogénures dans la phase métallique [14]. Les distances $M\text{-}M$ uniformes provoquent un gap d'énergie électronique réduit dans les composés $(\text{MSe}_4)_2\text{I}$ par rapport aux composés avec $n \neq 2$.

La modulation des distances intrachaines $M\text{-}M$ peut également être déduite du taux de remplissage des bandes de conduction (Gressier et al.[15]). Le remplissage de bandes électroniques de $\frac{1}{3}$ du composé *non*-ODC $(\text{NbSe}_4)_3\text{I}$ correspond à une trimérisation des atomes Nb ; pour le composé $(\text{NbSe}_4)_{10}\text{I}_3$ avec un taux de remplissage de bande de $\frac{7}{20}$ on s'attend à une "pentamérisation". Ces deux modulations des positions M à l'ambiante sont

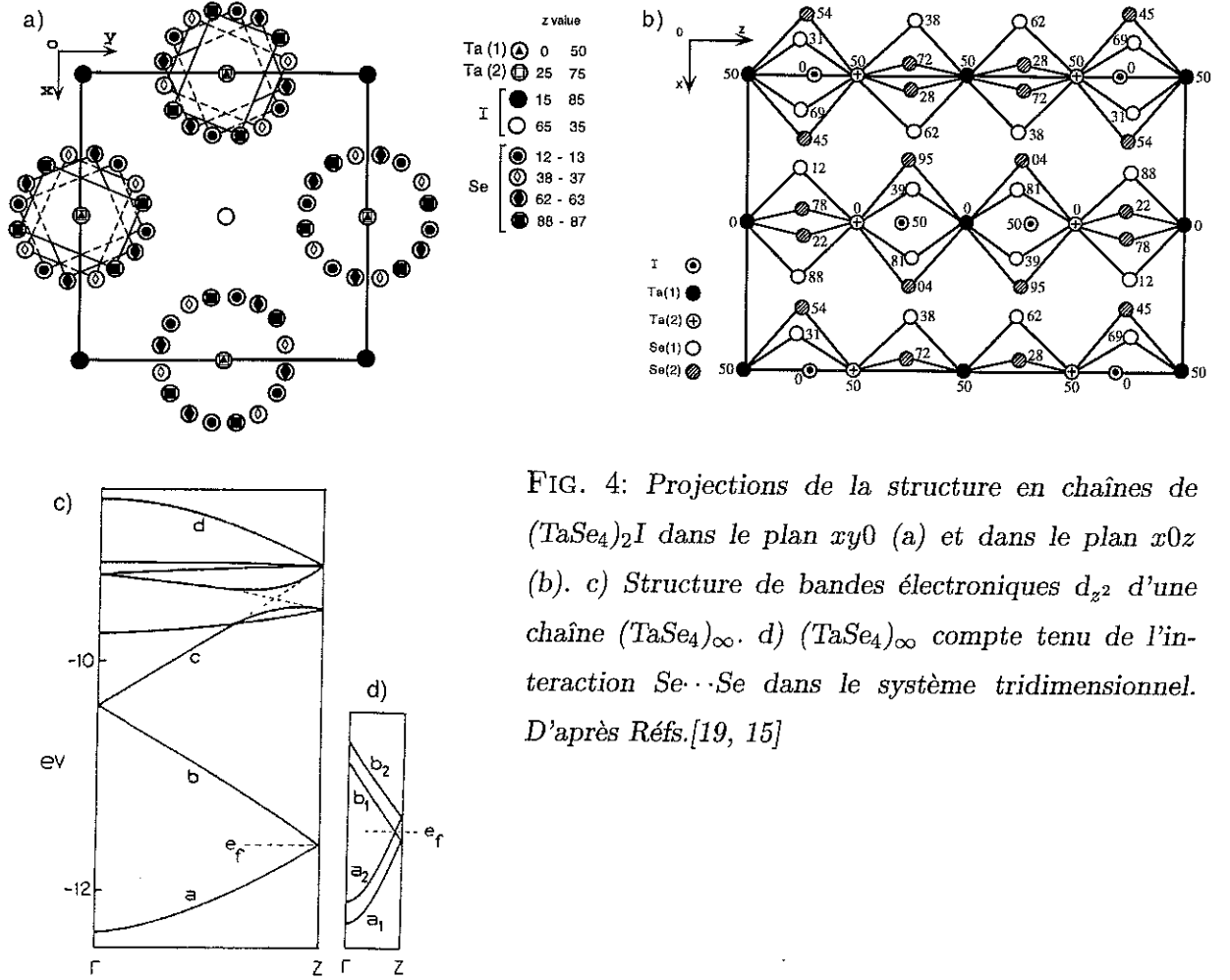


FIG. 4: Projections de la structure en chaînes de $(TaSe_4)_2I$ dans le plan $xy0$ (a) et dans le plan $x0z$ (b). c) Structure de bandes électroniques d_{22} d'une chaîne $(TaSe_4)_\infty$. d) $(TaSe_4)_\infty$ compte tenu de l'interaction $Se \cdots Se$ dans le système tridimensionnel. D'après Réfs.[19, 15]

en fait observées expérimentalement en accord avec des prédictions théorique. Par contre, pour les composés $(MSe_4)_2I$ le remplissage de bandes de $\frac{1}{4}$ correspond une tétramérisation des atomes M , en désaccord avec les observations expérimentales, où les distances $M-M$ ont été trouvées uniformes dans l'état métallique.

Les études des fluctuations prétransitionnelles dans le composé $(TaSe_4)_2I$ par diffusion de neutrons (Lorenzo et al.[16]) et de rayons X (Requardt et al.[17]) ont montré des fluctuations presque isotropes avec des rapports de l'ordre de 2 entre les longueurs de corrélation le long des chaînes et perpendiculairement aux chaînes. Cette anisotropie est bien inférieure à celle observée dans d'autres systèmes à ODC comme $NbSe_3$ ou $K_{0.3}MoO_3$ (section précédente et suivante, respectivement), montrant des fluctuations clairement anisotropes. Les exposants critiques obtenus dans la Réf.[17] ne correspondent pas à des valeurs attendues pour une transition de phase de deuxième ordre comme la transition de Peierls. Par contre ils sont interprétables en supposant une transition de phase du premier ordre diffuse.

A ces particularités de $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$ s'ajoutent les observations suivantes :

- le vecteur de modulation $\mathbf{Q}_{mod}$ a trois composantes incommensurables, toutes indépendantes de la température et très sensibles aux faibles dopages isoélectroniques ; ces comportements sont différents des autres systèmes prototypes à ODC comme NbSe_3 ou $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$
- un ramollissement faible d'une branche acoustique au vecteur $\mathbf{Q}_{mod}$ à la température de transition de phase, inhabituelle pour un système à ODC, qui montre généralement une anomalie de Kohn marquée (section 3)

Ces propriétés suggèrent que la transition de phase de $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$ demande une modélisation plus sophistiquée que seulement une transition de Peierls.

	groupe d'espace	paramètres de maille			T_P [K]	$\mathbf{Q}_{mod}$
		a [Å]	b [Å]	c [Å]		
$(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$	I422	9.531	9.531	12.824	263	(0.045,0.045,0.085)
$(\text{NbSe}_4)_2\text{I}$	I422	9.515	9.515	12.80	210	(0.065,0.065,0.159)
$(\text{NbSe}_4)_{10}\text{I}_3$	P4/mcc	9.461	9.461	31.91	285	(0,0,0.487)

TAB. 2: Structures tétragonales et surstructures des composés $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$, $(\text{NbSe}_4)_{10}\text{I}_3$ (d'après Réf.[13]) et pour $(\text{NbSe}_4)_2\text{I}$ (Fujishita et al.[20]).

2.3 Les bronzes bleus

Les bronzes de molybdène $A_x\text{Mo}_m\text{O}_n$ [21] se séparent en trois types de composés stoechiométriques : les bronzes pourpres avec une formule stoechiométrique $A_{0.9}\text{Mo}_6\text{O}_{17}$ ($A = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ et Tl), les bronzes rouges $A_{0.33}\text{MoO}_3$ ($A = \text{Li}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ et Tl) et, structurellement très similaires, les bronzes bleus $A_{0.3}\text{MoO}_3$, ces derniers avec $A = \text{K}, \text{Rb}$, et Tl . Ces bronzes se composent généralement d'octaèdres MoO_6 liés par les sommets ou par les arêtes, sauf les bronzes pourpres, qui se composent d'octaèdres et de tétraèdres de MoO_4 . Malgré leurs similarités chimiques les bronzes de molybdène présentent des comportements électroniques bien différents : les bronzes pourpres sont caractérisés par une structure de bande et un comportement quasi-bidimensionnel (2D). Ils subissent une transition de Peierls, tandis que les bronzes rouges se présentent comme des matériaux semiconducteurs avec une conductivité électrique plusieurs ordres de grandeur inférieure

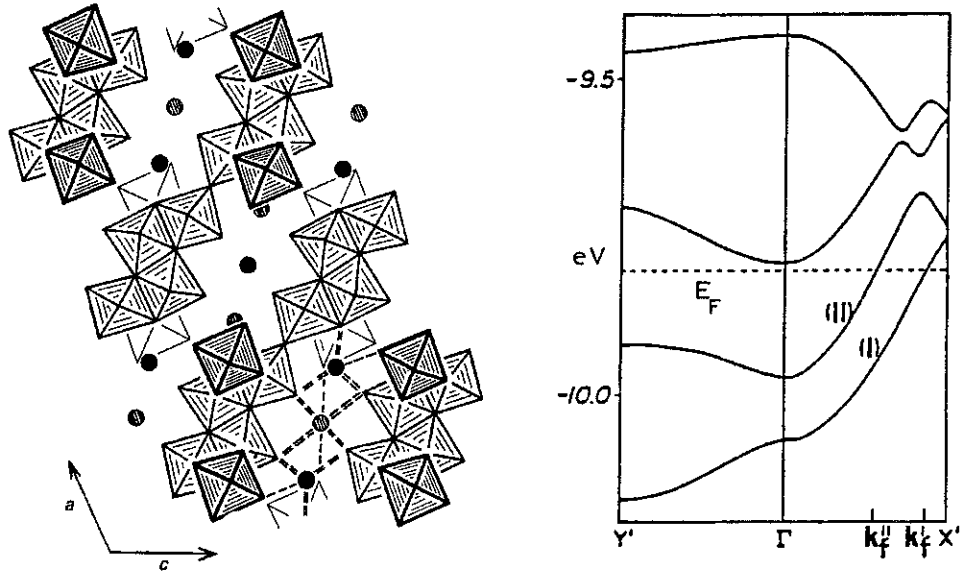


FIG. 5: A gauche : Schéma de la structure de $K_{0.3}MoO_3$ en plans d'octaèdres de MoO_6 séparés par des ions de potassium, montrée en projection le long de la direction $[0,1,0]$. Les potassium sont situés au niveau $y = 0$ (cercles hachurés) et au niveau $y = \frac{1}{2}$ (cercles pleins). A droite : Dispersion des bandes électroniques de $K_{0.3}MoO_3$ au voisinage du niveau de Fermi ε_F pour des vecteurs d'onde le long la direction parallèle aux chaînes ($\Gamma X'$) et perpendiculaire aux chaînes ($\Gamma Y'$). D'après Réfs.[22, 11]

aux deux autres bronzes de molybdène. Les bronzes bleus $A_{0.3}MoO_3$ présentent un comportement électronique quasi-unidimensionnel (1D) avec une transition de Peierls. Dans les bronzes bleus des calculs de bandes électroniques (Whangbo et al.[23]) ont montré deux bandes (I, II) non-dégénérées remplies de trois électrons provenant des atomes de métal monovalents. Ces bandes croisent le niveau de Fermi en deux positions différentes $k_F^{(I)}$, $k_F^{(II)}$ (Fig.(5)). Similaire au cas de $NbSe_3$ la valeur de $2k_F$ de l'ODC se compose selon la relation : $2k_F = k_F^{(I)} + k_F^{(II)}$, donc d'un "nesting" entre les deux $k_F^{(I,II)}$ des bandes de conduction (Pouget et al.[24]).

Les bronzes bleus présentent une structure monoclinique formée de plans d'octaèdres MoO_6 infinis avec des liaisons "interplans" par les cations A^+ . Dans les plans, comprenant la direction quasi-unidimensionnelle $[0,1,0]$ et la direction $[1,0,2]$, les octaèdres sont groupés en blocs de dix. Dans ces blocs les octaèdres sont liés par des sommets ou des arêtes, les blocs étant interliés par des sommets. Les données de structure et de l'état à ODC sont résumées dans le tableau 3, la structure est donnée schématiquement en Fig.(5), un schéma de la polarisation de l'ODC est donné en figure (8.b).

L'étude de fluctuation prétransitionnelles au moyen des rayons X (Girault et al.[25]) a

montré l'existence d'un régime de fluctuations tridimensionnelles (3D) au-dessus de la transition de phase ($T_P = 180$ K). Les dépendances en température du paramètre d'ordre au-dessous de T_P , de la susceptibilité et des longueurs de corrélation dans le régime 3D suivent bien des lois de puissance conventionnelles pour une transition du deuxième ordre. Les rapports des longueurs de corrélation dans ce régime montrent une anisotropie moyenne de 3 et 5 entre la direction quasi-unidimensionnelle $\mathbf{b}^*$ des chaînes et les deux directions perpendiculaires. Au-dessus d'une température de 200 K la longueur de corrélation perpendiculaire aux plans de MoO_6 est inférieure à la distance "interplan" ce qui correspond à un régime de fluctuations bidimensionnelles [26].

	groupe d'espace	paramètres de maille			
		a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [°]
$\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$	C2/m	18.2587	7.5502	9.8614	117.661
$\text{Rb}_{0.3}\text{MoO}_3$		18.6354	7.555	10.094	118.842
$\text{Tl}_{0.3}\text{MoO}_3$		18.486	7.5474	10.0347	118.377

	T_P [K]	Q_{mod}
$\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$	180	(0,0.749,0.5)
$\text{Rb}_{0.3}\text{MoO}_3$	180	(0,0.75,0.5)
$\text{Tl}_{0.3}\text{MoO}_3$	180 (170 [27])	(0,0.747,0.5)

TAB. 3: Structures et surstructures des composés monocliniques bronzes bleus $A_{0.3}\text{MoO}_3$, $A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Tl}$. D'après Gressier et al.[21] et Moudden et al.[27] (pour $\text{Tl}_{0.3}\text{MoO}_3$).

2.4 Les composés à chaînes de platine

Il existe une large gamme de composés quasi-unidimensionnels (Q1D) à chaînes de platine [28] dont font partie les premiers systèmes quasi-unidimensionnels synthétisés. Ces systèmes sont principalement constitués d'empilement de plans PtL séparé par des atomes ou des molécules. Ces composés sont classifiés par leur "ligand" L comprenant essentiellement deux groupes : les tétracyano-platinates (CP) avec un ligand $L = (\text{CN})_4$, et les bis-oxalato-platinates (OP) avec $L = (\text{C}_2\text{O}_4)_2$. Quelques autres sels de platine ont été synthétisés avec des ligands L différents, par exemple $(\text{Cu}_4\text{O}_4)_2$, $(\text{C}_5\text{O}_5)_2$ ou $(\text{S}_2\text{C}_2(\text{CN})_2)_2$. Les sels de platine OP ne présentent pas une transition de Peierls simple mais plutôt une compétition de plusieurs instabilités [28]. Par contre, les sels de platine CP subissent une transition vers un état fondamental à ODC [29].

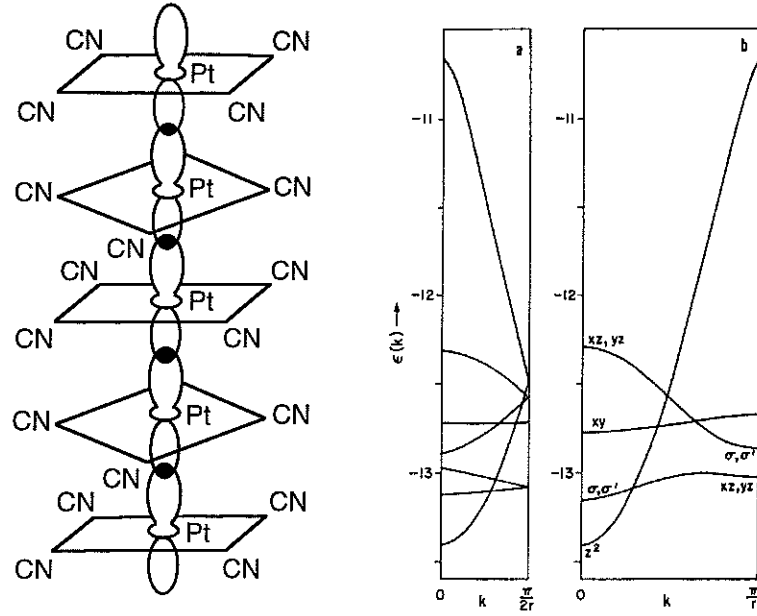


FIG. 6: A gauche : Schéma d'une chaîne de $Pt(CN)_4$: les plans de ligand $(CN)_4$ successifs sont tournés d'un angle de 45° afin de réduire la répulsion entre les (CN) . Le long de l'axe Q1D les orbitales d_{z^2} s'imbriquent. A droite : Dispersion des bandes électroniques occupées des chaînes $Pt(CN)_4^{2-}$. a) Avec rotation entre les plans $Pt(CN)_4^{2-}$ successifs, b) sans rotation. D'après Réfs.[28, 30]

La figure (6) montre schématiquement une des chaînes de KCP avec l'empilement des plans $Pt(CN)_4$ tourné l'un par rapport à l'autre pour réduire le potentiel répulsif entre les groupes (CN) . Quelques données structurales sont résumées au tableau 4, la polarisation de l'ODC est montrée schématiquement en Fig.(8.a).

La structure électronique de KCP est relativement simple montrant seulement une bande croisant le niveau de Fermi (Fig.(6)) (Whangbo et al.[30]). Cette bande est remplie à 85% avec deux électrons donnés par le Pt, dont 0.3 électron est repris par le Br, correspondant à une valeur de $2k_F$ de $0.7c^*$ correspondant très bien à la valeur observée expérimentalement.

Les études de diffusion de neutrons de Lynn et al.[31] sur KCP(Br) ont permis d'accéder à des informations sur les fluctuations d'ODC perpendiculaires aux chaînes. Ces données montrent qu'à partir d'une température de 150 K ($\approx T_P + 40$ K) les fluctuations prennent un caractère unidimensionnel : la longueur de corrélation transversale devient inférieure à la distance interchaîne, tandis que la longueur de corrélation le long des chaînes reste bien supérieure au paramètre de maille c .

	groupe d'espace	paramètres de maille			T_P [K]	Q_{mod}
		a [Å]	b [Å]	c [Å]		
KCP(Br)	P4mm	9.83	9.83	5.69	100 - 120	(0.5, 0.5, 0.703)

TAB. 4: Données de la structure et surstructure de $K_2[Pt(CN)_4]X_{0.3} \cdot 3.2 D_2O$ (KCP(Br)). Données prises en [32].

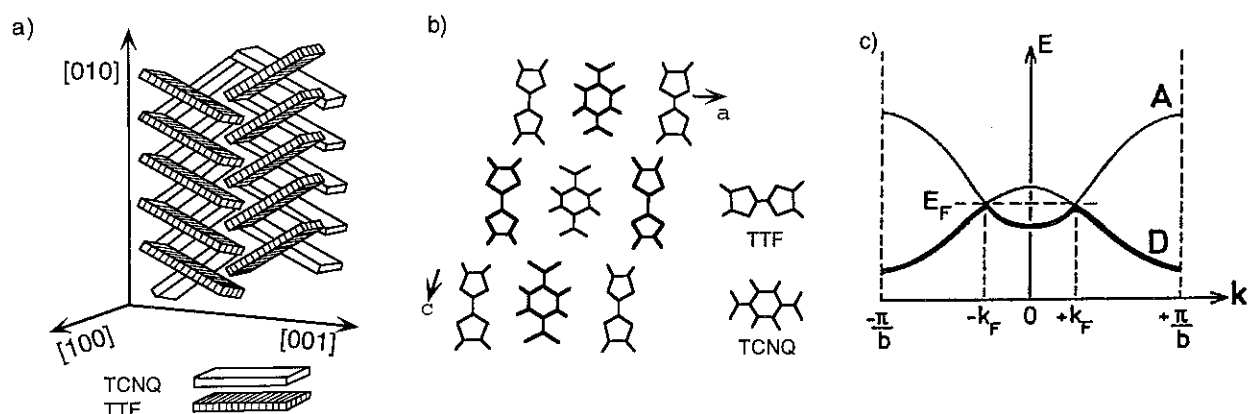
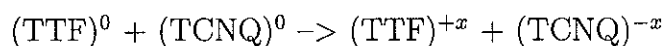


FIG. 7: a) Représentation schématique de l'empilement "herringbone" des molécules TTF (tétrathiafulvalène) et TCNQ (tétracyanoquinodiméthane). b) Projection d'une maille perpendiculairement aux chaînes dans le plan (a, c). c) Dispersion schématisée des bandes électroniques du donneur (D) et de l'accepteur (A) des sels de transfert comme TTF-TCNQ. [34, 11].

2.5 Systèmes organiques à ODC

Parmi les conducteurs quasi-unidimensionnels il existe aussi une grande variété de composés organiques, les sels organiques de transfert de charge constitués d'un empilement de molécules "donneuses" et "accepteuses" de charge. Comme ce mémoire est centré sur les composés à ODC inorganiques on se contentera de donner quelques détails sur le composé TTF-TCNQ, prototype du sel à transfert de charge.

La figure (7.a,b) montre l'arrangement des molécules TTF (tétrathiafulvalène) et TCNQ (tétracyanoquinodiméthane) dans le plan perpendiculaire aux chaînes et leur empilement le long des chaînes. La bande électronique de ce composé provient d'un recouvrement des orbitales moléculaires P_π le long de la direction de l'empilement induisant un transfert de charge



Dans le cas de TTF-TCNQ avec deux électrons à partager entre les molécules, le nombre d'électrons transférés à l'accepteur est égal au nombre des trous créés dans le donneur,

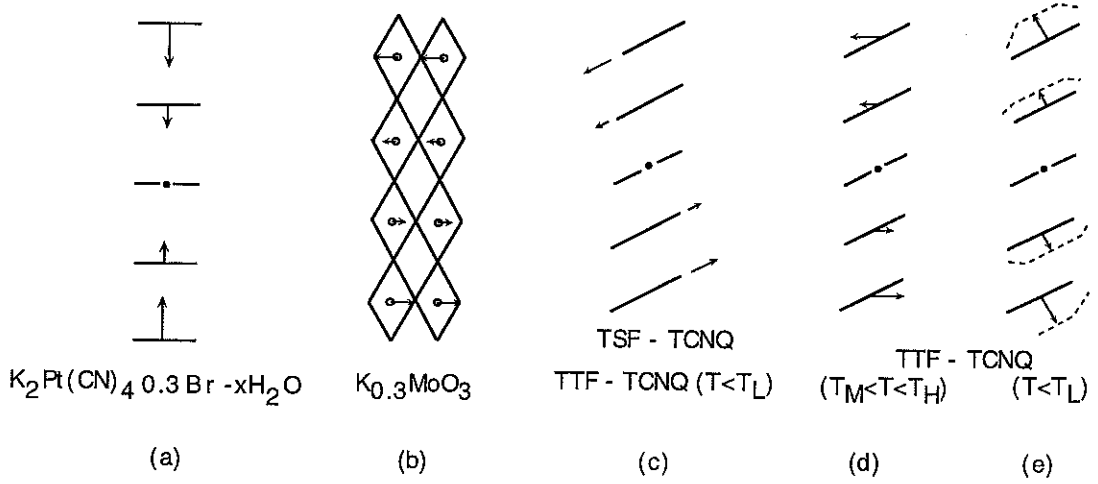


FIG. 8: Représentation schématique des polarisations des ODC à $2k_F$ pour (a) $KCP(Br)$, (b) $K_{0.3}MoO_3$, (c) $TSF-TCNQ$ et (d) $TTF-TCNQ$ ($T_H < T < T_M$). (c) et (e) montrent la polarisation d'ODC de $TTF-TCNQ$ pour $T < T_L$. Fig. adaptée de Réf.[11].

ce qui mène à une valeur de k_F commune pour les bandes électroniques du donneur et de l'accepteur. La structure de bande est montrée schématiquement en Fig.(7.c).

Dans ce composé les modulations liées aux ODC ont pu être attribuées aux molécules TCNQ, aussi bien dans le régime des fluctuations unidimensionnelles ($T > T_H = 54$ K) que dans la première phase d'ODC ($T_H > T > 49$ K = T_M). Dans la deuxième phase à basse température ($T_M > T > 38$ K = T_L), une nouvelle modulation apparaît sur les chaînes du molécule TTF. Au-dessous de T_L , les modulations sur les deux chaînes de molécules coexistent. Les polarisations des différentes ODC de $TTF-TCNQ$ sont données schématiquement en Fig.(8.c-e).

	groupe d'espace	paramètres de maille			
		a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [°]
TTF-TCNQ	P2 ₁ /c	12.298	3.819	18.468	104.46

	T_P [K]	Q_{mod}
TTF-TCNQ	54 (T_H)	$(\frac{1}{2}, 0.295, 0)$
	49 (T_M)	$(q_a(T), 0.295, 0)$
	38 (T_L)	$(\frac{1}{4}, 0.295, 0)$

TAB. 5: Structure et des surstructures du sel organique à transfert de charge $TTF-TCNQ$. D'après Réfs.[11, 33].

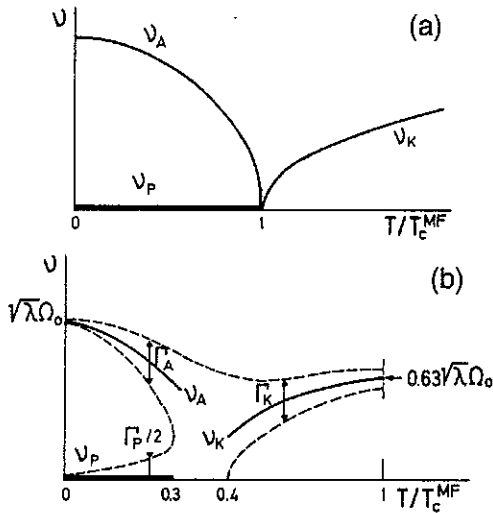


FIG. 9: a) Comportement en champ moyen de la fréquence du mode mou (ν_K), de l'amplitudon (ν_A) et du phason (ν_P) en fonction de la température. b) Représentation schématique de la dépendance de température des fréquences ν_K , ν_A et ν_P de la fonction de réponse $S(2k_F, \nu)$ d'une chaîne de Peierls (Tutiš et Barišić [35]). Les Γ_i montrent les largeurs à mi-hauteur correspondantes. D'après Réf.[36].

3 L'anomalie de Kohn

Un trait caractéristique des systèmes à ODC est l'anomalie de Kohn géante : un ramollissement marqué d'une branche de phonon au voisinage du vecteur d'onde Q_{mod} de la modulation du réseau, c'est-à-dire de l'ODC, lorsque, pour $T > T_P$, la température s'approche de la température T_P de la transition de phase. Du point de vue de la description displacive de la transition de Peierls l'anomalie se présente comme un effet précurseur de la transition menant à un "freezing out" des oscillations atomiques du phonon mou et finalement à un déplacement d'atomes gelé avec une énergie de phonon égale à zéro dans un système idéal. Au-dessous de la transition de Peierls le mode mou se scinde en deux branches dont une à l'énergie zéro au vecteur $Q_{mod} = 2k_F$ et correspond à des oscillations de la phase de l'ODC : le phason. La deuxième branche correspondant aux oscillations de l'amplitude de l'ODC, l'amplitudon, remonte à une énergie finie.

Dans le cadre de la théorie de champ moyen (MF, "mean field") les dépendances en température des fréquences du mode mou à la position de l'anomalie de Kohn ainsi que de l'amplitudon suivent une loi $\propto \sqrt{|T - T_P^{(MF)}|}$ (Fig.(9.a)). Ce cadre ne rend pas compte de l'importance des fluctuations dans un système de basse dimensionalité. Dans la théorie LRA l'effet des fluctuations d'un système quasi-unidimensionnel est pris en compte ce qui entraîne une température de transition de phase $T_P \approx \frac{1}{4} \cdot T_P^{(MF)}$.

Le comportement en température a été étudié numériquement par Tutiš et Barišić [35] pour un système de Peierls unidimensionnel. Ces résultats montrent un mode mou suramorti entre $0.4 \cdot T_P^{(MF)}$ et $0.3 \cdot T_P^{(MF)}$. Les modes d'amplitude et de phase de l'ODC ne sont séparés qu'au-dessous de $0.3 \cdot T_P^{(MF)}$ (Fig.(9.b)). Le comportement d'une telle "chaîne de Peierls" peut être modifié par des couplages 3D entre des chaînes Q1D dans un système réel. Un

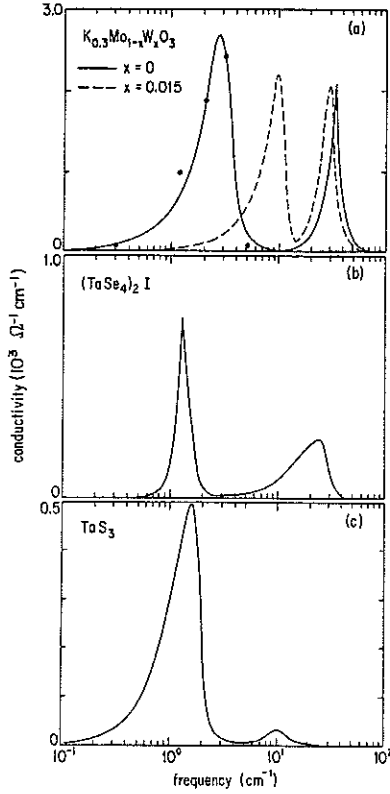


FIG. 10: Conductivité optique dans la gamme spectrale de micro-onde à infrarouge lointain obtenue par l'analyse de Kramers-Kronig : a) pour $K_{0.3}MoO_3$ pure et dopé avec 1.5% de W, b) pour $(TaSe_4)_2I$ et c) pour TaS_3 . Le premier pic correspond au phason piégé, le deuxième est attribué au mode d'état lié Degiorgi et Grüner [37].

couplage suffisamment fort diminue l'amplitude des fluctuations avec une augmentation de la fréquence du mode mou ainsi qu'un découplage plus important des fluctuations du phason et de l'amplitudon. Un tel comportement est observé dans le cas de $K_{0.3}MoO_3$ avec une séparation amplitudon-phason à $\approx 0.5 \cdot T_P^{MF}$ (Pouget et al.[36]).

Les lois de dispersion des modes amplitudon et phason de l'ODC sont données dans le modèle de LRA :

$$\omega_A^2(Q) = \omega_A^2(2k_F) + \frac{1}{3} \frac{m^*}{M^*} \cdot [v_F(Q - 2k_F)]^2 \quad (12)$$

$$\omega_\varphi^2(Q) = \sqrt{\frac{m^*}{M^*}} \cdot v_F(Q - 2k_F) \quad (13)$$

avec $\omega_A(2k_F) = \sqrt{\lambda} \cdot \omega_0(2k_F)$. Ici λ est la constante de couplage électron-phonon renormalisant la fréquence $\omega_0(2k_F)$ du phonon en absence d'un couplage électron-phonon. Le rapport $\frac{M^*}{m^*}$ des masses effectives des électrons (m^*) et de l'ODC (M^*) suit l'expression

$$\frac{M^*}{m^*} = 1 + \frac{4}{\lambda} \cdot \left[\frac{\Delta}{\omega_0(2k_F)} \right]^2 \quad (14)$$

Dans un système réel avec présence de défauts ou d'impuretés le mode mou ne peut descendre à l'énergie zéro mais reste à une énergie de phason piégé finie. Ce gap de phason est observable par exemple dans des spectres de conductivité optique (Fig.(10), voir aussi Fig.(2) en partie 1.2).

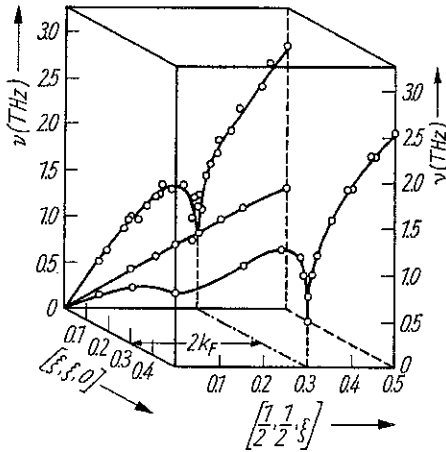


FIG. 11: Surface de dispersion des phonons à température ambiante dans KCP(Br). L'anomalie géante de Kohn est observée dans la branche acoustique longitudinale polarisée le long des chaînes (Comès et al.[38]).

Expérimentalement, des anomalies de Kohn géantes ont été observées pour les composés inorganiques $K_{0.3}MoO_3$ et KCP(Br).

Pour ce dernier, les propriétés dynamiques de la transition de Peierls ainsi que du réseau sous-jacent ont été étudiées par diffusion de neutrons inélastique (Renker et al.[39], Lynn et al.[31], Comès et al.[38] et Carneiro et al.[32]), par réflectivité infrarouge (IR) (Brüesch et al.[40]) et par diffusion Raman (Steigmeier et al.[41]).

La figure (11) montre une partie de la surface de dispersion des phonons de KCP(Br) avec son anomalie de Kohn géante à température ambiante, c'est-à-dire plus que 150 K supérieure à la température de transition ($T_P = 100 \dots 120$ K). La fréquence du mode mou se trouve près de 0.5 THz (2 meV). Toutefois, l'anomalie de Kohn se révèle tellement étroite dans l'espace réciproque que la fréquence du mode mou ne peut être déterminée que par interpolation.

Au-dessous de T_P , le mode de phase piégé de l'ODC est observé à presque la même fréquence que le mode mou avec une énergie de 1.9 meV obtenue par réflectivité IR [40]. L'amplitudon se mesure à une énergie de 5.5 meV par diffusion Raman pour KCP(Br) hydrogéné et à 4.7 meV pour KCP(Br) deutéré [41]. Mesuré par diffusion de neutrons l'énergie de l'amplitudon vaut 6 meV [31, 32]. Remarquablement, les énergies de ces modes (le mode mou, le phason, l'amplitudon) varient très peu avec la température [28].

Des études par diffusion de neutrons inélastique sur le système $K_{0.3}MoO_3$ montrent le ramollissement fort du mode mou de l'anomalie de Kohn géante (Pouget et al.[36]). La figure (12) montre le comportement en température du mode mou ainsi que de l'amplitudon et du phason : mesuré entre la température ambiante et la température de la transition T_P la fréquence du mode mou baisse d'une fréquence de 1 THz (4.1 meV) à l'ambiante à 0.4 THz (1.6 meV) près de T_P . Au-dessous de la transition de Peierls ce mode se sépare en un amplitudon et un phason, l'amplitudon étant observé à 1.4 THz (5.8 meV) près de

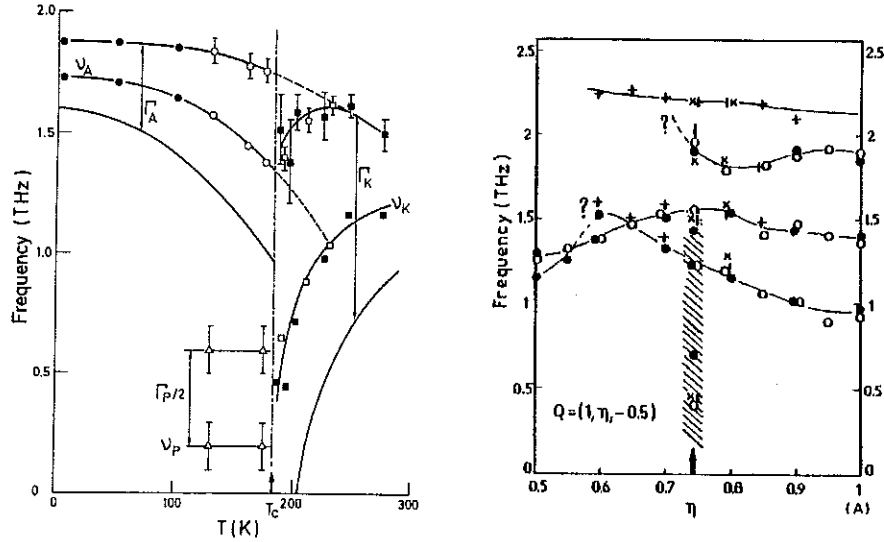


FIG. 12: A gauche : Dépendance en température des fréquences de l'anomalie de Kohn ν_K , de l'amplitudon ν_A et du phason ν_P de $K_{0.3}MoO_3$ obtenue par diffusion de neutrons [36] et par réflectivité IR [42]. Les Γ_i représentent les largeurs à mi-hauteur des modes mesurés. A droite : Branches de phonon à basses fréquences de $K_{0.3}MoO_3$ à 130 K ($\bullet$, $\circ$, $\times$) et 100 K ($+$). La partie hachurée indique les modes de phonon non-résolues (phason). D'après Réfs.[36, 43].

la transition, augmentant jusqu'à 1.7 THz (7 meV) à basse température loin de T_P . Ces fréquences d'amplitudon sont en bon accord avec des résultats obtenues par diffusion Raman (Travaglini et Wachter [42]).

A partir de leurs résultats Pouget et al.[36] obtiennent une fréquence de phason piégé de 0.2 THz (0.8 meV), une valeur qui peut être considérée comme une estimation, car comme pour KCP, l'anomalie de Kohn est trop étroite pour être bien résolue par diffusion de neutrons (Fig.(12)). Toutefois, cette fréquence du mode de phase d'ODC piégé est proche de la fréquence du mode piégé de 3.33 cm^{-1} (0.4 meV) obtenue par mesure de la réflectivité IR (Degiorgi et al.[37].

L'anomalie de Kohn de $K_{0.3}MoO_3$ observée par diffusion de neutrons montre un découplage entre l'amplitudon et le phason entre $T \approx 230\text{ K}$ et T_P , une gamme de température correspondant à $0.5 \cdot T_P^{(MF)}$. Ce comportement diffère d'un système strictement 1D (où la séparation amplitudon-phason est attendue entre $0.3 \cdot T_P^{(MF)}$ et $0.4 \cdot T_P^{(MF)}$ [35], Fig.(9.b)), mais il est toutefois consistant avec des résultats de mesure de longueurs de corrélation des fluctuations présentant un régime de fluctuations 3D, étroit en température, suivi par un large régime de fluctuations bidimensionnelles [25].

4 Conductivité non-linéaire et phénomènes accompagnants

4.1 La conductivité non-linéaire et le champ seuil

La propriété de transport la plus connue des systèmes à ODC est la conductivité électrique non-linéaire obtenue en appliquant un champ électrique supérieur à un champ seuil (Fig.(13)). Ce transport de courant non-ohmique a été attribué à la conductivité de Fröhlich par Bardeen [44] qui a montré que la variation de la conductivité avec le champ électrique E peut être écrite comme :

$$\sigma(E) = \sigma_{ohm} + \sigma_{cdw} \cdot \left(1 - \frac{E_T}{E}\right) \cdot \exp\left(-\frac{E_0}{E}\right) \quad (15)$$

σ_{ohm} est la contribution dans le régime de conductivité linéaire, σ_{cdw} la contribution non-linéaire de l'ODC, E_T le champ seuil et $E_0 = \alpha E_T$ un champ d'activation. Pour le composé à ODC NbSe₃ α prend typiquement la valeur $\alpha = 1$ pour la première transition de phase et la valeur $\alpha = 2$ pour la deuxième transition [13]. L'existence d'un champ seuil fini est liée au piégeage de l'ODC par les impuretés, les défauts de volume (par exemple les joints de grains) ou de surface, et aussi aux contacts électriques où le courant est injecté ou extrait. Un champ électrique supérieur au champ seuil dépiège l'ODC créant un état de l'ODC glissant le long de l'échantillon. L'augmentation à basse température met en évidence une activation thermique du dépiégeage. L'influence du piégeage due aux impuretés est traitée dans la théorie LRA dans les deux cas limite : le piégeage fort, pour lequel le champ seuil augmente linéairement avec la densité n_i d'impuretés et le piégeage faible où le champ seuil augmente avec n_i^2 . Expérimentalement, l'augmentation du champ seuil avec la concentration d'impuretés a été observée dans plusieurs études effectuées par exemple sur les composés NbSe₃ [45, 46, 47, 48, 49, 50] et TaS₃ [50, 51, 52] avec des impuretés introduites par dopage isoélectronique (par exemple Ta dans NbSe₃) et non-isoélectronique (par exemple Ti dans NbSe₃). Généralement, les impuretés isoélectroniques sont présumées agir comme centres de piégeage faible. Par contre, les impuretés non-isoélectroniques créant des défauts chargés sont présumées être des centres de piégeage fort. Les études effectuées n'ont pas pu clairement distinguer entre ces deux limites, piégeage faible ou fort, ayant même donné des résultats contradictoires : des impuretés Ta ainsi que Ti introduites dans NbSe₃ ont été classées comme centres de piégeage faible par Brill et al.[45], mais dans un autre contexte ont montré un comportement de type piégeage fort (Monceau [46] et Unterweiser et al.[47]).

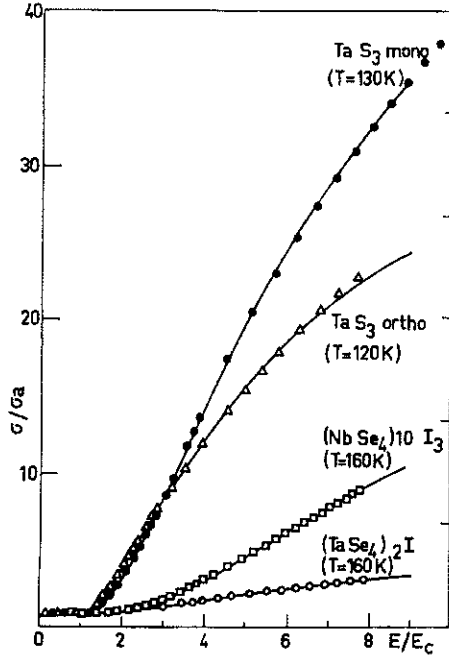


FIG. 13: Variation de la conductivité non-linéaire en fonction du champ électrique pour plusieurs systèmes à ODC. La conductivité est normalisée à la valeur de la conductivité ohmique, σ_a , le champ électrique est normalisé au champ seuil, E_c . Les lignes représentent des ajustements à l'aide de l'équation (15) (voir texte). D'après Réf.[13].

Des études plus récentes par McCarten et al.[48] et DiCarlo et al.[49] tendent à reclasser le piégeage par Ta ainsi que par Ti dans la limite “piégeage faible”. McCarten et al. (pour NbSe₃) ainsi que Borodin et al.[53] (pour o-TaS₃) rapportent aussi un effet de piégeage par les surfaces dans des échantillons suffisamment fins, observable par une augmentation du champ seuil sur des échantillon de section réduite. L'effet de piégeage par les contacts électriques a pu être démontré par des mesures du champ seuil pour des échantillons avec des longueurs différentes entre les deux contacts de courant (Mihaly et al.[56] pour o-TaS₃ et Gill [57] pour NbSe₃).

4.2 Narrow band noise, broad band noise

Accompagnant le courant non-linéaire transporté par l'ODC glissante on observe un bruit électrique ajouté au signal originalement purement continu. Dans ce signal de bruit transformé en spectre de Fourier on distingue deux contributions, dont une large en gamme de fréquence et sans structure particulière, le “broad band noise”. Cette contribution présente une dépendance spectrale suivant une loi $\nu^{-\alpha}$, ν la fréquence, et l'exposant α prenant des valeurs, par exemple, de $\alpha=0.8$ pour le composé NbSe₃ et la phase monoclinique de TaS₃, à $\alpha=0.4$ pour TaS₃ orthorhombique. A partir des études expérimentales, l'origine du “broad band noise” a été attribuée aux centres individuels de piégeage dans le volume de l'échantillon ou bien à ses défauts macroscopiques. Dans le travail récent de Maher et al.[54] l'amplitude du “broad band noise” a été trouvée très liée à la régularité ou à l'homogénéité de la section de l'échantillon.

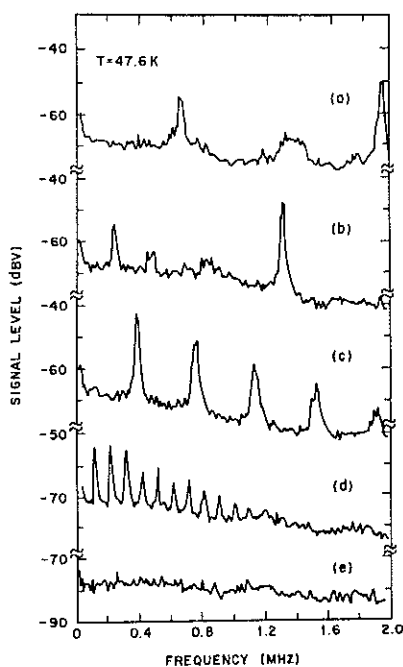


FIG. 14: Spectres de Fourier des contributions non-linéaires de courant dans NbSe_3 montrant des oscillations du type "narrow band noise". Les courants et voltages continus appliqués sont : (a) $I = 270 \mu\text{A}$, $V = 5.81 \text{ mV}$; (b) $I = 219 \mu\text{A}$, $V = 5.05 \text{ mV}$; (c) $I = 154 \mu\text{A}$, $V = 4.07 \text{ mV}$; (d) $I = 123 \mu\text{A}$, $V = 3.40 \text{ mV}$; (e) $I = 0 \mu\text{A}$, $V = 0 \text{ mV}$. D'après Réf.[3].

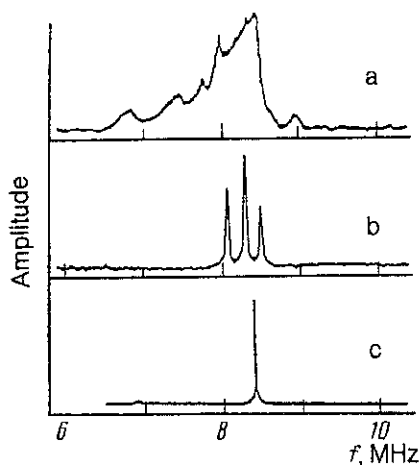


FIG. 15: Profils des oscillations de courant ("narrow band noise") générées dans des échantillons de TaS_3 orthorhombiques de sections différentes : (a) $24 \mu\text{m}^2$; (b) $0.3 \mu\text{m}^2$; (c) $0.033 \mu\text{m}^2$. D'après Borodin et al.[53].

La deuxième contribution du bruit électrique observé consiste en lignes séparées correspondant à une fréquence fondamentale et à ses harmoniques. Comme il est montré dans la figure (14), la fréquence fondamentale augmente avec le courant non-linéaire transporté par l'ODC. Cette contribution, nommée "narrow band noise" ou "oscillations de courant", est généralement attribuée à un glissement cohérent de l'ODC dans le volume de l'échantillon ; toutefois l'origine précise de cette oscillation de courant est toujours discutée (voir par exemple [3]). Des études récentes sur TaS_3 orthorhombique (Borodin et al.[53]) et NbSe_3 (Maher et al.[54], DiCarlo et al.[55]) ont mis en évidence l'influence de la section de l'échantillon sur les spectres des oscillations de courant. Pour des échantillons de plus en plus fins en section, les structures à la fréquence fondamentale et aux harmoniques sont progressivement réduites en largeur ainsi qu'en nombre (Fig.(15)) pour une densité de courant donnée. Dans le cadre du glissement cohérent de l'ODC comme origine

de cette contribution au bruit, ces résultats indiquent une cohérence de phase qui croît en réduisant la section de l'échantillon. Cette augmentation de cohérence peut être expliquée par le fait qu'une section réduite contient moins de domaines FLR (supposant un piégeage faible), qui pourraient être dépiégés indépendamment et glisser à des vitesses différentes, donc créer un transport de courant d'ODC incohérent.

4.3 Phase slip, conversion de courant et déformation spatiale de l'ODC

4.3.1 Concept de base

Le transport de courant le long d'un échantillon est naturellement lié à l'injection et à l'extraction des porteurs de charge, électrons et trous. Dans le cas du transport non-linéaire par glissement d'ODC, l'injection de courant nécessite aussi la conversion des porteurs libres (des quasi-particules) en condensat de l'ODC, ou vice versa pour l'extraction. Un deuxième aspect de l'injection (l'extraction) de courant est la nécessité d'ajouter (ou d'enlever) des fronts d'onde à l'ODC près des contacts de courant.

Le mécanisme principal, proposé par Gor'kov [59] et par Ong et al.[58, 60], considère une ODC déformée par le champ électrique. La déformation est accumulée jusqu'à un niveau critique, au-dessus duquel le paramètre d'ordre, le gap d'ODC, est supprimé localement sur une région de la taille de la longueur de cohérence d'amplitude de l'ODC. La cohérence de l'ODC est interrompue et la déformation est relaxée par l'addition ou la soustraction d'un front d'onde, c'est-à-dire d'une différence de phase d'ODC de 2π . Après, l'état original de l'ODC est retrouvé et le processus peut se répéter.

Dans le modèle original, Ong et al.[58] ont considéré un processus de phase slip qui ajoute (ou enlève) tout un front d'onde de la taille de la section de l'échantillon. Plus tard, Gor'kov [59] et Ong et al.[60] ont proposé un comportement différent : le phase slip s'effectue par la création des vortex de phase, "dislocation loops", qui traversent l'échantillon pour finalement ajouter (ou enlever) un front d'onde (voir Fig.(16)). Ce dernier modèle produit une demande réduite d'énergie pour ajouter un front d'onde via des vortex par rapport à l'addition d'un front complet.

Ces modèles ont été originalement proposés afin d'expliquer l'augmentation du champ seuil E_T pour des échantillons de longueur très réduite. Cette augmentation a été reliée au "phase slip voltage", voltage supplémentaire au voltage seuil fournissant l'énergie nécessaire pour créer des "dislocation loops" et maintenir le "phase slip".

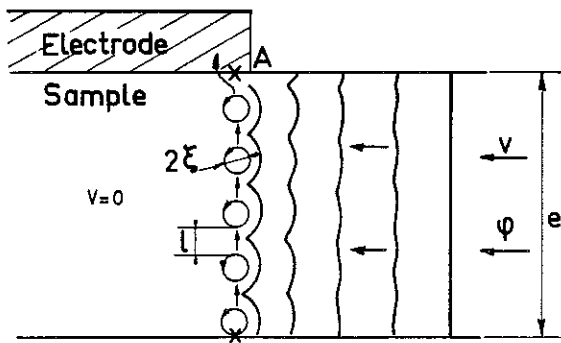


FIG. 16: Représentation schématique d'une interface à une électrode. Quand l'ODC avance d'une phase 2π un défaut de phase slip ou un vortex disparaît en A. D'après Réf.[13].

4.3.2 Théorie de Feinberg et Friedel

En 1988, Feinberg et Friedel ont développé un modèle de déformations élastiques de l'ODC sous l'effet d'un champ électrique [61]. Ce modèle, pris comme base pour plusieurs modifications et évolutions théoriques ultérieures, a permis de calculer une distribution de déformation ("strain") le long d'un échantillon entre deux contacts de courant.

Cette théorie présente une approche classique basée sur la rigidité de l'ODC et qui permet la description de l'ODC comme un solide tridimensionnel soumis à des déformations élastiques et possédant des constantes élastiques anisotropes. Le concept d'une ODC rigide limite l'applicabilité de la théorie à une gamme de températures suffisamment basses en-dessous de la transition de Peierls T_P (pour éviter des effets de ramollissement de l'ODC près de T_P) mais pas trop basses pour maintenir l'effet d'écrantage ("screening") par les électrons non-condensés. Ces conditions créent un cadre phénoménologique d'un solide classique d'ODC piégée par des impuretés et des "boundaries". Dans ce cadre un champ électrique E inférieur au champ seuil E_T a les effets d'une contrainte ("stress") mécanique uniaxiale provoquant des champs de contrainte et de déformations dans l'échantillon. La contrainte est traitée dans deux cas limites : la contrainte faible, où l'ODC reste piégée globalement et maintient une phase φ continue, et la contrainte forte, où des boucles de dislocations ("dislocation loops") sont créées, similaires aux boucles de vortex ou lignes de flux dans les supraconducteurs du type II ou les superfluides. Dans le cas de la contrainte forte, l'amplitude de l'ODC est supprimée localement interrompant la continuité de la phase de l'ODC. Toutefois, la théorie de Feinberg et Friedel se limite au cas de la contrainte faible, c'est-à-dire au régime de champ électrique $E < E_T$ (conductivité linéaire), et néglige les fluctuations de l'amplitude de l'ODC.

Déformations élastiques de l'ODC

L'ODC est caractérisée par le paramètre d'ordre bidimensionnel $\psi = \Delta/\Delta_0 \cdot e^{i\varphi}$ avec Δ le gap d'ODC ($\Delta_0 = \Delta(T=0\text{K})$) et φ la phase d'ODC. Le modèle est basé sur l'énergie

libre F suivant la théorie de Lee, Rice et Anderson (LRA)

$$F = F_0 \cdot \frac{\xi_y \xi_z}{\xi_x^2} \cdot \int d\tilde{\mathbf{r}} \left[\left(\frac{T - T_P}{T_P} \right) \cdot |\psi|^2 + \frac{1}{2} \cdot |\psi|^4 + \xi_x^2 \cdot |\widetilde{\nabla} \psi|^2 \right], \quad F_0 = \frac{\Delta_0^2}{\varepsilon_F \cdot \Omega} \cdot \frac{\pi^2}{2} \cdot \frac{a_x}{\lambda} \quad (16)$$

avec le vecteur $\tilde{\mathbf{r}} = (\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{z}) = (x, y \cdot (\xi_y/\xi_x), z \cdot (\xi_z/\xi_x))$. Les ξ_j sont des longueurs de cohérence de l'ODC, dont $\xi_x = \hbar v_F / (\pi \Delta_0)$ (v_F la vitesse de Fermi), similaire à la théorie BCS. ε est l'énergie de Fermi, λ la longueur d'onde de l'ODC. $\Omega = a_x a_y a_z$ est l'unité de volume et les a_j ($j = x, y, z$) les unités de longueur. x correspond à la direction des chaînes

Les forces extérieures (par exemple un champ électrique), provoquant des variations de la phase φ et de l'amplitude de l'ODC. En négligeant ces dernières on obtient l'énergie élastique de phase

$$F_{el} = \int d\tilde{\mathbf{r}} \frac{\xi_y \xi_z}{\xi_x^2} \cdot K_x \cdot |\psi|^2 \cdot |\widetilde{\nabla} \varphi|^2, \quad K_x = \frac{\hbar v_F}{2\pi a_y a_z} \quad (17)$$

avec K_x la constante élastique longitudinale, les constantes élastiques transversales s'écrivant $K_y = K_x \cdot \left(\frac{\xi_y}{\xi_x}\right)^2$ et $K_z = K_x \cdot \left(\frac{\xi_z}{\xi_x}\right)^2$. La déformation de l'ODC est donc déterminée par un champ scalaire de la phase d'ODC $\varphi(x, y, z)$. Avec le vecteur de déplacement $\mathbf{u} = -(\varphi/Q) \cdot \mathbf{x}$ on peut définir un tenseur de déformation mécanique $[\tau]$ dont des composants s'écrivent :

$$\tau_{xx} = -\frac{1}{Q} \frac{\partial \varphi}{\partial x}, \quad \tau_{xy} = \tau_{yx} = -\frac{1}{2Q} \frac{\partial \varphi}{\partial y}, \quad \tau_{xz} = \tau_{zx} = -\frac{1}{2Q} \frac{\partial \varphi}{\partial z} \quad (18)$$

Les variations de phase d'ODC correspondent à des variations locales du vecteur d'onde de l'ODC : $q_{\parallel} = \partial \varphi / \partial x$ et $q_{\perp} = \nabla_{\perp} \varphi$.

Prenant $|\psi| = 1$, l'énergie élastique s'écrit $F_{el} = \int d\tilde{\mathbf{r}} \frac{1}{2} [\sigma][\tau]$ avec $[\sigma]$ le tenseur de stress ayant les composantes $\sigma_{xx} = Q^2 K_x \tau_{xx}$ et $\sigma_{xj} = \sigma_{jx} = Q^2 K_j \tau_{xj}$ ($j = y, z$). Par le couplage de la phase φ aux forces extérieures F , seulement la composante longitudinale produit du travail et on obtient une équation simplifiée

$$K_x \widetilde{\nabla}^2 \varphi + \frac{F_x(\mathbf{r})}{Q} = 0 \quad (19)$$

F_x étant une densité de force. Dans le cas d'un champ électrique appliqué, F_x est déterminée par l'énergie de couplage $U_f = - \int d\mathbf{r} n_s e / Q \cdot \varphi \cdot E$.

Défauts dans l'ODC

Dans leur théorie, Feinberg et Friedel traitent aussi des défauts topologiques dans les ODC, par exemple des dislocations. Dans le cas des dislocations, le noyau s'étend sur une zone de taille ξ , la longueur de cohérence de l'amplitude de l'ODC. Proche d'un noyau le gap Δ est réduit graduellement et, au centre du noyau, $\Delta=0$. A cause de l'anisotropie de la constante élastique ($K_x > K_y, K_z$), l'énergie des dislocations est différente selon les types de dislocations : la création des dislocations "screw" (s) avec une énergie $E_s \propto \sqrt{K_y K_z}$ est énergétiquement plus favorable que la création des dislocations type "edge" (e) ($E_e \propto \sqrt{K_x K_z}$). L'anisotropie a aussi une influence forte sur la dynamiques des dislocations, qui peuvent se déplacer dans un condensat d'ODC piégé, une possibilité déjà discutée dans la théorie LRA [7]. Les dislocations n'interagissent pas directement avec le champ électrique mais se déplacent sous l'action des forces élastiques intérieures sous l'influence de la force Peach-Köhler, qui provoque aussi le mouvement ("climb") des dislocations aux contacts de courant.

Pour la création de défauts, donc des dislocations, Feinberg et Friedel proposent plusieurs possibilités, séparées en nucléation thermique et athermique. Dans le cas sans champ extérieur les déformations intérieures dues au piégeage peuvent être relaxées par des déformations élastiques de l'ODC afin de s'adapter à des phases locales φ_i imposées par des imperfections ou impuretés. Une deuxième possibilité dans un tel cas est la création d'une boucle de dislocation qui permet à l'ODC de maintenir une valeur de phase φ constante dans des domaines séparés.

En présence d'un champ extérieur (par exemple électrique), l'énergie élastique venant du piégeage et du champ extérieur s'accumule et permet de surmonter des barrières de nucléation de défauts.

Ces possibilités correspondent à des nucléations thermiques de défauts d'ODC. Pour le cas de nucléation athermique en présence d'un stress local élastique σ on peut comparer l'énergie nécessaire pour agrandir de dR une boucle de dislocation d'un rayon R : $dW = \lambda \sigma \cdot (2\pi R dR)$ avec l'énergie de la boucle de dislocation, qui varie comme $dE = 2\pi^2 K \cdot (\ln(R/\tilde{\xi}) + 1) dR$ ($\tilde{\xi}$ est de l'ordre de la longueur de cohérence, K la constante élastique). A partir de l'équation $dW = dE$ on obtient une valeur de stress critique σ_c pour $R = \tilde{\xi}$, donc une déformation critique $\tau_c = \lambda / (4\pi \tilde{\xi})$. Au-dessous de cette déformation la dislocation disparaît, au-dessus de τ_c la boucle de dislocation s'agrandit. Feinberg et Friedel estime une valeur critique de déformation longitudinale de l'ordre de $\tau_{xx}^c \sim 10^{-2}$. Ce mécanisme athermique est très sensible aux imperfections et impuretés contenues dans le

cristal, qui peuvent augmenter la contrainte locale et donc faciliter la nucléation des dislocations d'ODC. Par analogie avec le solide classique, les contraintes, qui ne provoquent pas d'interruption de la continuité de phase, sont considérées comme "contraintes élastiques", celles, qui créent des dislocations, comme "contraintes plastiques".

Effets de cristal fini : Piégeage par des contacts électriques

Dans un échantillon réel, l'ODC est aussi soumise à des contraintes extérieures imposées par exemple par la taille finie du cristal ou la distance entre les contacts de courant. L'influence du piégeage par des contacts électriques peut être estimée pour une configuration simplifiée, unidimensionnelle, supposant un échantillon dont le piégeage est dominé par le piégeage de contacts de courant. Dans ce cas l'équation (19) s'écrit

$$K_x \frac{d^2\varphi}{dx^2} + \frac{n_s e E}{2QK_x} = 0 \quad (20)$$

Avec les conditions $\varphi(x=0) = \varphi(x=L) = 0$ (L la distance entre les contacts de courant), on obtient un profil longitudinal de phase parabolique

$$\varphi(x) = \frac{n_s e E}{2QK_x} \cdot x(L - x) \quad (21)$$

donc une déformation d'ODC $q_{||} = \partial\varphi/\partial x$ avec un gradient linéaire. Dans cette configuration on trouve une déformation mécanique maximale aux contacts de $\tau_{max} = n_s e E L / (2Q^2 K_x)$ à comparer avec la déformation mécanique critique : $\tau_c = \sigma_c / (Q^2 K_x)$ afin d'obtenir le voltage critique pour le dépiégeage global de l'ODC $V_T = 2\sigma_c / (n_s e)$. Cette relation est estimée pour une configuration de contacts peu perturbative, par exemple, des contacts "frontaux" couvrant toute la section de l'échantillon (voir Fig.(17)), utilisés par exemple pour le composé $K_{0.3}MoO_3$. Avec ce type de contact le voltage seuil V_T est déterminé principalement par l'énergie de nucléation de boucles de dislocation près des contacts dans une ODC qui par ailleurs est supposée "parfaite". Sur d'autres composés, comme $NbSe_3$, on prépare habituellement des contacts déposés sur la surface du cristal créant un champ électrique, qui est inhomogène sur la section du cristal. Des tels contacts courbent l'ODC au-dessous des contacts. Au delà d'une certaine déformation critique dans l'ODC courbée, l'ODC est interrompue, le gap est réduit à zéro et des défauts sont créés. De tels défauts peuvent fortement réduire le champ seuil nécessaire pour dépiéger l'ODC, si le piégeage global est dominé par le piégeage de contact.

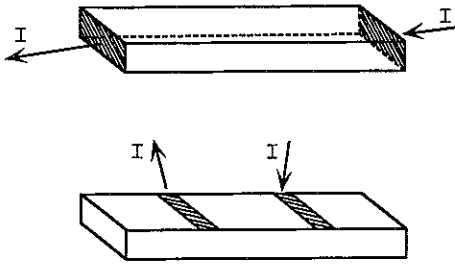


FIG. 17: Différents types de contacts électriques. En haut : des contacts "frontaux", déposés au bout de cristal, couvrant toute la section de l'échantillon ; en bas : des contacts de surface, "latéraux", déposés sur la surface du cristal. Le premier type est utilisé par exemple pour $K_{0.3}MoO_3$, le deuxième pour $NbSe_3$. Fig. adaptée de Réf. [64].

Effets de cristal fini : "Cross-over" entre des échantillons courts et longs

Pour un échantillon long le voltage seuil global, V_T , est certainement dominé par le voltage seuil $V_T^{imp} = E_T^{imp} \cdot L$ dû aux impuretés dans le volume du cristal, E_T^{imp} étant le champ électrique seuil, L la distance entre les contacts de courant. Dans ce cas, V_T dépend peu du voltage seuil dû aux contacts, $V_T^{cont} < E_T^{imp} \cdot L \approx V_T$. Par contre, pour un échantillon court, V_T est dominé par $V_T^{cont} > E_T^{imp} \cdot L$. Pour des cas intermédiaires, on peut estimer une longueur L_c de "cross-over" entre la limite "échantillon court" et "échantillon long" par l'équation $E_T^{imp} = V_T^{cont} / L_c$. Avec des valeurs typiques de $V_T \sim 1 - 10$ mV et $E_T^{imp} = 100$ mV/cm on obtient une longueur de "cross-over" $L_c \sim 100 \mu m - 1$ mm, une gamme de valeurs en accord avec les résultats expérimentaux de Mihaly [56] et de Gill [57] sur la dépendance du champ seuil électriques vis-à-vis de la longueur de l'échantillon, résultats obtenus sur o-TaS₃ et NbSe₃, respectivement.

Effets de cristal fini : Piégeage par les surfaces

Supposant un échantillon ayant des surfaces rugueuses, on peut estimer le profil transversal de phase d'ODC en reprenant l'équation (19) avec les conditions $\varphi(y=0) = \varphi(y=w) = 0$, y étant la coordonnée transversale et w la largeur du cristal. Comme dans le cas du profil longitudinal (équation (21)), on obtient un profil transversal de phase parabolique :

$$\varphi = \frac{n_s e E}{2Q K_{\perp}} \cdot y (w - y) \quad (22)$$

avec une déformation maximale de "shear" $\tau_{max}^{shear} = n_s e E w / (4Q^2 K_{\perp})$ à comparer avec la déformation critique de nucléation des dislocations par "shear". Une déformation excédant cette valeur critique provoquera un dépiégeage "plastique" de l'ODC des surfaces du cristal. Comme dans le cas du "cross-over" dépendant de la distance entre les contacts électriques, on peut s'attendre à un "cross-over" entre échantillons étroits et larges, c'est-à-dire des échantillons dominés par le piégeage de surfaces ou de volume, respectivement.

Déformations rémanentes de l'ODC glissante

Pour le régime de l'ODC dépiégée par un champ électrique $E > E_T$, cas excédant le cadre original de leur modèle, Feinberg et Friedel estiment, qu'aux contacts à $x = 0$ et $x = L$ la phase d'ODC "slips" discontinuement de 2π sans que la déformation de l'ODC puisse relaxer à zéro. Un état stable ("steady state") est obtenu, caractérisé par un profil longitudinal de phase restant principalement parabolique.

4.3.3 Modèle de Ramakrishna

Sur la base de mesures courant-voltage sur des échantillons de NbSe_3 , en utilisant quatre contacts électriques avec différentes configurations ("normale" et "transposée", voir Fig.(18)), Ramakrishna et al.[62] ont développé un modèle de l'ODC dans le régime de conductivité non-linéaire. Dans la configuration "normale" le courant I est appliqué aux contacts extérieurs, pendant que le voltage V_{norm} est mesuré entre les contacts intérieurs. La relation entre I et V est donc : $I = V_{norm}/R + I_{cdw}$, R étant la résistance ohmique de l'échantillon entre les contacts intérieurs et I_{cdw} la contribution non-linéaire au courant I . Dans la configuration "transposée", le voltage V_{trans} se mesure entre les contacts extérieurs avec le courant I appliqué entre les contacts intérieurs. Par conséquence, V_{trans} inclus aussi le voltage de phase-slip V_{ps} attribué à la création des dislocations et au maintien du phase-slip par Ong et al.[58, 60] et Gor'kov [59]. Ramakrishna et al. attribuent toute la différence entre V_{trans} et V_{norm} au voltage de phase-slip :

$$V_{ps} = V_{trans} - V_{norm} \quad (23)$$

Comme dans le modèle de Feinberg et Friedel, les calculs dans ce modèle sont basés sur l'énergie libre statique de Ginzburg-Landau $\mathcal{F}$, l'ODC étant caractérisée par le paramètre d'ordre $\psi = \Delta \cdot e^{i\varphi}$. L'ODC est considérée comme un solide élastique classique avec des constantes élastiques anisotropes K_x , K_y et K_z , la direction x représentant la direction des chaînes dans le cristal. Les fronts d'onde sont créés ou enlevés par des dislocations "edge", la vitesse d'addition ou de disparition des fronts d'onde étant égale à la vitesse de phase-slip.

Le calcul d'un profil spatial de phase d'ODC est fait par un calcul de l'élément τ_{xx} du tenseur de déformation mécanique (l'équation (18)). La phase φ de l'ODC est écrite $\varphi = \varphi_0 + \varphi_1$, φ_0 représentant la solution dans le volume de l'échantillon et φ_1 une (petite) correction indépendante du temps, qui rend compte des effets des contacts de courant.

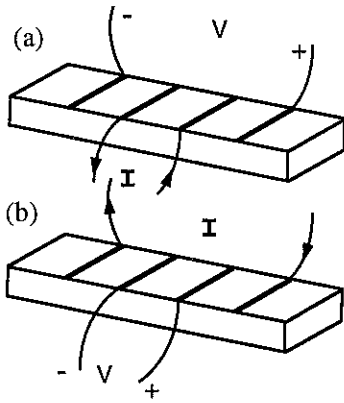


FIG. 18: Configurations à quatre contacts électriques : (a) “transposée” (T), (b) “normale” (N). D’après Réf. [64].

L’équation de mouvement suramorti [63] peut être écrite

$$\gamma\dot{\varphi}_0 - K_x\Delta^2\frac{\partial^2\varphi_0}{\partial x^2} - K_x\Delta^2\frac{\partial^2\varphi_1}{\partial x^2} = \frac{e\rho_s}{Q}E + F_{imp}(\varphi_0) + \frac{\partial F_{imp}}{\partial\varphi}\varphi_1 \quad (24)$$

F_{imp} est la densité de force de piégeage par des impuretés, le potentiel associé V_{imp} étant périodique en fonction de la phase φ . Ne prenant en compte que les effets indépendants du temps et variant lentement dans l’espace, l’équation (24) peut se simplifier en

$$K_x\Delta^2\frac{\partial^2\varphi_1}{\partial x^2} = -\frac{e\rho_s}{Q}E_{ps} - \varphi_1 V_{imp}(\varphi) \quad (25)$$

$E_{ps} = V_{ps}/L$, L étant la distance entre les contacts de courant. Comme l’énergie de piégeage diminue rapidement avec le champ électrique appliqué $E > E_T$, le terme contenant V_{imp} peut être négligé. Finalement, on obtient un profil spatial de la phase φ_1 parabolique

$$K_x\Delta^2 \cdot \varphi_1(x) = \frac{1}{2} \frac{e\rho_s}{Q} E_{ps} \cdot x(L-x) \quad (26)$$

donc un profil linéaire pour la déformation de l’ODC : $q_{||} = (\partial\varphi_1/\partial x) \propto x$, correspondant au résultat du modèle de Feinberg et Friedel.

La dépendance spatiale de la contrainte longitudinale $\sigma_{xx} \propto \frac{\partial\varphi_1}{\partial x}$ donne lieu à une distribution spatiale non-constante de la vitesse de phase-slip $\mathcal{R}(x)$. Ramakrishna et al. supposent une nucléation thermique, c’est-à-dire par des fluctuations thermiques, des boucles de dislocations, qui s’écrit :

$$\mathcal{R}(x) \propto \int_0^{L/2} dx \exp\left(\frac{-\delta\mathcal{F}(x)}{k_B T}\right) \quad (27)$$

$\mathcal{F}(x)$ étant l’énergie libre statique.

Le courant non-linéaire I_{cdw} suit la relation $I_{cdw} \propto \mathcal{R}(x) \cdot V_{ps}/V_a$ et peut être écrit approximativement

$$I_{cdw} \approx I_0(L) \cdot \frac{V_{ps}}{V_a} \cdot \exp\left(-\frac{V_a}{V_{ps}}\right) \quad (28)$$

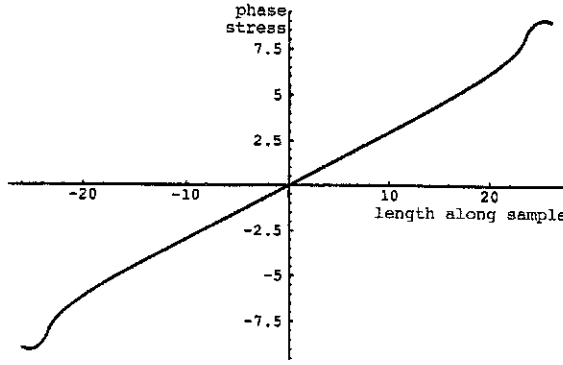


FIG. 19: Distribution de la contrainte longitudinale de phase correspondant à la distribution du potentiel électrique Φ non-uniforme imposée par des contacts de courant “de surface” préparés sur la surface de l'échantillon. Les contacts sont situés à ± 25 en abscisse, l'échelle verticale est en unité arbitraire. Fig. adaptée de Ramakrishna [64].

avec $I_0 \propto L$ et $V_a = C\pi^2 \frac{Q}{e\rho_s} \frac{(\bar{K}\Delta^2)^2}{k_B T}$, $C \sim 1$. V_a est reliée à la hauteur de barrière pour la nucléation des boucles de dislocation.

Comme dans le modèle de Feinberg et Friedel, ce modèle considère implicitement des contacts de courant “frontaux”, “peu perturbatifs”, appliqués sur toute la section de l'échantillon (voir figure (17)). Pour rendre compte des effets des contacts “de surface” (préparés sur la surface de l'échantillon) modifiant la dépendance spatiale de la phase φ de l'ODC, Ramakrishna [64] modifie le calcul antérieur : l'équation (25) se simplifie pour obtenir maintenant

$$K_x \Delta^2 \frac{\partial^2 \varphi_1}{\partial x^2} = \frac{e\rho_s}{Q} \frac{\partial \Phi(x)}{\partial x} \quad (29)$$

où $\Phi(x)$ décrit la distribution du potentiel électrique entre les contacts de courant. On obtient pour la contrainte longitudinale σ_{xx} :

$$\sigma_{xx} = -K_x \Delta^2 \frac{\partial \varphi_1}{\partial x} = -\frac{e\rho_s}{Q} \cdot (\Phi(x, y, z) - \Phi(x, y, z=L/2)) \quad (30)$$

La distribution spatiale du potentiel $\Phi(x)$ peut se calculer à l'aide de l'équation de Laplace. Le résultat des calculs numériques de la contrainte longitudinale $\sigma_{xx}(x) \propto \frac{\partial \varphi_1}{\partial x} = q_{||}$ est montré en figure (19). Pour des contacts “de surface”, le modèle prédit donc une déformation $q_{||}$ de l'ODC, qui est linéaire dans une large partie centrale de l'échantillon et des contributions faibles, non-linéaires, près des contacts.

4.3.4 Modèle de Gill

Un des résultats principaux du modèle de Ramakrishna est la relation entre le courant non-linéaire I_{cdw} et le voltage dû au phase-slip V_{ps}

$$I_{cdw} = I_0 \cdot \frac{V_{ps}}{V_a} \cdot \exp\left(-\frac{V_a}{V_{ps}}\right) \quad (31)$$

avec $I_0 \propto L$, L la distance entre les contacts de courant. V_a représente une hauteur de barrière pour la création des boucles de dislocation et est lié au gap Δ de l'ODC et la

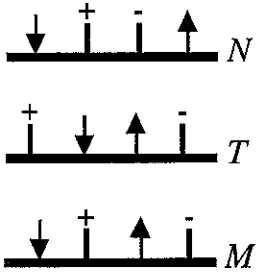


FIG. 20: Configurations électriques à quatre contacts : “N” la configuration “normale”, “T” nommée “transposée” et “M” une configuration intermédiaire. “+”, “-” indique les contacts de voltage, les flèches ceux du courant. Fig. adaptée de Gill [65].

température T , $V_a \propto \Delta^3/T$ (voir Eqn. (28)). Cependant, des mesures courant-voltage effectuées sur des échantillons NbSe_3 selon différentes configurations à quatre contacts (configuration “normale” (N), “transposée” (T) et “intermédiaire” (M), voir Fig.(20)) ont révélé des désaccords entre les prédictions du modèle de Ramakrishna et les résultats expérimentaux (Gill [65]) : la proportionnalité $I_0 \propto L$ n’est pas observée, et la valeur mesurée de V_a est un ordre de grandeur inférieure à celle prédite par le modèle.

Dans son modèle Ramakrishna suppose aussi que la vitesse de phase slip est contrôlée entièrement par la déformation de l’ODC et que les dislocations peuvent grimper (“climb”) sans piégeage jusqu’à la surface du cristal. Contrairement à ce concept de phase slip limité par la déformation, Gill [65] propose un modèle basé sur une vitesse de phase slip limité par la vitesse de “climb” des dislocations vers la surface, par exemple par piégeage des dislocations. Par conséquent, on peut s’attendre à un courant non-linéaire ayant une distribution spatiale non-uniforme, $I_c(x)$. $I_c(x)$ sera réduit près des contacts de courant par rapport à $I_{cdw} = I_c(L/2)$ au centre de l’échantillon. A partir des mesures courant-voltage dans les configurations N et T on obtient la relation

$$I_{cdw} = I - \frac{V_T}{R} = \frac{1}{L_T} \int I_c(x) dx \quad (32)$$

L_T étant la distance entre les contacts de courant en configuration T, R étant la résistance sur la longueur L_T de l’échantillon.

Avec une telle distribution $I_c(x)$ de courant d’ODC, la différence $V_T - V_N$ des voltages mesurés en configurations T et N ne peut plus être attribuée entièrement au voltage de phase slip V_{ps} , mais à une combinaison de V_{ps} et d’un voltage venant de la distribution du courant ohmique $I_{ohm}(x) = I - I_c(x)$ près des contacts.

La longueur de la région de phase slip, L_{ps} , peut être déterminée par la mesure courant-voltage en configuration intermédiaire M, où le voltage est mesuré autour seulement d’un contact de courant (Fig.(20)). Dans le régime non-linéaire on obtient $I_{cdw,M} = I - V_M/R$ donnant la relation pour L_{ps} :

$$L_{ps} = L_T \cdot \left(1 - \frac{I_{cdw,M}}{I_{cdw,N}} \right) \quad (33)$$

Avec $L_M, L_N \gg L_T$ (les L_j sont les distances entre les contacts de courant en configurations $j = N, T, M$), la contribution de V_{ps} à la différence $V_M - V_N$ devient négligeable, ce qui permet d'attribuer la différence entre $I_{cdw,M}$ et $I_{cdw,N}$ à l'effet de la distribution spatiale de phase slip, donc la longueur L_{ps} .

Gill considère, que l'origine de cette distribution de phase slip, en particulier dans des régions d'une largeur L_{ps} près des contacts, se trouve entre autres dans la distribution inhomogène du champ électrique $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ imposée par les contacts de courant "de surface", tels qu'ils sont habituellement préparés, par exemple pour NbSe_3 . $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ contient une composante longitudinale $E(x)$ non-uniforme ayant pour conséquence une distribution $I_c(x)$ non-uniforme.

4.4 Quelques résultats expérimentaux sur le phase slip

Pendant les dernières années une multitude d'expériences a été effectuée afin d'étudier la distribution spatiale de la phase φ de l'ODC (ou le gradient $\partial\varphi/\partial x$).

Etudes électriques de l'effet non-local du phase-slip

Des effets non-locaux de phase-slip ont été observés par Saint-Lager et al.[66] dans NbSe_3 en mesurant l'influence de l'état d'ODC (piégé ou glissant) dans une section ("1") d'un échantillon sur le champ seuil de dépiégeage d'une deuxième section ("2") voisine (distance $d=0$) ou distante ($d>0$). Si l'ODC "1" est piégée ($E_1 < E_{T,1}$), la section "2" ne subit pas l'influence de la section "1", et l'ODC "2" est dépiégée au champ seuil, $E_{T,2}^0$, de l'ODC "2" (voir Fig.(21)). $E_{T,2}^0 = E_P + V_{ps}/l$, E_P est le champ seuil du volume de l'échantillon et l la longueur de la section "2". Par contre, si l'ODC "1" est dépiégée et les deux sections sont suffisamment proches, $E_{T,2}$ est réduit. Dans le cas d'une distance $d=0$, $E_{T,2}$ est réduit jusqu'au champ seuil du volume E_P ; pour des distances finies, $d \neq 0$, on observe une valeur de saturation intermédiaire, $E_P < E_{T,2}^{sat} < E_{T,2}^0$. A une distance de $100 \mu\text{m}$, il n'y a quasiment plus d'influence observable entre les sections d'ODC "1" et "2" de l'échantillon. Ces résultats peuvent s'interpréter dans le cadre suivant, résumé qualitativement : le voltage V_{ps} est attribué à la création de dislocations et au maintien du phase-slip (Ong [58], Gor'kov [59]) ou au potentiel de piégeage au delà duquel l'agrandissement des dislocations pré-existantes devient possible (Saint-Lager [67]). Si deux sections d'ODC ont un contact électrique commun, le dépiégeage de l'ODC dans une section procure déjà l'énergie nécessaire pour le phase-slip, facilitant ainsi le dépiégeage dans la deuxième section. Supposant une région de taille finie de phase-slip, similaire à la région de phase-slip d'une longueur L_{ps} du modèle de Gill [65], on peut s'attendre à observer une influence de l'ODC

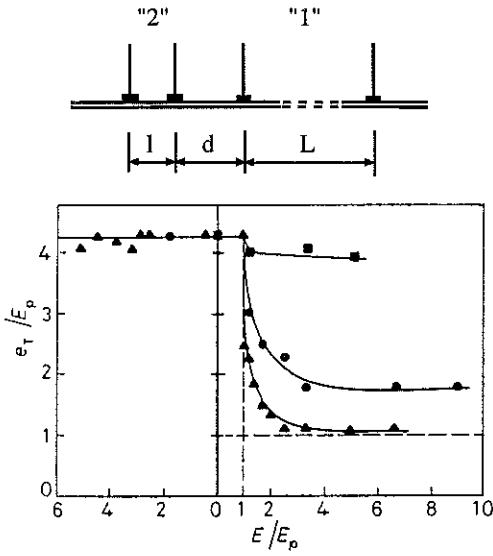


FIG. 21: En haut : géométrie des sections "1" et "2" de l'échantillon, séparées d'une distance d . En bas : variation du champ seuil $E_{T,2}$ (e_T dans la figure) de la section "2" à $T=42$ K en fonction du champ électrique dans la section voisine "1" avec $d=0$ (triangles), $d=30 \mu\text{m}$ (points) et $d=60 \mu\text{m}$ (carrés). Les champs électriques sont normalisés par rapport au champ seuil de volume E_P . Lorsque les courants dans les sections "1" et "2" sont opposés (partie gauche de la figure) e_T ($E_{T,2}$) est indépendant de l'état d'ODC de la section "1". Figs. adaptées de Saint-Lager et al.[66].

dépiégée, glissante, sur une section d'ODC pas trop distante. La distance d'influence, la région d'effet non-local, est estimée par Saint-Lager être de l'ordre de $70 \mu\text{m}$ pour NbSe_3 à la température de 42 K.

Etudes de la déformation d'ODC par transmission infrarouge électromodulée

Récemment, Itkis et al.[68] ont étudié indirectement par transmission infrarouge (IR) la distribution spatiale de la déformation d'ODC dans le composé $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$. L'échantillon, soumis à des pulses électriques sont appliqués, est illuminé par un faisceau IR étroit ($\approx 30 \mu\text{m}$) dans une bande de fréquences large ($400 - 1000 \text{ cm}^{-1}$). Entre les états de l'échantillon "courant appliqué" et "courant zéro", c'est-à-dire l'ODC dépiégée (pour $V > V_T$) et piégée, on n'observe pas de différences spectrales, mais seulement des différences d'intensités transmises. Ce résultat suggère que l'absorption IR est due aux quasi-particules qui, par écrantage, suivent la déformation de l'ODC induite par l'application d'un champ électrique. Ceci permet d'écrire la relation entre la transmission IR et la déformation d'ODC (pour des températures pas trop basses qui permettent un écrantage parfait) :

$$\frac{\Delta\tau}{\tau} \propto \frac{\partial\varphi}{\partial x} \quad (34)$$

où $\Delta\tau$ est la différence en transmission IR intégrée ($=\tau$) mesurée sous champ électrique appliqué. Fig.(22) montre les distributions spatiales $\frac{\Delta\tau}{\tau}(x)$ observée pour des pulses électriques d'amplitudes différentes. Au-dessous du voltage seuil V_T de l'échantillon, on observe une dépendance $\frac{\Delta\tau}{\tau}(x)$ linéaire d'un contact à l'autre, tandis que pour $V > V_T$ le gradient linéaire de $\frac{\Delta\tau}{\tau}(x)$ est limité à la partie centrale de l'échantillon. Près des contacts, $\frac{\Delta\tau}{\tau}(x)$ devient non-linéaire sur une longueur de l'ordre de $100 \mu\text{m}$ à partir des contacts.

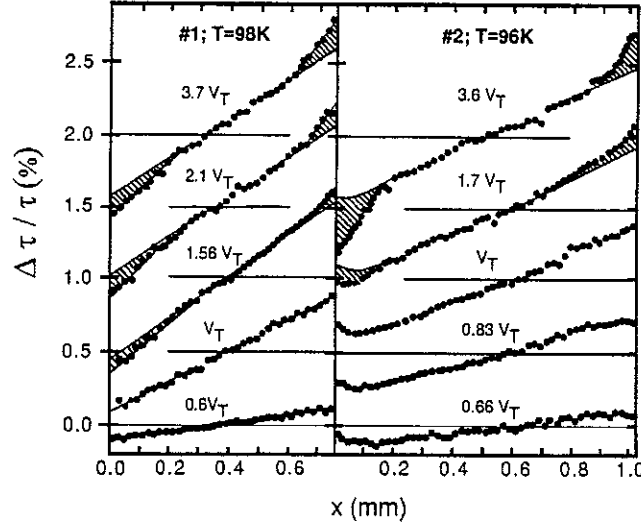


FIG. 22: Dépendance spatiale de la transmission électromodulée relative $(\Delta\tau/\tau) \propto (\partial\varphi/\partial x)$ de deux échantillons de $K_{0.3}MoO_3$. Plusieurs valeurs de voltage V sont appliquées en pulses carrés symétriques. D'après Itkis et al.[69].

Cette contribution non-linéaire augmente avec le voltage V , mais reste limitée spatialement auprès des contacts.

Etudes électriques de la déformation spatiale d'ODC par multi-contacts

Une des techniques utilisées pour étudier la distribution spatiale du champ électrique entre les électrodes est la technique de multi-contacts. Cette technique consiste à préparer un nombre de contacts de voltage entre deux contacts de courant et permet de mesurer les distributions spatiales du voltage $\Delta v(x) = v_i - v_j$ entre deux contacts de voltage i, j , du champ électrique $E(x)$ et du courant non-linéaire $I_{cdw}(x) = I_{tot} - I_{ohm}(x)$. Les études les plus récentes ont été effectuées par Itkis et al.[71] sur $o-TaS_3$ et par Adelman et al.[70] sur $NbSe_3$.

Adelman et al. ont obtenu la distribution $i_{cdw}(x)$ du courant non-linéaire par unité de longueur à partir de leurs mesures de la réponse de l'ODC à des pulses bipolaires de courant. L'équation de mouvement simplifiée dans un modèle uni-dimensionnel (similaire à l'équation (24))

$$\gamma \frac{\partial \varphi}{\partial t} = \frac{en_c}{Q} \cdot (\epsilon - \epsilon_p) + K \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} \quad (35)$$

permet d'obtenir une relation entre le courant $i_{cdw}(x) \propto \frac{\partial \varphi}{\partial t}$ et la contrainte d'ODC $\propto \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2}$. γ représente l'amortissement intrinsèque de l'ODC et $\epsilon = \rho_{ohm} i_{ohm}$ est le champ électrique, ρ_{ohm} , i_{ohm} étant la résistance ohmique et le courant ohmique. ϵ_p est le champ de piégeage du volume dépendant de $i_{cdw}(x)$. Les quantités ϵ , ϵ_p , ρ_{ohm} et i_{ohm} sont toutes par unité de longueur. Utilisant les relations $i_{tot} = i_{ohm} + i_{cdw}$, $\epsilon = \rho_{ohm} i_{ohm}$ et

$$i_{cdw} = A \frac{en_{cdw}}{Q} \frac{\partial \varphi}{\partial t}, \quad \rho_{cdw} = \frac{\gamma}{A} \left(\frac{Q}{en_{cdw}} \right)^2$$

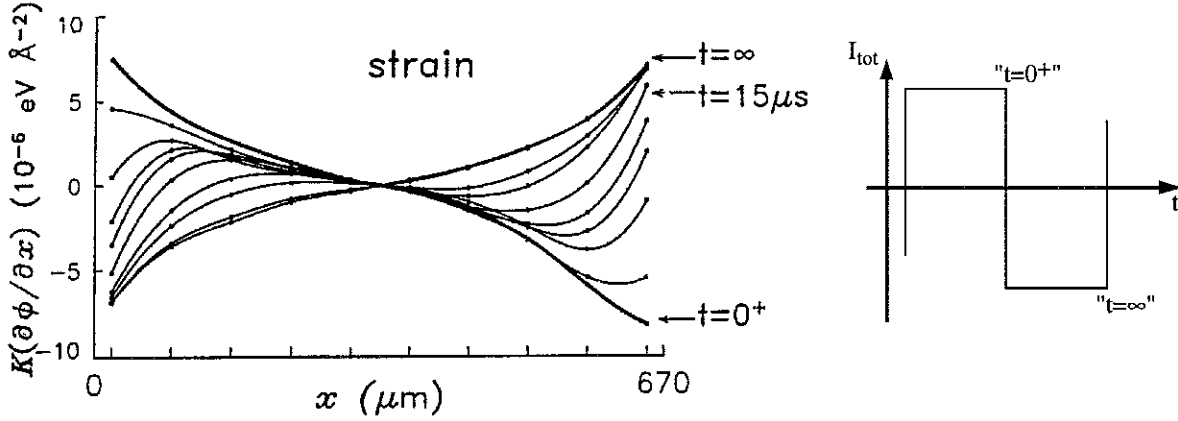


FIG. 23: A gauche : Profil spatial et évolution de la déformation mécanique d'ODC le long de l'échantillon après un changement de polarité de courant (à $t=0$) pour des temps t entre $t=0^+$ et $60 \mu\text{s}$. Les profils stationnaires de la déformation d'ODC sont nommés " $t=0^+$ " et " $t=\infty$ ". Les contacts de courant sont situés à $x=0$ et $x=670$. D'après Adelman et al.[70]. A droite : Le temps " $t=0^+$ " correspond au moment de changement de polarité du courant injecté. " $t=\infty$ " représente la fin du pulse de cette polarité.

l'équation (35) se transforme en :

$$i_{cdw}(x) = \frac{1}{\rho_{ohm} + \rho_{cdw}} \cdot (\rho_{cdw} \cdot i_{tot} - \epsilon_p(i_{cdw})) + \frac{Q}{en_c} K \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} \quad (36)$$

Cette équation permet de calculer la distribution des forces élastiques, la contrainte $\propto \partial^2 \varphi / \partial x^2$, et par suite la distribution de la déformation élastique ($\propto \partial \varphi / \partial x$), donc la déformation spatiale de l'ODC. Le profil de cette déformation, obtenu ainsi "indirectement", montre un gradient assez linéaire dans la partie centrale de l'échantillon et un comportement non-linéaire près des contacts de courant sur une échelle de longueur de $100 \mu\text{m}$ (voir Fig.(23)), un profil similaire à celui prédit par le modèle de Ramakrishna [64]. Fig.(23) montre aussi des profils de la variation temporelle de la déformation de l'ODC lors d'un changement de polarité du courant.

Sur des échantillons du composé $o\text{-TaS}_3$ Itkis et al.[71] ont mesuré la distribution spatiale du champ électrique pour une gamme de courants appliqués au-dessous et au-dessus du seuil de conductivité non-linéaire. L'interface métal (des contacts) / l'ODC semiconducteur représente une barrière du type Schottky provoquant une déformation de bande de conductivité dans le semiconducteur avec une diminution ou une augmentation de la concentration d'électrons près de l'interface et par conséquent un champ électrique $E(x)$ déjà faiblement non-uniforme au-dessous du champ seuil E_T . Au-dessus du seuil, une non-uniformité de $E(x)$ apparaît à l'apparition du courant non-linéaire de l'ODC. Cette non-uniformité est distribuée sur une longueur de $300 - 500 \mu\text{m}$ à partir des contacts (voir

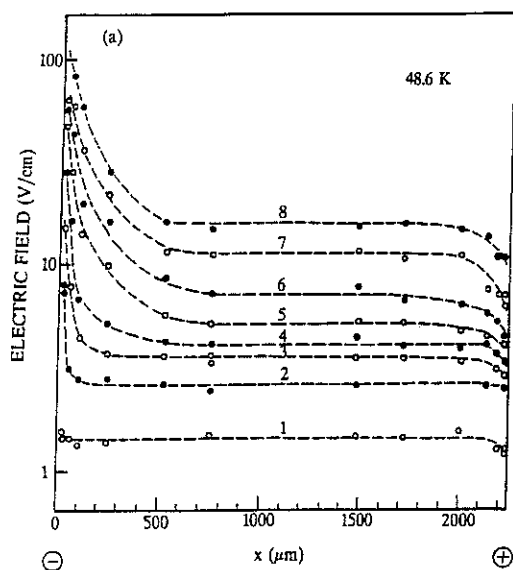


FIG. 24: *Distribution spatiale du champ électrique $E(x)$ dans TaS_3 orthorhombique ($T = 48.6$ K) avec des courants fixes :*

"1" $1 \cdot 10^{-6}$ mA, "2" $2 \cdot 10^{-6}$ mA, "3" $4 \cdot 10^{-6}$ mA, "4" $6 \cdot 10^{-6}$ mA, "5" $1 \cdot 10^{-5}$ mA, "6" $2 \cdot 10^{-5}$ mA, "7" $5 \cdot 10^{-5}$ mA et "8" $1 \cdot 10^{-4}$ mA. D'après Itkis et al.[71].

Fig.(24)). Elle est attribuée à des changements du potentiel chimique local provoqués par le phase-slip (et sa distribution spatiale) de l'ODC dépiégée. Des longueurs similaires ont été également observées dans ce même composé par des études de la distribution spatiale de la force électromotrice provoquée par l'illumination locale de l'échantillon par un laser (Itkis et al.[73]).

Etudes structurales, "directes", de la déformation de l'ODC

Fleming et al.[74] ont été les premiers à essayer de mettre en évidence la distribution de la déformation d'ODC dans $NbSe_3$ par un courant appliqué par diffusion de rayons X. La relation $q \propto \partial\varphi/\partial x$ pour le changement de la position de satellite avec le gradient de phase d'ODC permet (en principe) l'observation directe du phase slip le long d'un échantillon. Toutefois, Fleming et al. n'ont pu trouver pas d'effet du courant non-linéaire sur les satellites $(0, 2k_F, 0)$.

Des études similaires ont été entreprises par Tamegai et al.[75, 76] sur la position du satellite dans $K_{0.3}MoO_3$. Tamegai et al. ont observé un élargissement longitudinal ($\parallel$ au chaînes)) et transversal ($\perp$ au chaînes) ainsi qu'un léger déplacement transversal ($\parallel (2a^* + c^*)$) de la position de satellite.

Ce n'est que très récemment que DiCarlo et al.[77] ont réussi à observer directement par diffusion de rayons X une déformation spatiale de l'ODC de $NbSe_3$ (à $T = 90$ K) le long de l'échantillon. Avec une résolution spatiale limitée (0.8 mm) et une longueur accessible de 3.5 mm dans la partie centrale de l'échantillon, DiCarlo et al. ont mesuré un changement de la position du satellite $Q = Q_0 + \Delta Q$, ΔQ à peu près linéaire dans cette portion de l'échantillon, cependant sans pouvoir accéder aux contacts de courant

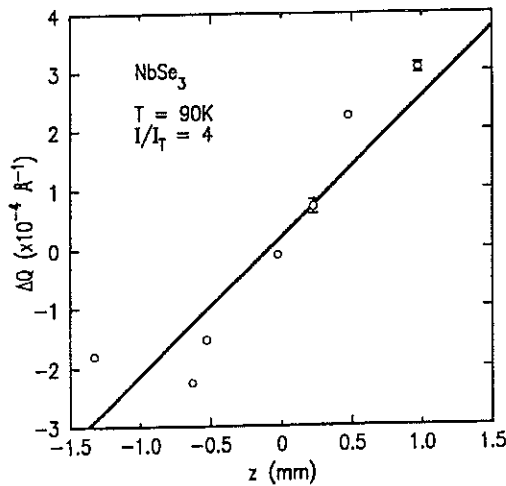


FIG. 25: Déplacement ΔQ de la position du satellite d'ODC de NbSe_3 en fonction de la position z du faisceau X (largeur du faisceau 0.8 mm) sur l'échantillon. Un courant pulsé (100 Hz, 1% "duty cycle") de $I = 4 \cdot I_T$ est appliqué à une température de $T = 90$ K. La ligne montre un ajustement à l'aide de l'équation (37) (voir le texte). D'après DiCarlo et al.[77].

plus près que 0.5 mm (voir Fig.(25)). Dans un cadre théorique uni-dimensionnel simple (Feinberg et Friedel [61] et Ramakrishna et al.[62]) la déformation de l'ODC est considérée comme homogène entre les contacts de courant, donc le gradient de phase $\partial\varphi/\partial x$ dépend linéairement de la position x le long de l'échantillon :

$$\Delta Q = \frac{\partial\varphi}{\partial x} = A \cdot \frac{x}{L}, A = \frac{e\rho_c}{Q \cdot \mathcal{K}} \cdot V_{ps} \quad (37)$$

avec L la distance entre les contacts de courant, $e\rho_c$ la densité de charge de l'ODC et V_{ps} le "phase slip voltage". Q est la position du satellite de l'ODC piégée et $\mathcal{K}$ la constante élastique longitudinale de l'ODC, un paramètre important dans les modèles basés sur la théorie élastique de Feinberg et Friedel. Comparant cette relation aux résultats expérimentaux et utilisant les valeurs de $\partial\Delta Q/\partial x = (2.8 \pm 0.3) \cdot 10^{-4} \text{ Å}^{-1}/\text{mm}$, $V_{ps} = 4.9 \text{ mV}$ (à $I/I_T = 4$ et $T = 90 \text{ K}$) et $\rho_c = 1.9 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, DiCarlo et al. obtiennent une valeur de $\mathcal{K} = (1.7 \pm 0.25) \cdot 10^{-2} \text{ eV/Å}^{-1}$ pour la constante élastique longitudinale de l'ODC. Suivant le modèle modifié de Ramakrishna [64], prenant en compte les effets de la géométrie des contacts de courant, des contacts de surface ou "latéraux" au lieu des contacts "frontaux", cette valeur de $\mathcal{K}$ est réduite d'à peu près un facteur 2. Toutefois, $\mathcal{K}$ reste toujours supérieure [77] à la valeur déduite de la théorie en champ moyen.

Références

- [1] *Physics and Chemistry of Low-Dimensional Inorganic Conductors*. Eds. : C.Schlenker, J.Dumas, M.Greenblatt et S.van Smaalen. NATO ASI Series B, tome 354. Plenum, 1996.
- [2] R.E.Peierls. *Quantum Theory of Solids*, p.108. Clarendon, Oxford, 1955.
- [3] G.Grüner. Review of Modern Physics **60** (1988) 1129.
- [4] H.Fröhlich. Proc. R. Soc. A **223** (1954) 296.
- [5] P.A.Lee, T.M.Rice et P.M.Anderson. Phys.Rev.Lett. **31** (1973) 462. Sol.State Comm. **14** (1974) 703.
- [6] H.Fukuyama et P.A.Lee. Phys.Rev. B **17** (1978) 535.
- [7] P.A.Lee et T.M.Rice. Phys.Rev. B **19** (1979) 3970.
- [8] S.van Smaalen, J.L.de Boer, A.Meetsma, H.Graafsma, H.-S.Sheu, A.Darovskikh, Ph.Coppens et F.Levy. Phys.Rev. B **45** (1992) 3103.
- [9] J.A.Wilson. Phys.Rev. B **19** (1979) 6456.
- [10] E.Canadell, I.E.-I.Rachidi, J.P.Pouget, P.Gressier, A.Meerschaut, J.Rouxel, D.Jung, M.Evain et M.-H.Whangbo. Inorg.Chem. **29** (1990) 1401.
- [11] J.P.Pouget et R.Comès dans *Charge Density Waves in Solids*, p.85. Ed. : L.P.Gor'kov et G.Grüner. Elsevier, 1989.
- [12] A.H.Moudden, J.D.Axe, P.Monceau et F.Levy. Phys.Rev.Lett. **65** (1990) 223. J.de Physique IV, coll. C2, suppl. J.de Physique I, vol.3 (1993) 121.
- [13] P.Monceau dans *Electronic Properties of Inorganic Quasi-one-dimensional Compounds*, tome 2, p.139. Ed. : P.Monceau. Reidel, 1985.
- [14] P.Gressier, A.Meerschaut, L.Guémas, J.Rouxel et P.Monceau. J.Sol.State Chem. **51** (1984) 141.
- [15] P.Gressier, M.-H.Whangbo, A.Meerschaut et J.Rouxel. Inorg.Chem. **23** (1984) 1221.
- [16] J.E.Lorenzo-Diaz. Thèse, Université Joseph Fourier, Grenoble/France.
- [17] H.Requardt, M.Kalning, B.Burandt, W.Press et R.Currat. J.Phys. : Condens.Matter **8** (1996) 2327.
- [18] Lorenzo et al., non publié.
- [19] P.Gressier, L.Guémas et A.Meerschaut. Acta Cryst. B **38** (1982) 2877.

- [20] H.Fujishita, M.Sato, S.Sato et S.Hoshino. J.Phys. C : Sol.State Phys. **18** (1985) 1105.
- [21] M.Greenblatt dans *Low-Dimensional Electronic Properties of Molybdenum Bronzes and Oxides*, p.1. Ed. : C.Schlenker. Kluwer, 1989.
- [22] J.Graham et A.D.Wadsley. Acta Cryst. **20** (1966) 93.
- [23] M.-H.Whangbo et L.F.Schneemeyer. Inorg.Chem. **25** (1986) 2424.
- [24] J.P.Pouget, C.Noguera, A.H.Moudden et R.Moret. J.de Physique **46** (1985) 1731.
- [25] S.Girault, A.H.Moudden et J.P.Pouget. Phys.Rev. B **39** (1989) 4430.
- [26] J.P.Pouget, S.Girault, A.H.Moudden, B.Hennion, C.Escribe-Filippini et M.Sato. Physica Scripta T **25** (1989) 58.
- [27] A.H.Moudden, M.Elmiger, S.M.Shapiro, B.T.Collins et M.Greenblatt. Phys.Rev. B **44** (1991) 3324.
- [28] K.Carneiro dans *Electronic Properties of Inorganic Quasi-one-dimensional Compounds*, tome 2, p.1. Ed. : P.Monceau. Reidel, 1985.
- [29] K.Carneiro. Mol.Cryst.Liq.Cryst. **81** (1982) 163.
- [30] M.-H.Whangbo et R.Hoffmann. J.Americ.Chem.Soc. **100** (1978) 6093.
- [31] J.W.Lynn, M.Iizumi, G.Shirane, S.A.Werner et R.B.Saillant. Phys.Rev. B **12** (1975) 1154.
- [32] K.Carneiro, G.Shirane, S.A.Werner et S.Kaiser. Phys.Rev. B **13** (1976) 4258.
- [33] A.J.Heeger dans *Highly Conducting One-Dimensional Solids*, p.69. Eds. : J.T.Devresse, R.P.Evrard et V.E.van Doren. Plenum, 1979.
- [34] R.Comès et G.Shirane dans *Highly Conducting One-Dimensional Solids*, p.17. Eds. : J.T.Devresse, R.P.Evrard et V.E.van Doren. Plenum, 1979.
- [35] E.Tutiš et S.Barišić. Phys.Rev. B **43** (1991) 8431.
- [36] J.P.Pouget, B.Hennion, C.Escribe-Filippini et M.Sato. Phys.Rev. B **43** (1991) 8421.
- [37] L.Degiorgi et G.Grüner. Phys.Rev. B **44** (1991) 7820.
- [38] R.Comès, B.Renker, L.Pintschovius, R.Currat, W.Gläser et G.Scheiber. phys.stat.sol. (b) **71** (1975) 171.
- [39] B.Renker, L.Pintschovius, W.Gläser, H.Rietschel, R.Comès, L.Liebert et W.Drexel. Phys.Rev.Lett. **32** (1974) 836.
- [40] P.Brüesch, S.Strässler et H.R.Zeller. Phys.Rev. B **12** (1975) 219.

- [41] E.F.Steigmeier, D.Baeriswyl, G.Harbeke, H.Auderset et G.Scheiber. Sol.State Comm. **20** (1976) 661.
- [42] G.Travaglini et P.Wachter. Phys.Rev. B **30** (1984) 1971.
- [43] C.Escribe-Filippini, J.P.Pouget, B.Hennion et M.Sato. Synth.Met. **19** (1987) 931.
- [44] J.Bardeen dans *Highly Conducting One-Dimensional Solids*, p.373. Eds. : J.T.Devresse, R.P.Evrard et V.E.van Doren. Plenum, 1979.
- [45] J.W.Brill, N.P.Ong, J.C.Eckert, J.W.Savage, S.K.Khanna et R.B.Somoano. Phys.Rev. B **23** (1981) 1517.
- [46] P.Monceau. Physica **109 & 110** B (1982) 1890.
- [47] M.Unterweiser, M.Maki, B.Alavi et G.Grúner. Sol.Sate Comm. **64** (1987) 181.
- [48] J.McCarten, M.Maher, T.L.Adelman et R.E.Thorne. Phys.Rev.Lett. **63** (1989) 2841 ;
J.McCarten, D.A.DiCarlo, M.P.Maher, T.L.Adelman et R.E.Thorne. Phys.Rev. B **46** (1992) 4456.
- [49] D.A.DiCarlo, J.McCarten, T.L.Adelman, M.Maher et R.E.Thorne. Phys.Rev. B **42** (1990) 7643. D.A.DiCarlo, J.McCarten et R.E.Thorne. Phys.Rev. B **47** (1993) 7618.
- [50] A.Maeda et K.Uchinokura. J.Phys.Soc.Jap. **59** (1990) 234.
- [51] Pei-Ling Hsieh, F.de Czitö, A.Janossy et G.Grüner. J.Physique IV Coll. C3 (1983) C3-1753.
- [52] M.H.Rashid, D.J.Sellmyer et R.D.Kirby. Phys.Rev. B **29** (1984) 5398.
- [53] D.V.Borodin, S.V.Zaitsev-Zotov et F.Ya Nad'. Sov.Phys. JETP **66** (1987) 793.
- [54] M.P.Maher, T.L.Adelman, J.McCarten, D.A.DiCarlo et R.E.Thorne. Phys.Rev. B **43** (1991) 9968.
- [55] D.DiCarlo, J.McCarten, T.L.Adelman, M.P.Maher et R.E.Thorne. Phys.Rev. B **49** (1994) 14722.
- [56] G.Mihály, Gy.Hutiray et L.Mihály. Sol.State Comm. **48** (1983) 203 ; Phys.Rev. B **28** (1983) 4896.
- [57] J.C.Gill. J.Phys. C : Sol.State Phys. **19** (1986) 6589.
- [58] N.P.Ong et G.Verma. Phys.Rev. B **27** (1983) 4495.
- [59] L.P.Gor'kov. Sov.Phys. JETP Letters **38** (1983) 87.
- [60] N.P.Ong, G.Verma et K.Maki. Phys.Rev.Lett. **52** (1984) 663.

- [61] D.Feinberg et J.Friedel. J.Phys. (France) **49** (1988) 485. D.Feinberg et J.Friedel dans *Low-dimensional Electronic Properties of Molybdenum Bronzes and Oxides*, ed. C.Schlenker (Kluwer, Dordrecht, 1989), p.407.
- [62] S.Ramakrishna, M.P.Maher, V.Ambegaokar et U.Eckern. Phys.Rev.Lett. **68** (1992) 2066.
- [63] U.Eckern et S.Ramakrishna. Phys.Rev. B **44** (1991) 984.
- [64] S.Ramakrishna. Phys.Rev. B **48** (1993) 5025.
- [65] J.C.Gill. Phys.Rev.Lett. **70** (1993) 331.
- [66] M.C.Saint-Lager, P.Monceau et M.Renard. Europhys.Lett. **9** (1989) 585.
- [67] M.C.Saint-Lager. PhD thesis, University of Grenoble/France, 1983, unpublished.
- [68] M.E.Itkis, B.M.Emerling et J.W.Brill. Phys.Rev. B **52** (1995) R11545. M.E.Itkis et J.W.Brill. Phys.Rev.Lett. **72** (1994) 2049.
- [69] M.E.Itkis, B.M.Emerling et J.W.Brill. Synth.Metals **86** (1997) 1959.
- [70] T.L.Adelman, M.C.de Lind van Wijngaarden, S.V.Zaitsev-Zotov, D.DiCarlo et R.E.Thorne. Phys.Rev. B **53** (1996) 1833.
- [71] M.E.Itkis, F.Ya Nad', P.Monceau et M.Renard. J.Phys. : Condens.Matter **5** (1993) 4631.
- [72] F.Ya Nad', M.E.Itkis, P.Monceau et M.Renard. J.de Physique IV, coll. C2, suppl. J.de Physique I, vol.3 (1993) 175.
- [73] M.E.Itkis, F.Ya Nad' et V.Ya Pokrovskii. Sov.Phys. JETP **63** (1986) 177.
- [74] R.M.Fleming, D.E.Moncton et D.B.Whan. Phys.Rev. B **18** (1978) 5560; R.M.Fleming, D.E.Moncton, J.D.Axe et G.S.Brown. Phys.Rev. B **30** (1984) 1877.
- [75] T.Tamegai, K.Tsutsumi, S.Kagoshima, M.Sato, K.Tsuji, J.Harada, M.Sakata et T.Nakajima. Sol.State Comm. **51** (1984) 585.
- [76] T.Tamegai, K.Tsutsumi, S.Kagoshima, Y.Kanai, H.Tomozawa, M.Tani, Y.Nogami et M.Sato. Sol.State Comm. **56** (1985) 13; T.Tamegai, K.Tsutsumi et S.Kagoshima. Synth.Metals **19** (1987) 923.
- [77] D.DiCarlo, E.Sweetland, M.Sutton, J.D.Brock et R.E.Thorne. Phys.Rev.Lett. **70** (1993) 845.

Chapitre II

High spatial resolution X-ray study of field-induced charge-density-wave deformations in NbSe₃

H.Requardt^(a,b), R.Currat^(b), P.Monceau^(a), F.Ya
Nad' ^(c), J.E.Lorenzo^(d), G.Grübel^(e), Ch.Vettier^(e),
S.Brazovskii^(f,b,e,g), N.Kirova^(g), F.Levy^(h)

^aCentre de Recherches sur les Très Basses Températures, CNRS, 38042 Grenoble, France

^bInstitut Laue Langevin, 38042 Grenoble, France

^cInstitute of Radioengineering and Electronics, Russian Academy of Sciences, 103907 Moscow, Russia

^dLaboratoire de Cristallographie, CNRS, 38042 Grenoble, France

^eEuropean Synchrotron Radiation Facility, 38043 Grenoble, France

^fLandau Institute of Theoretical Physics, Moscow, Russia

^gLos Alamos National Laboratory, Los Alamos, USA

^hInstitut de Physique Appliquée, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 1015 Lausanne, Switzerland

Abstract

We report X-ray diffraction investigations of the spatially dependent shift of the CDW satellite in NbSe₃ with applied unipolar electric field with a spatial resolution down to 30 μm . Particular interest is focused on the charge-density-wave deformation in the vicinity of the electrical contacts. For the first time, the complete deformation is monitored with application of direct current. Comparison with pulsed current data provides insight into the relaxational behaviour of the charge-density-wave deformation upon turning off the applied current. Our results reveal a steep decrease of the deformation in the first few hundred microns from the contact followed by a weak linear deformation in the central section of the sample. A model is developed, based on the present data, which relates the observed non-linear regime to the spatial distribution of phase slip processes, while the linear deformation regime is ascribed to the effect of collective pinning of the CDW dislocations.

1 Introduction

A number of quasi-one-dimensional compounds such as NbSe_3 , $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$, $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$ are known to undergo a phase (Peierls) transition into a state of modulated electron density, the charge-density-wave (CDW) [1, 2, 3]

$$\rho(r) = \rho_0 + \Delta\rho \cdot \sin(Q_{\text{mod}} \cdot r + \varphi) \quad (1)$$

This modulation is accompanied by a lattice deformation of the same wave vector $Q_{\text{mod}} = 2k_F$ with k_F the Fermi wave vector. In an ideal crystal the phase φ of a CDW with an incommensurate wave vector Q_{mod} may assume arbitrary values so that the CDW is free to slide through the crystal. In real crystals, impurities and defects can pin the CDW by fixing locally the CDW phase. Application of an electric field E exceeding a threshold E_T unpins the CDW leading to a non-linear current $I_{\text{cdw}} \propto d\varphi/dt$ transported by the sliding CDW.

The electrodes providing the injection and extraction of the current are of particular importance. Beyond the contacts, and, in case of broad contacts, within the contact area as well, the electric field remains zero and thus the CDW remains pinned. Between the contacts the CDW sliding requires the addition and removal of wave fronts through phase slip processes [4]. The phase slip converts the single-particle current, injected at the electrode, into a condensed-electron current transported by the sliding CDW. Although, generally, phase slip processes are expected to be localised near the electrodes, the detailed phase slip distribution is determined by the exact boundary conditions [5, 6, 7], i.e. the configuration of the electrical contacts.

The motion of the CDW is expected to generate a CDW phase gradient $\partial\varphi/\partial x$ along the sample length as sketched in Fig.(1): at one contact the creation of wave fronts is necessary to compensate (partly) the dilution of wave fronts of the stretched CDW, at the other contact the CDW is compressed, requiring removal of wave fronts. Since the phase gradient corresponds to a spatial variation of the modulation wave vector $Q_{\text{mod}}(x) = Q_{\text{mod}}^0 + q(x)$ with $q(x) = \partial\varphi/\partial x$, the spatial dependence of $\nabla\varphi$ should be observable as a spatially dependent deformation shift of the modulation wave vector around its the average value Q_{mod}^0 .

In spite of this possibility to access directly the CDW deformation, it is only recently that DiCarlo et al.[8] succeeded in observing field-induced satellite shifts in NbSe_3 (see Fig.(2)). However, geometrical constraints in the experimental set-up used by DiCarlo et al. restricted studies to the central section of the sample and did not allow the investi-

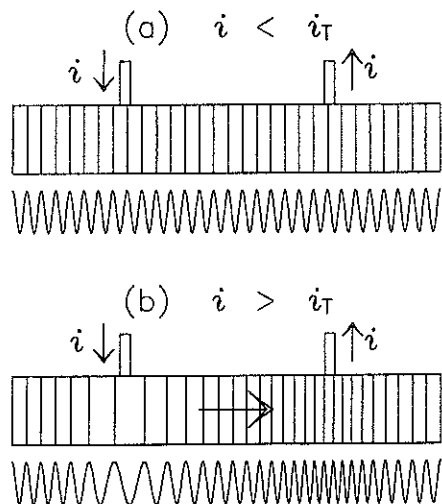


Figure 1: Sketch of the CDW crystal with two electrodes. (a) Applied current is below threshold $I < I_T$, thus the CDW remains pinned and undeformed. (b) With $I > I_T$ the CDW is depinned between contacts but stays pinned far beyond them. Therefore the CDW is compressed near one, expanded near the other electrode. The arrows indicate the electron-flow direction. Figure adapted from Adelman et al.[10].

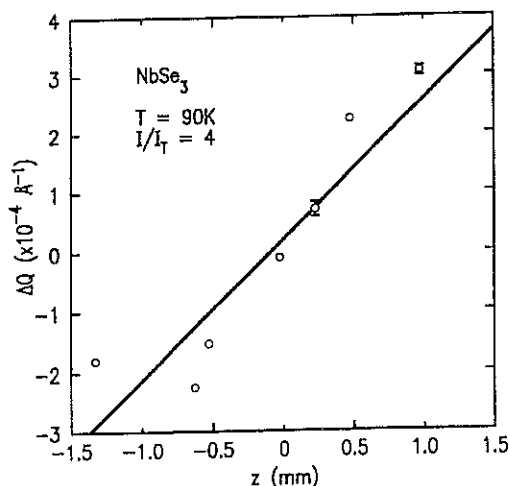


Figure 2: Satellite shift q (ΔQ in the figure) of the CDW satellite peak position with position z of the beam (beam width 0.8 mm) along the sample. The applied pulsed current (100 Hz, 1% duty cycle) is $I = 4 \cdot I_T$ at a temperature $T = 90 \text{ K}$. The solid line shows the fit following the equation $\Delta Q = (e\rho_c)/(QK) \cdot V_{ps} \cdot z/L$ (see Eqn.(2) in the text). Figure taken from DiCarlo et al.[8].

gation of the sections closer than $\approx 0.5 \text{ mm}$ to the electrical contacts, where the most important effects are expected to take place.

Over the last few years, several studies focused on the spatially dependent deformations of the CDW with associated with CDW transport, using non-structural, indirect experimental techniques. Itkis et al.[9] on orthorhombic (o -) TaS_3 and most recently Adelman et al.[10] on NbSe_3 studied multi-contacted samples, where a number of voltage contacts along the sample length between the current-injecting /-extracting contacts allow access to the spatial distribution of the electric field and CDW current. Further investigations were carried out by spatially resolved illumination of the sample, either by a laser-beam, to study the electro-motive force (emf) in the sliding CDW state (Itkis et al.[11]), or by an infrared (IR) beam, to monitor the CDW deformation dependent IR transmission of $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$ (Itkis et al.[12, 13]).

All these studies report spatially non-linear effects near the current contacts. A different behaviour is observed in the central section of the samples: whereas a linear CDW de-

formation is found in NbSe_3 , no CDW-current induced effects are reported neither for $\sigma\text{-TaS}_3$ nor for $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$. However, these studies have not led to a quantitative description of the spatial profile of the distributions of the phase slip processes and of the CDW deformation.

In this paper we present high-resolution X-ray measurements on the CDW-deformation in NbSe_3 induced by applied pulsed current and, for the first time, *direct* currents, as well. This offers the possibility to study the complete CDW deformation, additional to the pulsed current data collected up to now (e.g. Ref.[8]). At the same time it permits the investigation of the relaxation of the re-pinned CDW after turning off the current, e.g. during the pauses between pulses. The high spatial resolution due to the very restricted beam dimensions allow a detailed study especially of the sample section near the electrical contacts. Comparing our results to earlier theoretical and experimental work, one finds some qualitative agreement between the spatial dependence of the CDW phase gradient observed in this work and theoretical predictions, e.g. by Ramakrishna et al.[6, 7] as well as the experimental and simulation results of Adelman et al.[10]. However, the quantitative discrepancies lead us to propose a different model to interpret our data.

NbSe_3 , the system under study, undergoes two successive Peierls transitions, the first CDW modulation developing below $T_{P1} = 145\text{ K}$ and the second, additional one below $T_{P2} = 59\text{ K}$ (see e.g. [3]). The unit cell of the monoclinic compound is composed of six chains built up of infinite stacks of triangular NbSe_6 -prisms. The chains can be separated into three different types: one pair of chains develops a CDW at T_{P1} , a second pair at T_{P2} . The third pair remains in a metallic, non-modulated state at the lowest temperatures (see e.g. [14] and [15]).

2 Experimental

The measurements have been performed on the diffractometer TROIKA I (ID 10A) at ESRF (Grenoble/France) using an incident wavelength of $1.127\text{ \AA}$ ($E=11\text{ keV}$) provided by a single Si(111) monochromator. A flat SiC mirror was used to suppress higher harmonics. To obtain the required high spatial resolution the beam size was set to $100 \times 200\text{ }\mu\text{m}^2$ (hor. $\times$ vert.). For some measurements the beam width was reduced to $30\text{ }\mu\text{m}$. At a $100 \times 200\text{ }\mu\text{m}^2$ width $\times$ height the beam contains about $2 \cdot 10^{10}$ photons/sec for a ring-current of 100 mA .

The necessary Q-space resolution was obtained using detector slits of $100\text{ }\mu\text{m}$ width. This

yielded an experimental longitudinal resolution of $\delta Q = 6.8 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$ for the (020) Bragg reflection of the sample. The mosaicity of the sample was found to be about 0.015° .

The whisker-shaped sample with cross-section $10 \times 2 \mu\text{m}^2$, was mounted on a thin sapphire substrate of $100 \mu\text{m}$ thickness to provide good and homogeneous sample cooling, but also sufficient beam transmission (about 50%). Electrical contacts were prepared by evaporation of broad gold layers ($2 \mu\text{m}$ thick) on the sample leaving a sample length of 4.1 mm between the electrodes. The contacts were thin enough to allow the observation of the satellite reflection also within the contacted area. The presence of the substrate and the low threshold current ($I_T = 2.16 \text{ mA}$) allowed to perform measurements applying not only pulsed currents (*pc*) but also direct currents (*dc*) up to 8 mA ($= 3.7 \cdot I_T$) without signs of ohmic heating of the sample.

The sample was oriented with its ($\mathbf{a}^* + \mathbf{c}^*$, $\mathbf{b}^*$)-plane in the horizontal scattering plane. All measurements were carried out at a temperature $T = 90 \text{ K}$ provided by a closed-cycle helium refrigerator with a temperature stability of 0.1 K .

3 Experimental results

Satellite shift with applied current

Fig.(3.a) shows scans of the satellite $(0, 1 + Q_1, 0)$ along $\mathbf{b}^*$ at a distance of $100 \mu\text{m}$ from a contact carried out with the $30 \mu\text{m}$ wide beam. When applying pulsed currents (100 Hz, duty cycle 1%) of $I = 2.13 \cdot I_T$ ($I_T = 2.16 \text{ mA}$) the satellite position is significantly shifted along $\mathbf{b}^*$, with a positive shift at this contact for "positive" current polarity ($I > 0$). At the opposite contact the corresponding shifts show the opposite sign. "Positive" current polarity corresponds to extraction of electrons at the contact at $x=0$ (and electron injection at the second, opposite contact).

For comparison the satellite profile for zero current is included in the figure, measured before application of the positive currents as well as afterwards after "depolarising" the sample (see text below). The difference in peak intensity between the zero-current profile and the profiles with applied currents is principally due to a broadening of the profile perpendicular to the chain direction, measured by Θ -(rocking-) scans (corresponding to the direction $(\mathbf{a}^* + \mathbf{c}^*)$). Additionally, one observes a slight longitudinal broadening for the applied current pulses.

In earlier X-ray experiments on NbSe_3 DiCarlo et al.[8, 16] and ourselves, as well as

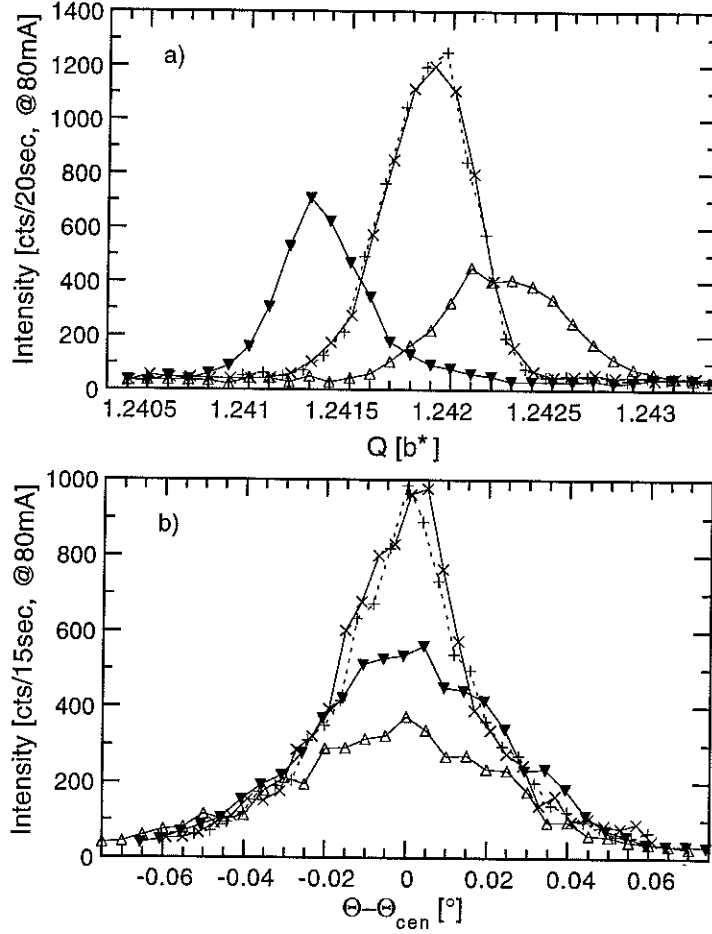


Figure 3: Profiles of the satellite $(0, 1+Q_1, 0)$ at $T=90$ K applying direct current: a) Longitudinal profiles along b^* , b) Transverse (rocking) profiles perpendicular to b^* . The scans are taken $100 \mu\text{m}$ away from a contact using the narrow beam ($30 \mu\text{m}$ width). $\times$: $I=0$, before applying any current; open triangles: $I=+2.13 \cdot I_T$; $+$: back to $I=0$ (from $I=+2.13 \cdot I_T$) and "depolarised"; full triangles: $I < 0$ ($I=-2.13 \cdot I_T$). By "depolarising" the sample the original zero-field satellite position and profile width is regained without any remnant effects. The intensities are normalised to a ring current of 80 mA.

Zhang et al.[17] for the blue bronze $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$, observed a history dependence in the sample when depinning the CDW by a current $|I| > I_T$: the satellite profiles remain broadened and slightly shifted although the current has been turned off. Sample history effects were also observed e.g. by Coleman et al.[18] in magneto-resistance measurements as well as by Duggan et al.[19] in differential resistance measurements on NbSe_3 .

To erase the sample history we applied a technique very similar to that used earlier by Itkis et al.[11], a procedure close to that used to demagnetise materials. Here, the technique is used to reset the sample from the remnant satellite shift and profile broadening: after having applied a unipolar current (*pc* or *dc*) with amplitude I_0 for a measurement we

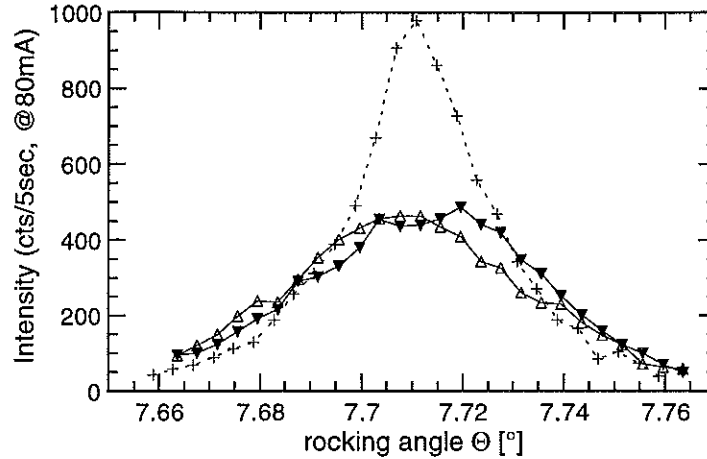


Figure 4: Transverse (rocking-) scans of the satellite $(0, 1+Q_1, 0)$. $T = 90$ K. The beam is positioned far from a contact (about 0.5 mm), beam width $100 \mu\text{m}$. Full triangles: first application of pulsed current $I > 0$ ($I = +2.13 \cdot I_T$); open triangles: back to $I = 0$ (from $I = +2.13 \cdot I_T$) without "depolarisation"; +: $I = 0$, after "depolarisation". The "depolarisation" resets the CDW state after the depinning and restores the narrow rocking profile of the undeformed CDW. The intensities are normalised to a ring current of 80 mA.

changed to a bipolar pulsed current of higher frequency (5 kHz). The pulse amplitude was slowly reduced from I_0 back to zero. This technique succeeds in recovering the satellite characteristics as measured in the zero-field cooled state: satellite position (see Fig.(3.a)) as well as the longitudinal and transverse profile widths, as shown in Figs.(3.b) and (4).

Fig.(5) shows the changes of the satellite shift $q = \nabla\varphi$ with applied current both for pulsed (100 Hz, 1% duty cycle) and direct currents up to about $I/I_T = 3.7$ measured at $100 \mu\text{m}$ away from a contact. For both types of current the satellite is shifted longitudinally for currents exceeding I_T , and q shows saturation at high currents. The satellite shift increases rapidly with I/I_T , reaching about 90% of the saturation value both for pc and dc at $|I| = 2 \cdot I_T$. This behaviour is in good agreement with the experimental results found by DiCarlo et al.[8].

When comparing the two types of applied currents (pc and dc) one recognises two major differences concerning the amount of satellite peak-shift and profile broadening:

1. application of direct currents shifts the satellite by about a factor of 1.7 stronger than pulsed currents of the same amplitude (Fig.(5)). The dc shift saturates at $8.5 \cdot 10^{-4} \text{ b}^*$ ($1.54 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$).
2. for direct current the satellite profiles show a strong broadening perpendicular to the chain direction (rocking width) compared to the rather weakly broadened profiles for pulsed currents (Fig.(6)).

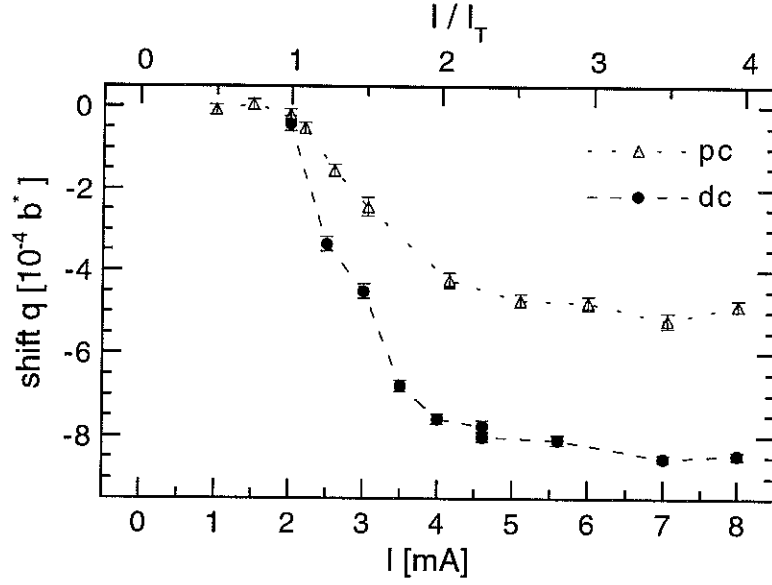


Figure 5: Change of the satellite shift q with current for pulsed current (100 Hz, 1% duty cycle) (Δ) and direct currents ($\bullet$) (currents applied with negative polarity). The satellite shift with direct current is about 1.7 times stronger than that with the pulsed current. The measurements are taken 100 μm away from a contact boundary, beam width 100 μm . $T=90$ K.

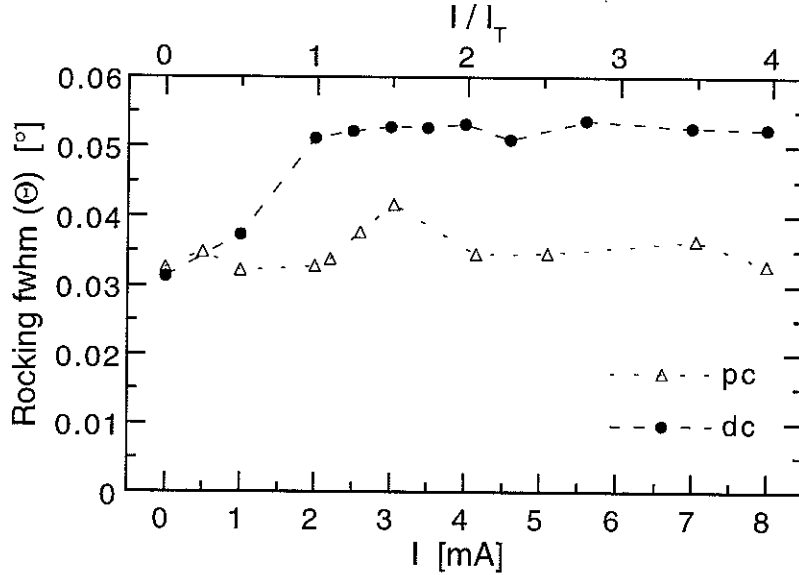


Figure 6: Rocking profile widths (perpendicular to b^*) with pulsed (100 Hz, 1% duty cycle) (Δ) and direct currents ($\bullet$). For currents $I > I_T$ the broadening of the profiles is significant only when applying direct current. The measurements are taken 100 μm away from a contact boundary; beam width 100 μm . $T=90$ K.

For both types of currents the rocking width remains about constant for all $|I| > I_T$. The broadening of the rocking width reflects a decreased transverse phase coherence length of the depinned CDW, by far more pronounced when the CDW is continuously depinned compared to the only temporal depinning of the CDW during the current pulses. The corresponding satellite profiles along $\mathbf{b}^*$ are slightly broadened for pulsed currents exceeding I_T , whereas for the direct current these profiles become slightly but continuously narrower with increasing current. The latter signifies a longitudinal phase coherence length of the depinned CDW which is progressively increased with (direct) current. These differences in satellite shift and in profile width between direct and pulsed currents indicate an important time-dependent, i.e. relaxational, behaviour of the CDW near the current contacts during the pauses between the current pulses (see appendix A). In particular this underlines the importance of applying continuous currents when investigating CDW deformations.

Satellite shift with spatial position

Fig.(7) shows the "double-shift" $2q = Q(+I) - Q(-I)$ of the satellite with position x along one half of the sample for applied currents (*pc* and *dc*) of $|I| = 4.6 \text{ mA} = 2.13 \cdot I_T$. A crucial point in these studies is the determination of the exact position of the electrical contacts, i.e. the contact boundaries. This has been solved by monitoring with high spatial resolution ($30 \mu\text{m}$ beam width) the X-ray transmission through the sample (with sapphire substrate and gold contacts). The absorption contrast between the "free" sample and its gold coated parts, combined with optical measurements of the sample length between contacts allow to fix the positions of the contact boundaries to $x=0.00$ and $x=4.07$ with an accuracy of about $15 \mu\text{m}$ each.

For both types of currents the double-shift $2q$ reveals an approximately linear behaviour with position x in the middle section of the sample ($0.7 < x < 2.0$) and no difference in satellite (double-) shift between direct and pulsed current (100 Hz, 1% duty cycle). Fitting a linear spatial dependence in the central section one obtains a slope $\partial(2q)/\partial x = -2.0 \cdot 10^{-4} \text{ b}^* \pm 1 \cdot 10^{-5} \text{ b}^*$. The fact that the pulsed current and the direct current data behave in a similar way indicates a negligible, if not absent, relaxational behaviour in the central section.

When approaching closer to the contact boundary ($0 < x < 0.7$), $2q$ deviates increasingly from linearity and shows different behaviour for pulsed and for direct current: the *dc* shift increases more strongly than the *pc* shift and reaches its maximum at the contact boundary. For pulsed current the maximum occurs at a distance of about $100 \mu\text{m}$ away

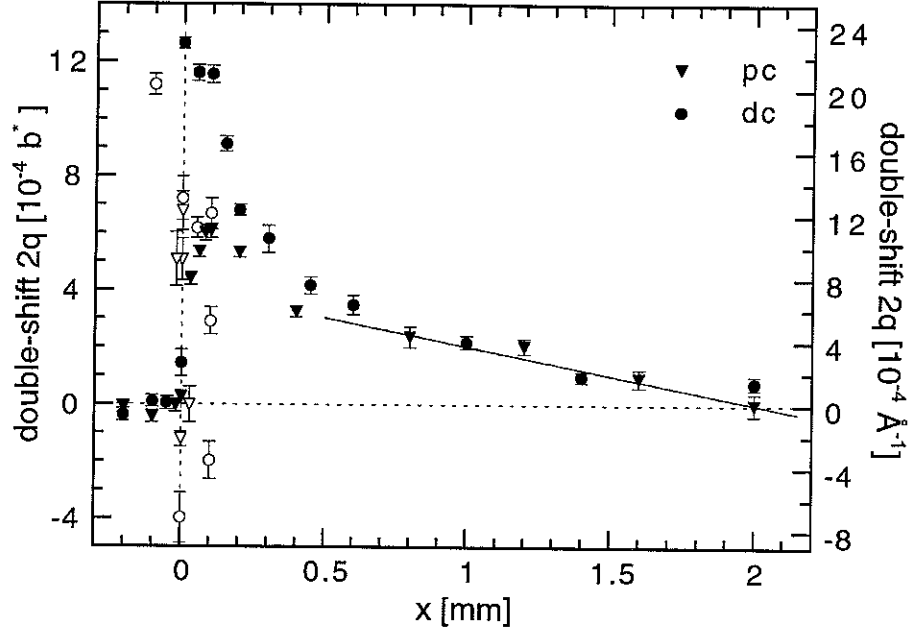


Figure 7: Double-shift $2q = Q(+I) - Q(-I)$ (in units of b^*) of the CDW satellite peak position Q with position x along the sample for pulsed (triangles) and direct current (dots). Multiple data points for a position x signify that data have been obtained from split satellite profiles. The $2q$ -value of main peak is displayed as full symbols, while the $2q$ -values of the weaker contributions are shown as open symbols. The vertical dashed line represents the boundary of the contact. The horizontal dashed line traces the line of zero shift. The full line corresponds to a linear fit to the data in the central section of the sample ($0.7 < x < 2.0$). $I/I_T = 2.13$, $T = 90$ K.

from the contact boundary. Additionally, for pulsed current the linear variation extends over a longer distance than for the direct current. These differences in satellite (double-) shift between direct and pulsed current suggests an important, and spatially dependent, relaxational behaviour of the CDW deformation (see appendix A): fastest at the current contact, slowing down with increasing distance from the contact. This spatial dependence of CDW time-scales is in qualitative agreement with recent results on the spatial and temporal dependence of the CDW strain under bipolar current pulses (Adelman et al.[10]). Inside the contacts the satellite shift is found to be zero, indicating a non-deformed, pinned CDW in the contacted sections of the sample.

Non-linear spatial profiles of CDW current-induced deformations in the vicinity of the current contacts have been reported in previous studies using non-structural methods of investigation. The observed length scales of the non-linear spatial behaviour are $100 \mu\text{m}$ for $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$ ($T = 98$ K) [12, 13] and several hundred microns in $o\text{-TaS}_3$ ($30 \text{ K} < T < 50 \text{ K}$) [9, 11].

Satellite splitting, asymmetry with current polarity

Some data points in Fig.(7) are displayed as open symbols, indicating satellite (double-) shift of weak, additional components of the satellite profiles. These additional components have been observed close to the current contacts as a longitudinal splitting of the satellite profiles. Between the contacts, the additional component appears near or slightly beyond the zero-shift position (see e.g. profile $x = +0.1$ mm in Fig.(8)). For the broad beam ($100\ \mu\text{m}$ width), this second component is observed starting at about $100\ \mu\text{m}$ from the contact boundary. Its intensity increases when approaching the contact. Beyond the contact boundary ($x < 0$), the "split" component becomes the most intense one and corresponds to zero satellite shift. The normal (shifted) component is still observable but decreases in intensity with increasing distance from the contact boundary. At $x < -0.2$ mm this component has disappeared (Fig.(8)). This behaviour is observed strongest for applied direct current with negative polarity (i.e. *electron injection* at contact $x = 0$). For positive current (*electron extraction* at $x = 0$) the profile splitting is weaker and the "split" component is less intense. Pulsed-current satellite profiles reveal a very similar behaviour: strong splitting for negative current polarity, weak or nearly absent splitting for positive current.

Using the narrow beam ($30\ \mu\text{m}$) one finds essentially the same behaviour, i.e. longitudinally split profiles with a dependence on current polarity, but with an onset of the splitting much closer to the contact (about $30\ \mu\text{m}$ from the contact border). The shifted component is again observable under the contact but disappears much faster than in the broad beam case. At zero applied current no satellite splitting is observed.

The fact that the profile splitting occurs as a side peak rising in intensity, suggests that the splitting is, at least partly, due to the incident beam overlapping the contact boundary when positioned close enough to the contact. When approaching closer to the contact boundary the overlap will increase and lead in an increase in intensity of the split component. The split component corresponds then to the pinned, non-deformed CDW in the contact-covered section of the sample. This picture is supported by the dependence of the onset of the profile splitting with the width of the X-ray beam.

However, this interpretation leaves unexplained the asymmetry observed between negative and positive current polarity: strong separation between the components of the satellite profile with a rather intense split component in case of negative currents, only little separation and a weak split component for positive currents.

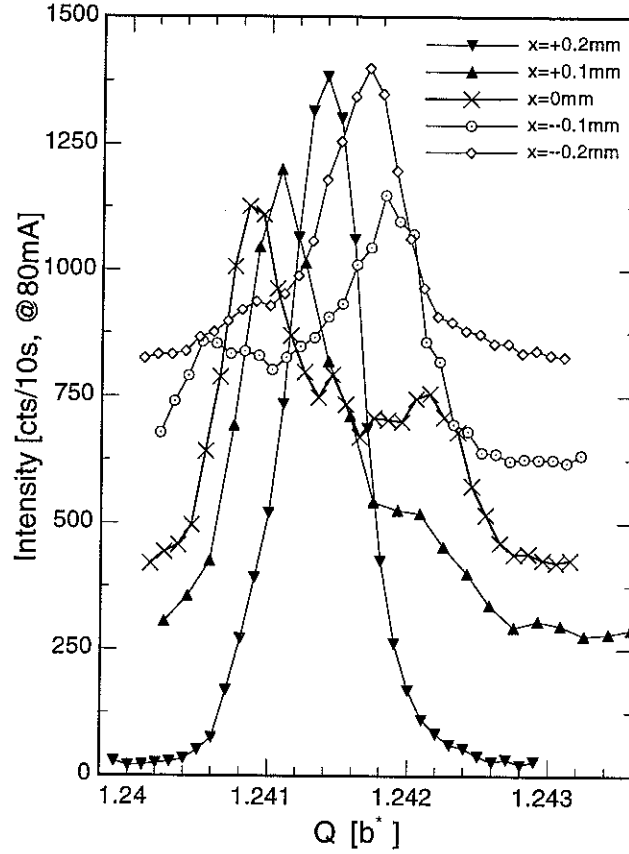


Figure 8: *Longitudinal splitting of the CDW satellite profiles on each side of the contact boundary at $x=0$. The second contact boundary is located at $x=+4.07$ mm. Positions with $x<0$ are under the electrode. $I/I_T=2.13$, $T=90$ K. The beam width is $100\text{ }\mu\text{m}$.*

Furthermore, an asymmetry in current polarity is also observed in the amount of satellite shift, i.e. the shift between the components of the satellite profile: as shown in Fig.(9) for applied direct current, the "single"-shift $q(+)=Q(+I)-Q(0)$ for positive current is weaker than the corresponding shift $q(-)=Q(-I)-Q(0)$ for negative current. Identical behaviour is observed at the other current contact: $q(+)<q(-)$.

This contradicts a possible interpretation in terms of different behaviour for current-injecting contacts and current-extracting contacts. Such a picture has been proposed to explain current polarity asymmetries of the CDW deformation in orthorhombic TaS_3 (Zaitsev-Zotov [20]) as well as in $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$ (Itkis et al.[13]). The dependence on the current polarity has been ascribed to the asymmetry between the charge carriers, electrons and holes, in these systems, showing a semiconductor-like groundstate below the Peierls transition [20, 13]. At sufficiently low temperature the electron-hole asymmetry can become important enough to cause observable differences when applying a single-particle current.

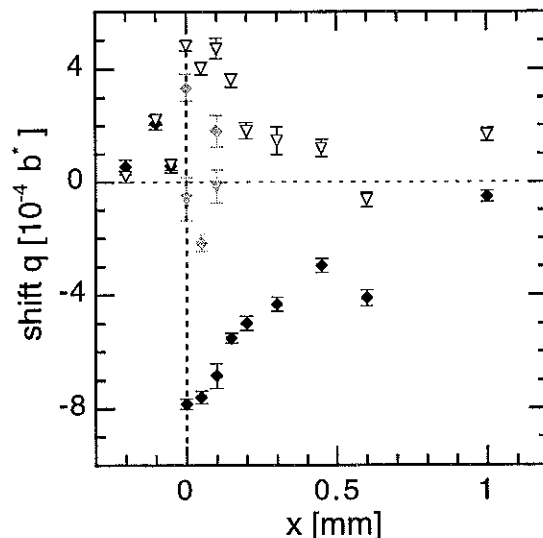


Figure 9: (Single-) shift $q(+) = Q(+I) - Q(0)$ (triangles) and $q(-) = Q(-I) - Q(0)$ (diamonds) of the CDW satellite peak position as a function of beam position x along the sample, for direct current of positive ($+I$) and negative ($-I$) polarity. Multiple data points indicate split satellite profiles. The shift of the main component is then indicated as a black symbol, the weaker component as a greyed symbol. The vertical dashed line represents the contact boundary, the horizontal dashed line traces the line of zero shift. $I/I_T = 2.13$, $T = 90$ K.

Another explication proposed is an asymmetry between the processes of creation and of annihilation of CDW wavefronts at the current contacts [13]. In such a picture one should expect reversed behaviour between the two current contacts: e.g. contact 1 with $q(+) < q(-)$, then contact 2 with $q(-) < q(+)$, contrary to our experimental findings.

A possibility to explain $q(+) < q(-)$ for *both* current contacts may arise when considering the interface gold-contact – sample (below the Peierls transition) in terms of a Schottky-type contact, where the NbSe₃ sample takes the role of the semiconductor. A Schottky-type contact–sample interface has been considered in the case of TaS₃ by Itkis et al.[9] to explain CDW deformations below the depinning threshold. Since in the low-temperature state, the majority carriers in NbSe₃ are holes, the sample can be considered as a p-type semiconductor. With the work-function of gold, $W_{Au} \approx 5.1$ eV [21] and the work-function of NbSe₃ estimated to be similar to that of either Nb or Se, i.e. $W_{NbSe_3} \sim 4.5$ eV [21], one can characterise the contact–sample interface as a metal–p-type semiconductor interface with the metal–work-function exceeding the semiconductor work-function, $W_{Au} > W_{NbSe_3}$. In such a case the bending of the electronic bands should lead to a decrease in Q of the CDW satellite position $(0, Q, 0)$ near both contacts, corresponding to our experimental observations. Despite its rather qualitative character, the interpretation of the ensemble

”contact-sample“ in terms of Schottky-type interfaces offers the only plausible mechanism to explain the observed asymmetry of the satellite-shift with current polarity.

4 Discussion

Comparison with earlier models

To interpret in detail our experimentally observed spatial dependence of the satellite shift $2q(x)$, one may compare it in a simple case to the one-dimensional model proposed in [6] and applied by DiCarlo et al.[8]. The model assumes a phase slip voltage V_{ps} independent of the spatial position x and a CDW deformation (due to the phase slip voltage) distributed homogeneously between the current contacts. For the CDW deformation it predicts a linear spatial dependence of the satellite shift

$$q(x) = \frac{\partial\varphi}{\partial x} = \frac{e\rho_c}{Q\mathcal{K}} V_{ps} \frac{x}{L} \quad (2)$$

with Q the zero-field wave vector of the satellite reflection, $\mathcal{K}$ the longitudinal elastic constant of the CDW and L the sample length between contacts. The sample centre is taken to be $x = 0$. A gradient $\partial q/\partial x$, constant over the complete sample length L , as predicted in this model, is in contradiction to our experimental findings: the satellite shift $2q(x)$ behaves non-linearly near the contacts and shows a linear spatial dependence only in the central section of the sample.

A more sophisticated model for the spatial dependence of the CDW deformation (strain) ($\propto \partial\varphi/\partial x$) has been developed recently by Adelman et al.[10] based on electrical studies on a multi-contacted sample of NbSe₃. Adelman et al. monitored the spatial distribution of the CDW-current $i_{cdw}(x)$ with a resolution of 70 μm (increased to 20 μm near the current contacts), given by the distance between neighbouring voltage contacts. Furthermore, they measured spatially resolved the transient response of the CDW to a change of polarity of the applied current ($|I| = 5 \cdot I_T$, $I_T = 205 \mu\text{A}$). The model is based on a simplified one-dimensional equation of motion of the CDW (similar to that e.g. used in [6, 7])

$$\gamma \frac{\partial\varphi}{\partial t} = \frac{e\rho_c}{Q} \cdot (E - E_P) + \mathcal{K} \frac{\partial^2\varphi}{\partial x^2} \quad (3)$$

relating the CDW current $i_{cdw}(x) \propto \partial\varphi/\partial t$ to the elastic forces of the CDW ($\propto \partial^2\varphi/\partial x^2$). This allows an indirect access to the CDW deformations by electrical measurements. The CDW current is driven by the external electric field E , which has to overcome the bulk

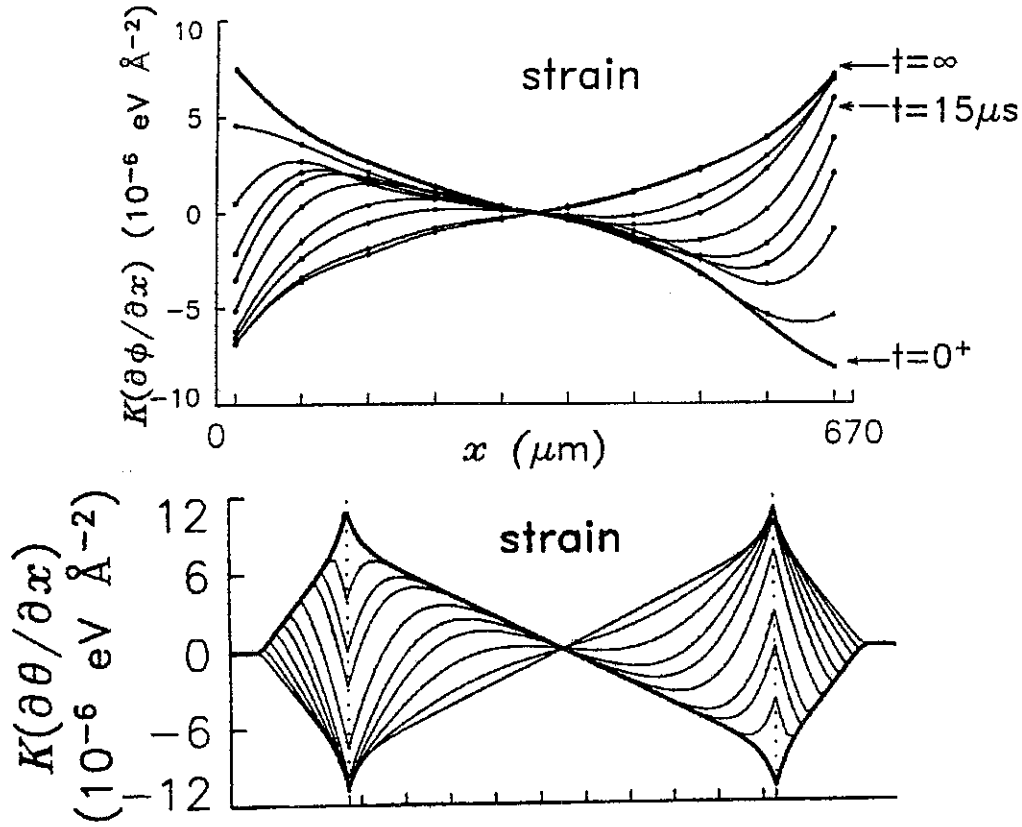


Figure 10: Top: Experimental evolution of the CDW-strain along the sample after switching the current polarity. The lines show the strain after $t=0^+$, 1, 3, 5, 10, 15, 20, 30, 50 and 60 μs after the switching of the current. The electrodes are at the ends of the shown profiles.

Bottom: Simulated evolution of the CDW-strain profile. The electrodes are indicated as dotted vertical lines. Strain profiles are shown for $t=0^+$ (heavy line), 1, 3, 5, 10, 15, 20, 30, 50, 60, 100 and 300 μs . Figs. taken from Adelman et al.[10].

pinning field E_P . E_P is assumed to depend on the CDW current, thus, with $i_{cdw}=i_{cdw}(x)$, E_P will have a spatial dependence, $E_P=E_P(i_{cdw})=E_P(x)$. The rate of conversion between the single particle current (from the current contacts) and the CDW current of condensed electrons is given by the local phase slip rate $\mathcal{R}(x) \propto \partial i_{cdw}(x)/\partial x$ assumed to be of the form

$$\mathcal{R}(x) = \mathcal{R}(\varphi(x)) = \mathcal{R}_0 \cdot \exp\left(-\frac{A}{\partial\varphi/\partial x}\right), \quad A = \frac{e\rho_c}{2Q\mathcal{K}} \cdot V_a \quad (4)$$

with A representing a barrier against nucleation the dislocations, lowered by the local CDW strain ($\propto \partial\varphi/\partial x$) and $V_a \propto (\Delta/\Delta_0)^3/T$ with Δ the CDW gap and $\Delta_0 = \Delta(T=0)$. This, together with the equation of motion (3) allows to calculate the spatial profile of the CDW strain $\mathcal{K} \cdot \partial\varphi/\partial x$ (see Fig.(10, top)) from the observed spatial distribution of the CDW current $i_{cdw}(x)$.

From the spatially dependent transient response of the CDW to current–polarity switching, Adelman et al. simulate the spatial profiles of the phase slip rate $\mathcal{R}(x)$, the CDW phase $\varphi(x)$, the CDW stress ($\propto \mathcal{K} \cdot \partial^2 \varphi / \partial x^2$) and strain ($\propto \mathcal{K} \cdot \partial \varphi / \partial x$), the latter shown in Fig.(10, bottom). In agreement with their experimental CDW strain, the simulation results show a weak non–linear contribution in a narrow section around the current contacts. This non–linear strain is related to the spatial distribution of the phase slip rate $\mathcal{R}(x)$, which extends over length scales of about $30 \mu\text{m}$ near the contacts. Similar to the earlier models of Ramakrishna [6, 7], most of the CDW strain is distributed linearly between the current contacts.

The simulation of the time–evolution of the CDW strain when changing the current polarity indicates fastest time–dependence at the current contacts and increasing time–scales with increasing distance from the contacts.

This spatial dependence of time–scales agrees with our experimental results, where a similar spatial dependence of CDW relaxation times is found when comparing the sets of satellite–shift data $2q(x) \propto \partial \varphi / \partial x$ for direct and for unipolar, pulsed current.

However, the spatial profile of the stationary CDW strain does not agree with our data: the above model predicting a *narrow, weak, non–linear* CDW deformation near the current contacts added to a *strong, linear* strain distributed along nearly the complete sample length, contrasting with our observation of only a *weak, linear* contribution restricted to the central section of the sample and *substantial, non–linear* CDW deformation near the current contacts. In our data the non–linear strain is distributed over several hundred micron along the sample, contrary to the length scale of only about $30 \mu\text{m}$, obtained in the Adelman–model. From these quantitative disagreements arises the need to develop a new model to interpret our results.

New model

For NbSe_3 in the high–temperature CDW–state, the model (Brazovskii and Kirova [22]) considers separately the chains remaining metallic (e) at a given temperature and the chains which condense into the CDW (i). The first contain metallic, "normal" charge carriers of density n_e , which see the potential $V_e = \Phi$ with Φ the electrical potential due to the external, applied electric field. The charge carriers of the condensing chains have a density n_i and experience a potential $V_i = \Phi + q/(\pi N_{F,i})$, composed of the electrical potential Φ and a contribution from the variation of the Fermi level, i.e. the CDW gap, in case of changes q of the Fermi wave number k_F [23]. The chemical potentials μ_α , $\alpha = e, i$,

are

$$\mu_\alpha = V_\alpha + \frac{n_\alpha}{\partial n_\alpha / \partial \mu_\alpha} = V_\alpha + \frac{n_\alpha}{\rho_\alpha \cdot N_{F,\alpha}} \quad (5)$$

$N_{F,\alpha}$, $\alpha = e, i$, are the portions of the electron density of states N_F corresponding to the chains i and e with $N_{F,i} + N_{F,e} = N_F$, $N_{F,e} = \beta_e \cdot N_F$. Due to the fast equilibration between n_e and n_i one can always write $\mu_i = \mu_e = \mu_n$, n for the "normal" carriers which are either metallic (chains e) or excited above the CDW gap (chains i). ρ_α gives the fraction of the carrier densities n_α which remain "normal": for the temperatures above the lower phase transition ($T > T_{P2}$), ρ_e remains constant with $\rho_e \approx 1$, whereas ρ_i changes from $\rho_i = 1$ for $T > T_{P1}$ to $0 < \rho_i(T) < 1$ below T_{P1} . The fraction $1 - \rho_i(T) = \rho_{cdw}(T)$ of the carriers i are condensed below the CDW gap.

The different types of carriers (n or cdw) obey local electro-neutrality [24]. The total current density j_{tot} can be divided into partial current densities, $j_{tot} = j_n + j_{cdw}$, with j_n of the "normal" carriers with (ohmic) conductivity σ_n , and $j_{cdw} \propto \partial\varphi/\partial t$ of the sliding CDW. The ohmic behaviour of the "normal" current leads to $j_n/\sigma_n = E_n = -\partial\mu_n/\partial x$.

The longitudinal stress on the CDW can be written as

$$U = \frac{1}{N_{F,i}} \cdot \left(\frac{1}{\pi} \frac{\partial\varphi}{\partial x} + n_i \right) + \Phi \quad (6)$$

U corresponds to the energy per chain necessary for an elastic distortion of the CDW by one period and is composed of contributions from the electric potential, the elastic stress ($\propto q$) and the stress due to an excess concentration of "intrinsic" carriers (i).

With the above relations one can express the CDW deformation q in the following way, representing the key-equation of this model:

$$\frac{g}{\pi N_{F,cdw}} \cdot q = \mu_n - U = \eta \quad (7)$$

$g = (g_i^{-1} + \beta_e)^{-1}$ with $g_i = (1 - \rho_i)/\rho_i$ is a factor proportional to the (longitudinal) CDW elasticity constant $\mathcal{K}$ (compare e.g. with the Adelman-model). Following this relation, every local disequilibrium between μ_n and U , e.g. caused by injection of current which adds normal carriers to the system at a contact, will lead to a local variation of $q(x)$, i.e. a spatially dependent CDW deformation (strain).

Conversion between the normal and the condensed charge carriers will reduce the local disequilibrium η . In an ideal case and far from a contact, the carrier conversion will have reduced the disequilibrium to zero, which means that the conversion stops and the partial current j_n and j_{cdw} will have reached a stationary state. This equilibrium condition "far from a contact" with zero CDW deformation distinguishes this model from earlier

treatments [6, 7, 10], which predict far from a contact an important, finite CDW strain, linear in x .

At the contact (x_{cnt}), there is a second boundary condition with now maximum disequilibrium and conditions for the partial currents: $j_n(x_{cnt}) = j_{tot}$ and $j_{cdw} = 0$.

The phase slip, i.e. the nucleation and growth of dislocation loops, is controlled by the difference $2\mu_n - \partial W_{DL}(N)/\partial N$ between the chemical potential of the normal carriers and the increase with growth of the total energy $W_{DL}(N)$ of the dislocation loop encircling N chains. With carrier conversion this difference decreases and reaches zero in the equilibrium state, where no more conversion takes place.

For the local carrier conversion rate, or phase slip rate, $\mathcal{R}(x)$ one can assume basically two scenarios having different dependences on the local disequilibrium $\eta(x)$. In case of a homogeneous nucleation of dislocation loops, due to thermal fluctuations, the case assumed in the Adelman-model, the phase slip rate is given by (compare to Eqn.(4)):

$$\mathcal{R}(\eta) = \mathcal{R}_0 \cdot \exp\left(-\frac{\eta_0}{|\eta|}\right) \quad (8)$$

with $\eta_0 \gg |\eta|$ ($\eta \propto \partial\varphi/\partial x$) (e.g. [6]).

A second, "athermal" mechanism is the heterogeneous nucleation expected to occur in samples containing sufficient defects which serve as nucleation centres for the dislocation loops. In the simplest case, one can assume the phase slip rate to be proportional to the disequilibrium η :

$$\mathcal{R}(\eta) = \mathcal{R}_0 \cdot \eta \quad (9)$$

Additional to these two mechanisms, both independent of the CDW current I_{cdw} , i.e. "passive", one can imagine an "active" CDW current dependent mechanism, where the CDW current itself creates dislocation loops, e.g. at steps in the sample surface. In such a case, the phase slip rate can be assumed to be also proportional to the local CDW current density $j_{cdw}(x)$:

$$\mathcal{R}(\eta) = \widetilde{\mathcal{R}}_0 \cdot \eta \cdot j_{cdw} \quad (10)$$

Finally, one has to take into account the possibility of pinning of the dislocation loops, hindering their growth and motion across the sample cross section. This means, that the phase slip, i.e. the carrier conversion, is restricted to a minimum value, a threshold η_t , for the local disequilibrium η . When η has decreased below or does not reach the threshold, the carrier conversion is blocked and the local carrier disequilibrium is "frozen in".

With a sufficient set of relations now available, the spatial profile of the CDW strain can be calculated: on one hand, the phase slip rate $\mathcal{R}$ is related to the CDW current gradient

as

$$\mathcal{R}(\eta, j_{cdw}) = \frac{\partial j_{cdw}}{\partial x}$$

and on the other hand, from Eqn.(7) one obtains:

$$\frac{\partial \eta}{\partial x} = \frac{g}{\pi N_{F,cdw}} \cdot \frac{\partial q}{\partial x} = \nabla \mu_n - \nabla U$$

and using $-\nabla \mu_n = j_n / \sigma_n$ and $j_{tot} = j_n + j_{cdw}$:

$$\frac{\partial \eta}{\partial x} = \frac{j_n}{\sigma_n} + \mathcal{F} = \frac{j_{cdw}}{\sigma_n} - \frac{j_{tot}}{\sigma_n} + \mathcal{F} \quad (11)$$

$\mathcal{F} = -\nabla U$ is the CDW driving force, which is equilibrated either by the CDW pinning force $\mathcal{F}_{pin}$, in the pinned CDW state below the threshold field E_T , or by the friction force $\mathcal{F}_{fre}(j_{cdw})$ in the sliding CDW state. The equation $\mathcal{F} = -\mathcal{F}_{fre}(j_{cdw})$ corresponds to the voltage-current characteristic, which can be obtained experimentally for a given sample. When assuming heterogeneous, passive nucleation of dislocation loops, $\mathcal{R}(\eta) = \mathcal{R}_0 \cdot \eta$, and simplifying $\mathcal{F}_{fre}(j_{cdw})$ to become $\mathcal{F}_{fre}(j_{cdw}) \propto j_{cdw}$, Eqn.(11) is solved by

$$q(x) = q_0 \cdot \left(\exp\left(-\frac{x}{\lambda}\right) - \exp\left(-\frac{L-x}{\lambda}\right) \right) \quad (12)$$

with λ the length scale of the strain distribution. The profile contains two exponentials corresponding to the two current contacts positioned at $x=0$ and $x=L$, L the length between contacts. In agreement with our data, this equation predicts an important, non-linear CDW deformation near the contacts.

When applying equation (12) to our experimental data of the satellite shift with direct current one has to take into account the linear CDW deformation in the central section of the sample (in a spatial range of about $0.7 < x < 2$). This linear dependence of the CDW deformation can be attributed to the collective pinning of dislocation loops and the existence of a disequilibrium-threshold η_t : with the carrier conversion blocked for $\eta \leq \eta_t$ the phase slip rate $\mathcal{R}$ becomes zero, i.e. the gradient of the partial currents are zero, $\nabla j_n = \nabla j_{cdw} = 0$. Since j_n and j_{cdw} are both constant in space, the two terms on the right-hand side of Eqn.(11) are each constant, as well. But since the carrier conversion has stopped before the system has reached equilibrium, the two terms are not equal. This leaves a finite, constant gradient $\nabla \eta$ between the positions x_1, x_2 along the sample where $|\eta(x)| = \eta_t$, thus between x_1 and x_2 , $\eta(x) = const \cdot x$, and finally $q(x) \propto x$.

Fitting equation (12) to the sample section with non-linearly varying satellite shift $2q(x)$, one obtains a very satisfying fit of the spatial dependence of the experimental $2q(x)$, as

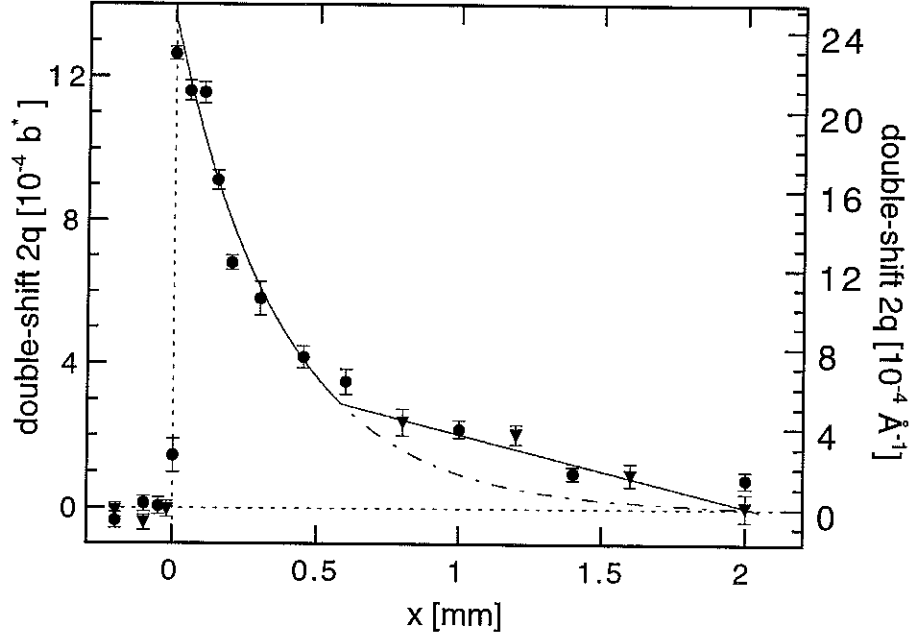


Figure 11: Double-shift data $2q(x) = Q(+I) - Q(-I)$ (in units of b^*) for direct current (dots). In the central section the pulsed current data is also shown (triangles). The full line shows the combined fits of the exponentials ($0 < x < 0.7$, Eqn.(12)) and of the linear dependence ($0.7 < x < 2$). The dash-dotted line extrapolates the exponential fit into the central section. The vertical dashed line represents the boundary of the contact, the horizontal dashed line traces the line of zero shift. $I/I_T = 2.13$, $T = 90$ K.

shown in Fig.(11). The length scale of the phase slip distribution, λ , takes on the value (for $I_{cdw} = 2.1 \cdot I_T$)

$$\lambda = 375 \mu\text{m} \pm 50 \mu\text{m}$$

However, the real voltage-current characteristic, i.e. $\mathcal{F}_{frc}(j_{cdw})$, of NbSe_3 is non-linear. A non-simplified spatial strain profile $q(x)$ can be calculated numerically, using $\mathcal{F}_{frc}(j_{cdw})$ obtained from independent current-voltage measurements. Fig.(12) shows simulated spatial profiles of the CDW deformation for our sample, assuming different nucleation mechanisms: in Fig.(12.top) the CDW deformation for the case of heterogeneous, passive *and* active nucleation, $\mathcal{R}(\eta) = \mathcal{R}_p^0 \eta + \mathcal{R}_a^0 \eta j_{cdw}$, and a finite threshold η_t for dislocation pinning. This scenario is similar to that implicitly used in the fits described above (see Fig.(11)). The simulation yields a ratio between the passive and the active nucleation of $(\mathcal{R}_p^0 / (\mathcal{R}_a^0 j_t)) = 0.08$, j_t the CDW threshold current density. Since in our study $I_{tot} = 2.1 \cdot I_T$, the maximum current density j_{cdw}^{max} carried by the sliding CDW is $j_{cdw}^{max} \approx 0.1 \cdot j_t$. This means, that in our measurements the active and the passive nucleation are of about the same importance, $(\mathcal{R}_p^0 / (\mathcal{R}_a^0 \cdot j_{cdw}^{max})) \sim 1$. The change from the exponential to the linear spatial dependence yields a value for the threshold of dislocation pinning of $\eta_t = 0.35$ meV.

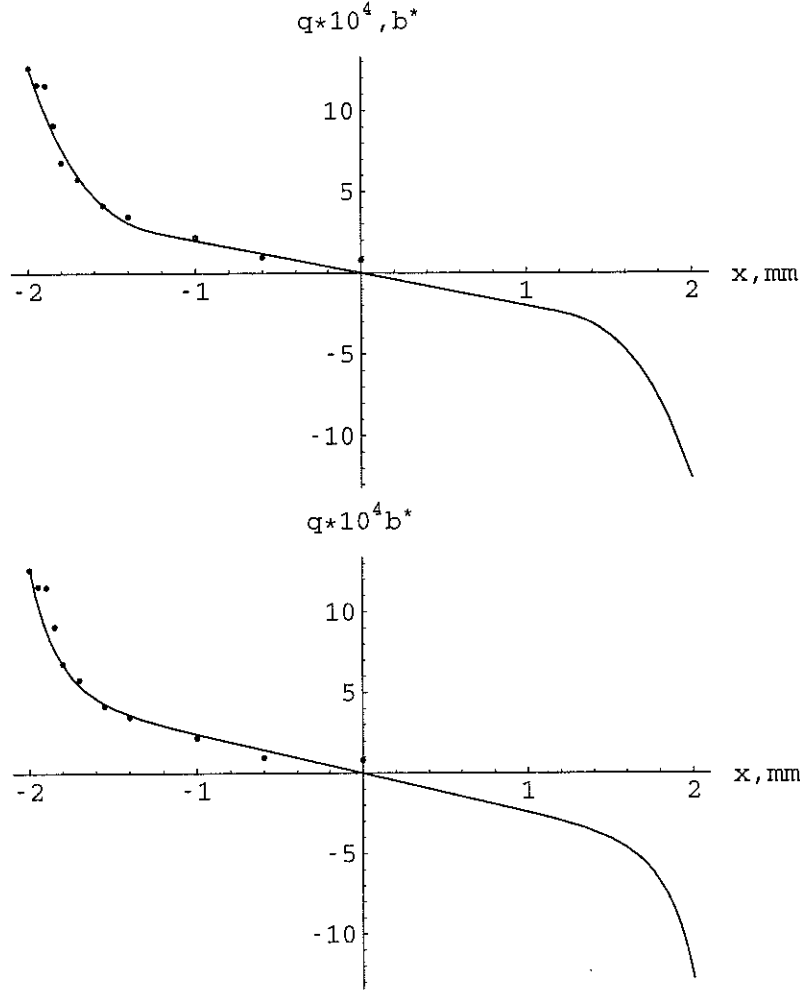


Figure 12: Top: Simulated spatial profile of the double-shift of the satellite with applied direct current ($I = 2.1 \cdot I_T$), assuming heterogeneous, passive and active nucleation ($\mathcal{R}(\eta) = \mathcal{R}_p^0 \cdot \eta + \mathcal{R}_a^0 \cdot \eta \cdot j_{cdw}$) and a finite threshold η_t for the nucleation of dislocations. The simulation yields $\eta_t = 0.35$ meV and a maximum ratio between the active and passive nucleation of about 1.

Bottom: Simulated profile of the double-shift assuming passive homogeneous nucleation, $\mathcal{R} = \mathcal{R}_0 \cdot \exp(-\eta_0/|\eta|)$. To obtain a satisfying agreement with the experimental data, one has to exceed the validity ($\eta_0 \gg |\eta|$) of the approximation for $\mathcal{R}(\eta)$: at the contacts the simulation reaches $|\eta| = 0.75 \cdot \eta_0$. The full line show the simulated profiles, the dots the direct current experimental data.

For comparison, Fig.(12.bottom) shows the simulation for the case of purely homogeneous nucleation, the mechanism assumed in the Adelman-model and by Ramakrishna et al.[6, 7]. The simulation apparently yields a quite satisfying agreement with our experimental data, but only when exceeding the validity of the approximation $\mathcal{R} \propto \exp(-\eta_0/\eta)$ given by the condition $\eta_0 \gg |\eta|$. In the simulated profile the maximum disequilibrium $|\eta_{max}|$,

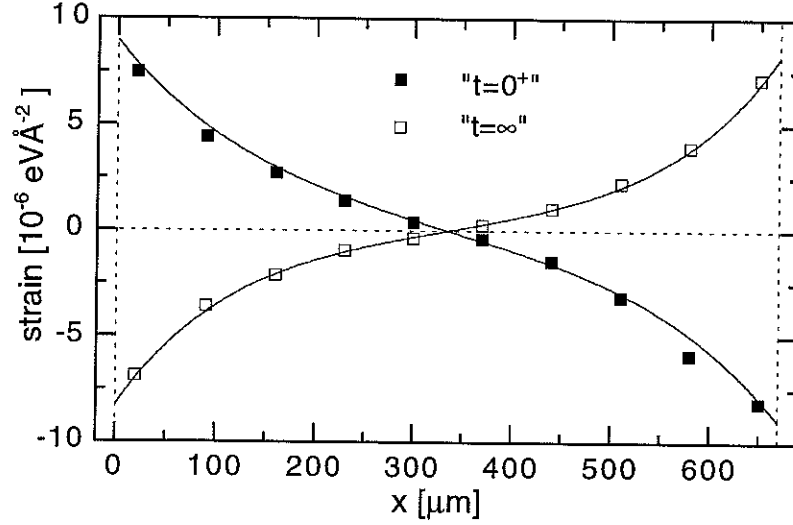


Figure 13: *Stationary CDW strain profiles (full and open squares) obtained from the spatial CDW current distribution by Adelman et al.[10] on a short sample (670 μm) (compare Fig.(10)). The full lines represent fits of the strain profiles according to Eqn.(12). The horizontal dashed line shows the line of zero strain, the vertical dashed lines indicate the positions of the current contacts ($x=0\text{ }\mu\text{m}$ and $x=670\text{ }\mu\text{m}$). Data taken from Ref.[10].*

reached at the current contacts, leads to a ratio $(\eta_0/|\eta_{max}|)$ close to 1, $|\eta_{max}|\approx 0.75\cdot\eta_0$. Thus, the simulations of the CDW deformation profile with the above, new model favour a heterogeneous mechanism of dislocation nucleation with both "passive" and "active" contributions of similar importance.

When fitting the simplified CDW strain profile, Eqn.(12), to the (stationary) experimental CDW strain observed by Adelman et al.[10] (see Fig.(10, top)), one obtains a good (profile labelled " $t=0^+$ ") or even very good (profile labelled " $t=\infty$ ") agreement with the experimental data. Fig.(13) shows the two fits yielding length scales λ of the spatial strain distributions: $\lambda_{t=0^+} = 160\text{ }\mu\text{m} \pm 20\text{ }\mu\text{m}$ for the strain profile " $t=0^+$ " and $\lambda_{t=\infty} = 120\text{ }\mu\text{m} \pm 5\text{ }\mu\text{m}$ for the profile " $t=\infty$ ". These length scales cover each about $1/5$ of the total sample length (670 μm), which means a considerable overlap between the exponential strain distributions corresponding to each current contact. Such an overlap leads to an apparent linear behaviour in a central section between the current contacts. This means, that the linear strain distribution in the central section of the sample is essentially related to a size effect: the sample is not long enough to allow for a sufficient phase slip to achieve equilibrium between the "normal" and the condensed charge carriers.

5 Conclusion

We have presented measurements of the complete as well as the (partly) relaxed deformation of the CDW under applied direct, as well as pulsed currents, respectively. Applying direct current ($2.1 \cdot I_T$), we observe a strong, spatially non-linear CDW deformation within a range of about 0.7 mm from the current contacts. In this range the deformation follows an exponential spatial dependence. In the central section, one finds a weak CDW deformation with linear spatial dependence, revealing no time dependence when comparing direct-current and pulsed-current data. Contrasting to this sample section without CDW relaxation, the near-contact section presents an important relaxational behaviour with strong spatial dependence: fastest near the contacts, slowing down with distance to the contact.

A new model is developed to interpret our data, based on the disequilibrium between single-particle, "normal" charge carriers and charge carriers condensed into the CDW when injecting or extracting "normal" carriers under an applied current. In the frame of the model, it is this disequilibrium which drives the phase slip processes and the CDW deformation.

The new model brings up the need for additional experimental data: on one hand, studies of the current dependence of the spatial phase slip distribution by application of different direct currents. On the other hand, application of pulsed current of different duration between successive pulses, as well as different pulse lengths, to access the different, spatially dependent time-scales of the CDW-relaxation, as well as CDW-"excitation", i.e. depinning-time-scales.

Investigations on samples of different impurity contents should allow to study the collective pinning of CDW-dislocations, related to the linear spatial dependence in the central section of the sample.

Acknowledgements

The authors are indebted to M.Brunel (Cristallographie/CNRS) for the possibility to study the sample quality by X-ray diffraction during the sample preparation. H.Requardt acknowledges financial support by an "Allocation de Recherche" from the French Ministry of Education and Research (MESR).

Appendix A

Frequency-dependent study of the relaxation of CDW deformation

Following the indication of an important relaxational behaviour of the depinned CDW after turning off the applied current, we performed further measurements with pulsed currents of different frequencies but constant pulse lengths ($100\ \mu\text{s}$), representing the first structural investigation of this type. Fig.(14) shows the obtained satellite shifts for pulse frequencies between 0.1 Hz up to 1 kHz measured at a distance of $100\ \mu\text{m}$ from an electrode, where the satellite shift is maximum for pulsed current of 100 Hz (see Fig.(7)). With increasing frequency the pulsed-current shift approaches the satellite shift for direct current. However, at 1 kHz the observed shift does not reach the dc value: it stays about $1.5 \cdot 10^{-4} b^*$ away from the dc value. This signifies an important relaxation of the de-pinned CDW within the 0.9 ms between the 1 kHz pulses. To approach closer to the dc-shift one will have to shorten further the pauses between pulses, e.g. to apply higher frequencies. With the pulse length used in these measurements the maximum applicable frequency is set close to 10 kHz, where the pauses between $100\ \mu\text{s}$ -pulses reduce to zero. In the range of pulse frequencies ν from 1 Hz to 1 kHz, the observed satellite shift follows about a linear dependence in $\ln(\nu)$, i.e. linear in $\ln(t)$ with t the time between the current pulses. This time dependence is similar to that known for supercurrent decay in type II-superconductors due to vortex creep. By analogy to these superconductors and in the framework of Brazovskii's model (see Section (4) and Ref.[22]), the observed time-dependence may be attributed to a (thermal) creep of dislocation loops towards the current contacts leading to a progressive decay of the deformation of the CDW relaxing after the de-pinning by a current pulse.

At the lowest applied frequencies ($\leq 1\ \text{Hz}$) one observes a saturation of the decrease of the satellite shift: q stays at $2 \cdot 10^{-4} b^*$, i.e. well distinct from the reset (depolarised) satellite position at zero current. This saturating low-frequency shift gives an upper limit for the time scales of rather "quick" relaxation, following a $\ln(t)$ -behaviour, of the order of 1 second, the time of the pause between pulses of 1 Hz. A persisting shift is observable even minutes or ten's of minutes after turning off the current, as has been found in our experiments, and as reported by DiCarlo et al.[8], as well. This suggests the existence of a further, (very) slow CDW relaxation, which it has not been possible to follow in detail in this work. In the framework of the Brazovskii-model, this remnant satellite shift can

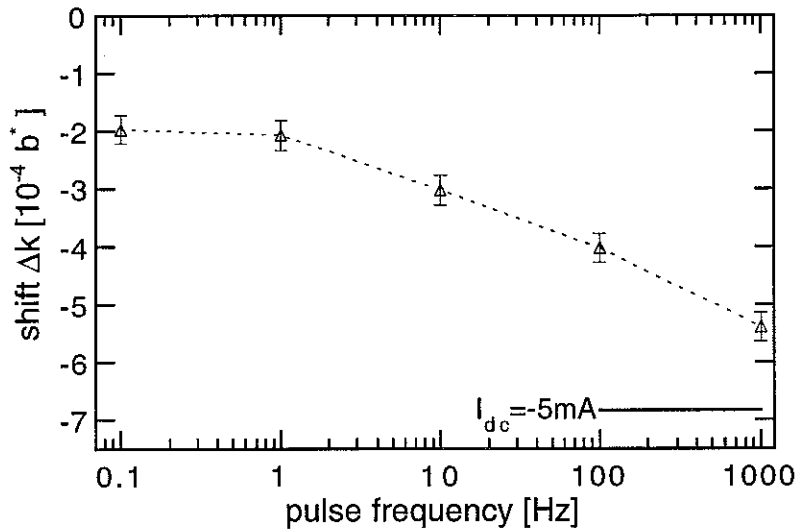


Figure 14: Satellite shift $q = Q(-I) - Q(0)$ with applied pulsed currents of amplitude $I = -5$ mA and frequencies from 0.1 Hz up to 1000 Hz. The pulse length is fixed at 100 μ s. For comparison the shift for the corresponding direct current is shown as a full line. The zero shift is defined by the depolarised satellite position. The measurements were carried out 100 μ m away from the contact boundary. The sample temperature is $T = 90$ K, the beam width 100 μ m.

be attributed to a collective pinning of dislocation loops: during application of an electric field exceeding the CDW–pinning threshold, the dislocation pinning can stop the growth and motion of dislocation loops, which provide the conversion between the single–particle charge carriers and the condensed charge carriers, thus a “freezing–in” of a minimum disequilibrium between the charge carriers (η_t , see Section (4)).

The same effect may lead to a frozen–in *remnant* CDW deformation, i.e. a remnant charge–carrier disequilibrium, when turning off the depinning electric field. Now the dislocation loops act to re–balance the different carrier concentrations into the zero–field state. Collective pinning of dislocation loops will now create a persisting, remnant carrier disequilibrium η , thus a remnant CDW deformation q .

In principle, the remnant satellite shift may also have another origin: in the sliding state of the CDW, sufficiently mobile impurities in the sample can rearrange in their spatial distribution. Back in the zero–field, pinned state the CDW will adapt the spatial distribution of its phase φ to this new impurity–distribution, so that the new CDW–phase gradient $\nabla\varphi$ will lead to spatially dependent CDW deformation, i.e. satellite shift $q \propto \nabla\varphi$. Influence of mobile impurities has indeed been observed experimentally by Gill in NbSe₃ doped with indium [25]: the threshold field E_T for CDW–depinning, increased due to the indium impurities, is found to be reduced down to nearly the value for a pure sample after

having unpinned the CDW with a pulse of duration t . The amount of the reduction of E_T increases with this pulse length t . Before the first depinning of the CDW, the indium impurities have adapted their spatial position to the CDW phase to minimise their energy and increasing the depinning threshold field. In the sliding CDW state, the indium impurities lose this spatial order with time (i.e. the pulse length), and take up random spatial positions. When turning off the current the re-pinned CDW finds the indium atoms disordered with respect to the CDW phase which leads to a reduced pinning strength of the indium atoms, thus a reduction of the threshold field.

Further studies of the relaxational behaviour of the CDW deformation, and especially the remnant deformation may be performed on particularly high purity samples. These should show a reduced remnant deformation due to a decreased dislocation loop pinning, in the framework of Brazovskii's model. Studies on purposely doped samples should then reveal an increased remnant CDW deformation. Investigating samples at different temperatures offers another access to relaxation (or "excitation") time-scales: since the relaxation of the CDW deformation can be expected to be thermally assisted, relaxation time-scales should be significantly reduced in studies at higher temperatures ($T > 90$ K), or increased at lower temperatures.

However, in structural X-ray studies the sensitivity to peak position changes is limited (not better than about $1 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-1}$) even in very high Q-resolution X-ray measurements. Furthermore, data quality relies on sufficient counting statistics, i.e. on sufficient counting times, thus limiting the time-resolution accessible in structural studies. Therefore, high-resolution X-ray studies of the space- and time-dependence of the CDW relaxational behaviour has to be considered complementary to other, e.g. electrical techniques.

Appendix B

CDW elastic constant

Equation (2) of the model proposed by Ramakrishna [6] (Section (4)) relates the slope of a spatially linear CDW deformation to the longitudinal elastic constant of the CDW. From the experimentally observed gradient of the CDW deformation of $\partial q/\partial x = (2.8 \pm 0.3) \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}/\text{mm}$ DiCarlo et al.[8] obtain the value $\mathcal{K} = (1.7 \pm 0.25) \cdot 10^{-2} \text{ eV/\AA}^{-1}$ for the elastic constant of the CDW, using $V_{ps} = 4.9 \text{ mV}$ at $I = 4 \cdot I_T$ ($T = 90 \text{ K}$) obtained from the relation $I_{cdw}(V_{ps})$ predicted by [6]. The density of condensed electrons is taken to be $\rho_c = 1.9 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, the sample length $L = 4.5 \text{ mm}$. When considering corrections due to the geometry of the surface-contacts leading to fringing of the electric field near the contacts the above value of $\mathcal{K}$ is reduced by roughly a factor 2 [7, 8], leading to a value of the elastic constant of $\tilde{\mathcal{K}} \approx 8.5 \cdot 10^{-3} \text{ eV/\AA}^{-1}$.

Applying equation (2) to the linear slope observed in the central section of our sample $\partial q/\partial x = (1.00 \pm 0.07) \cdot 10^{-4} \text{ b}^*/\text{mm} = (1.81 \pm 0.12) \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}/\text{mm}$, one obtains a value of the CDW elasticity constant $\mathcal{K} = (4.5 \pm 0.3) \cdot 10^{-3} \text{ eV/\AA}^{-1}$ ($V_{ps} = 3.9 \text{ mV}$ at $I = 2.1 \cdot I_T$, $T = 90 \text{ K}$, $\rho_c = 1.9 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, $L = 4.07 \text{ mm}$), a value about 4 times lower than the value obtained in [8], or about twice as low as the corrected value $\tilde{\mathcal{K}}$.

References

- [1] G.Grüner. *Density waves in solids*. Frontiers in Physics, vol.89. Addison Wesley, 1994.
- [2] *Physics and Chemistry of Low-Dimensional Inorganic Conductors*. C.Schlenker, J.Dumas, M.Greenblatt and S.van Smaalen (eds.). NATO ASI Series B, vol.354. Plenum Press, 1996.
- [3] P.Monceau in *Electronic properties of inorganic quasi-one-dimensional compounds*, P.Monceau (ed.) (Reidel, Dordrecht, 1985) p.139.
- [4] F.Ya Nad' in *Charge Density Waves in Solids*, Eds. L.P.Gor'kov and G.Grüner (Elsevier, Amsterdam, 1989), p.189.
- [5] D.Feinberg and J.Friedel. J.Phys. (France) **49** (1988) 485. D.Feinberg and J.Friedel in *Low-dimensional Electronic Properties of Molybdenum Bronzes and Oxides*, ed. C.Schlenker (Kluwer, Dordrecht, 1989), p.407.
- [6] S.Ramakrishna, M.P.Maher, V.Ambegaokar and U.Eckern. Phys.Rev.Lett. **68** (1992) 2066.
- [7] S.Ramakrishna. Phys.Rev. B **48** (1993) 5025.
- [8] D.DiCarlo, E.Sweetland, M.Sutton, J.D.Brock and R.E.Thorne. Phys.Rev.Lett. **70** (1993) 845.
- [9] M.E.Itkis, F.Ya Nad', P.Monceau and M.Renard. J.Phys.: Condens.Matter **5** (1993) 4631.
- [10] T.L.Adelman, M.C.de Lind van Wijngaarden, S.V.Zaitsev-Zotov, D.DiCarlo and R.E.Thorne. Phys.Rev. B **53** (1996) 1833.
- [11] M.E.Itkis, F.Ya.Nad' and V.Ya.Pokrovskii. Sov.Phys.JETP **63** (1986) 177.
- [12] M.E.Itkis and J.W.Brill. Phys.Rev.Lett. **72** (1994) 2049; M.E.Itkis, B.M.Emerling and J.W.Brill. Phys.Rev. B **52** (1995) R11545.
- [13] M.E.Itkis, B.M.Emerling and J.W.Brill. Synth.Metals **86** (1997) 1959.
- [14] E.Canadell, I.E.-I.Rachidi, J.P.Pouget, P.Gressier, A.Meerschaut, J.Rouxel, D.Jung, M.Evain and M.-H.Whangbo. Inorg.Chem. **29** (1990) 1401.

- [15] S.van Smaalen, J.L.de Boer, A.Meetsma, H.Graafsma, H.-S.Sheu, A.Darovskikh, Ph.Coppens and F.Levy. Phys.Rev. B **45** (1992) 3103.
- [16] DiCarlo et al.[8] found a difference between the zero-field-cooled state and the relaxed state ($I = 0$ after having applied a current $I > I_T$). It is this difference that the applied "depolarisation" technique eliminates. The relaxed, but *non*-"depolarised" state itself is then again history independent [8]. However, we observed an influence on the results when changing the current polarity between measurements.
- [17] J.Zhang, J.F.Ma, S.E.Nagler and S.E.Brown. Bull.Am.Phys.Soc. **37** (1992) 110.
- [18] R.V.Coleman, M.P.Everson, Hao-An Lu, A.Johnson and L.M.Falicov. Phys.Rev. B **41** (1990) 460.
- [19] D.M.Duggan, T.W.Jing, N.P.Ong and P.A.Lee. Phys.Rev. B **32** (1985) 1397.
- [20] S.V.Zaitsev-Zotov. Synth.Metals **29** (1989) F433.
- [21] C.M.Sze. *Physics of semiconductor devices*. Wiley and Sons, New York, London, Sydney, Toronto, 1969.
- [22] S.Brazovskii and N.Kirova, to be published.
- [23] S.Brazovskii. J.de Physique I **3** (1993) 2417.
- [24] S.Artemenko and S.Volkov in *Charge Density Waves in Solids*, Eds. L.P.Gor'kov and G.Grüner (Elsevier, Amsterdam, 1989), p.365.
- [25] J.C.Gill. Phys.Rev. B **53** (1996) 15586.

Chapitre III

A structural study of isoelectronically doped (Ta_{1-x}Nb_xSe₄)₂I (0.1% < x < 1.2%)

H.Requardt^{a,b}, J.E.Lorenzo^{c,§}, R.Currat^b, P.Monceau^a,
B.Hennion^d, H.Berger^e and F.Levy^e

^aCentre de Recherches sur les Très Basses Températures, CNRS, 38042 Grenoble, France

^bInstitut Laue Langevin, 38042 Grenoble, France

^cDepartment of Physics, Brookhaven National Laboratory, Upton, N.Y. 11973-5000

^dLaboratoire Léon Brillouin, Centre d'Etude de Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette, France

^eInstitut de Physique Appliquée, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 1015 Lausanne, Switzerland

Abstract

We present a neutron and X-ray diffraction study of the charge-density-wave modulation wave vector of (TaSe₄)₂I with isoelectronic Nb-doping. Contrary to other charge-density-wave materials, like NbSe₃ and K_{0.3}MoO₃, Nb-doped (TaSe₄)₂I reveals a change of the modulation wave vector with doping. This change corresponds to a shift of the satellite position towards the Brillouin-zone centre when exceeding a nominal doping level of 0.8% Nb. Reaching 1.2% of Nb-doping, strong satellite broadening is observed indicating the onset of short-range charge-density-wave correlation. A recent phenomenological model of the phase transition in (TaSe₄)₂I, which accounts for changes in the modulation wave vector upon doping, is briefly discussed.

1 Introduction

The charge-density-wave (CDW) state observed in many quasi-one-dimensional compounds [1, 2, 3] is very sensitive to impurities and defects in the parent lattice, since the perturbing potential couples directly to the CDW phase φ . In an ideal crystal with an incommensurate modulation wave vector, Q_{mod} , of the CDW, the charge-density-wave $\rho(r) = \rho_0 + \Delta\rho \cdot \sin(Q_{mod}r + \varphi)$ can freely slide through the system since its phase is not fixed with respect to the parent lattice. In presence of impurities or defect potentials the CDW phase is pinned and the CDW is subject to deformations in the vicinity of such potentials.

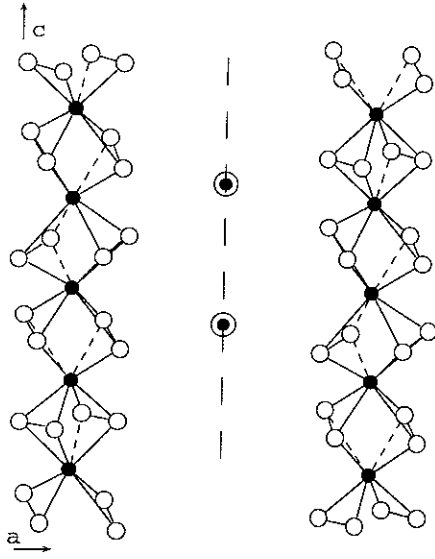


Figure 1: Schematic representation of the chain-like structure of $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$. The Ta ($\bullet$) and Se ($\circ$) atoms form chains of $(\text{TaSe}_4)_\infty$ separated by rows of I-ions ($\odot$). Figure taken from Ref.[3].

Considerable work has been concentrated on the investigation of the effects of different kinds of impurities and defects in CDW systems. The defects and impurities are introduced either by doping (isoelectronic or not), or by irradiation damage. Most of the studies have focused on measurements of the electrical properties of the CDW systems with doping, such as the threshold field or the non-linear resistivity above threshold. Experimental results have been interpreted in terms of weak or strong pinning, the two limits treated by the theory of Lee, Rice and Anderson [4]. Most of the experimental work has been done on the compounds NbSe_3 , e.g. Refs.[5, 6, 7, 8, 9, 10, 11], TaS_3 [12, 13], the blue bronze $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$ [14, 15] and $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$ [16, 17]. However, comparably little work has been devoted to the investigation of the structural effects associated with doping. In the following section we briefly review the experimental results available from previous studies. The system under study here is $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$ (space group $I422$), composed of parallel chains of $(\text{TaSe}_4)_\infty$ separated by rows of iodine ions (Fig.(1)). The undoped compound undergoes a phase transition at $T_P = 260\text{ K}$ into a CDW modulated state. The low temperature phase shows a set of eight satellite reflections with positions $\mathbf{G} + (\pm\delta H, \pm\delta K, \pm\delta L)$ in the close vicinity of the each main reflection $\mathbf{G} = (H, K, L)$ (Fig.(2)). Typical values for pure $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$ are $\delta H = 0.045$ and $\delta L = 0.085$ (see e.g. Ref.[3]). Studies of the conductivity of pure and isoelectronically Nb-doped samples (with up to 1.2% Nb), show a strong effect of doping on the temperature dependence of the resistivity ρ_{dc} [16, 17]: while the pure compound shows a sharp peak in the logarithmic derivative of the resistivity $\frac{d(\ln(\rho_{dc}))}{d(1/T)}$ when crossing the phase transition, this behaviour is progressively smeared out with increasing dopant concentration eventually leading to the complete suppression of the resistivity anomaly associated with the transition (see Fig.(3)). Similar behaviour has been observed

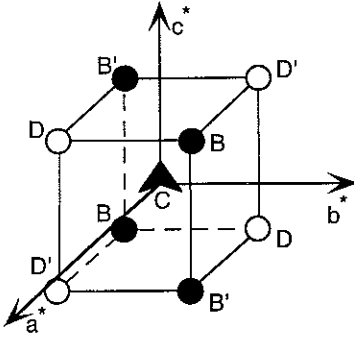


Figure 2: Sketch of the satellite positions in the vicinity of a main reflection. Position C represents the main reflection, the positions B and D indicate the eight first-order satellites. For satellites in the vicinity of (HHL) reflections the satellites B, B' are more intense than D, D' with satellites B', D' weaker than satellites B, D. Figure adapted from Ref.[23].

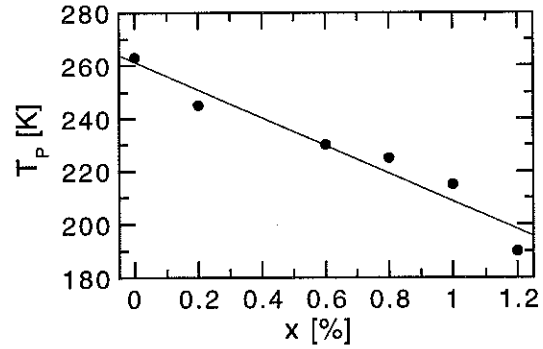
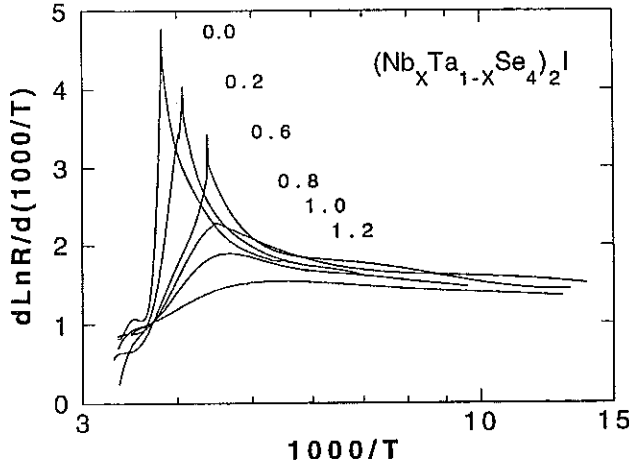


Figure 3: Top: Temperature dependence of the resistivity derivative $\frac{d(\ln(\rho_{dc}))}{d(1/T)}$ in isoelectronically doped $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$: $x(\text{Nb})=0, \dots, 1.2\%$. Figure adapted from Ref.[17]. Bottom: dependence of the transition temperature T_P on the Nb-doping level in $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$. T_P is defined as the maximum of $\frac{d(\ln(\rho_{dc}))}{d(1/T)}$. Data taken from Ref.[17].

in weakly tungsten-doped $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$ by Schneemeyer et al.[14]. Recently, Saint-Paul et al.[18] also observed such a behaviour in a study of ultrasonic properties and the thermal expansion of $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$ doped with Nb up to a nominal concentration of 1.2%. In the pure system the sound velocity corresponding to the C_{44} elastic constant shows a sharp anomalous softening in the vicinity of the phase transition temperature. With doping this anomaly is reduced and finally disappears at a doping level of 1.2% Nb. As in the case of the electrical conductivity data, both the transition temperature deduced from the dip of the sound velocity anomaly and the amplitude of the anomaly are reduced with increasing doping level.

In this paper we present measurements of the dependence of the satellite peak position, on the amount of isoelectronic Nb-dopant concentration. Several samples of $(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x\text{Se}_4)_2\text{I}$ were studied, prepared in two different series of growth batches, with doping levels of nominally 0.1% up to 1.2% Nb ($x=0.001 \dots 0.012$). Contrary to other CDW systems isoelec-

tronic doping in $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$ shows not only the expected reduction of the CDW correlation length, already at weak doping levels, but also a change in the CDW modulation wave vector above a threshold dopant concentration.

2 Previous structural studies on doped CDW systems

Studies on the structural effects of doping have been mostly concerned with the reduction of the phase-phase correlation length of the CDW: measurements have been performed on isoelectronically (Rb, W) doped $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$ by Tamegai et al.[15], on hydrogen doped NbSe_3 by Thorne et al.[21] and on isoelectronically (Ta-) doped NbSe_3 by Sweetland et al.[22]. These studies reveal a broad range of sensitivity to the different kinds of doping atoms: strong hydrogen doping (up to 7%) has very little effect on the CDW threshold field and the phase transition temperature in NbSe_3 [21] whereas already 0.5% of Ta doping lowers significantly the transition temperature T_P and decreases the CDW phase-phase correlation length [22, 9]. Comparable sensitivity is found in W-doped $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$ [15]: indeed, a very small amount of tungsten lowers significantly the transition temperature and strongly reduces the CDW correlation length. On the contrary, Rb-doping even up to 50% has very little effect both on T_P and on the superstructure correlation length.

This sensitivity to Ta in NbSe_3 and to W in $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$ may be understood in terms of Ta and W entering the metallic chains $-\text{Nb}-\text{Nb}-$ and $-\text{Mo}-\text{Mo}-$, respectively, thus perturbing the quasi-one-dimensional electronic subsystem. In contrast, hydrogen in NbSe_3 and Rb in $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$ occupy interstitial positions (the alkaline ions are located "interstitially" between the molybdenum-oxygen slabs in $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$) and are thus expected to have comparably little effect on the CDW.

Among the very few studies of the effect of doping on Q_{mod} , measurements have been performed on blue bronze doped with *non-isoelectronic* vanadium $\text{K}_{0.3}\text{V}_x\text{Mo}_{1-x}\text{O}_3$ ($x \approx 0.02$) by Girault et al.[25] yielding a change in the satellite position between the pure and the doped system. Accompanying this change in Q_{mod} , a significant reduction of the phase-phase correlation length is observed, as seen in the strongly broadened satellite reflections of the doped compound.

Recently, Rouzière et al.[24] reported on measurements on titanium doped NbSe_3 ($\text{Ti}_x\text{Nb}_{1-x}\text{Se}_3$) with doping levels $x = 0.01$ and 0.05 . As for the blue bronze, changes in satellite position have been found with this *non-isoelectronic* doping. The measured

CDW modulation wave vectors upon doping are summarised in Table (1).

So far, *no* changes on the CDW modulation wave vector due to *isoelectronic* doping have been reported.

Nb _{1-x} Ti _x Se ₃ Ref.[24]		K _{0.3} Mo _{1-x} V _x O ₃ Ref.[25]	
nominal doping	δK	nominal doping	δK
pure (x=0)	0.241	pure (x=0)	0.749
x = 0.01	0.227	x = 0.02	0.685
x = 0.05	0.20		

Table 1: *Satellite positions* $(0, \delta K, 0)$ of Ti-doped NbSe₃ and $(0, \delta K, 0.5)$ of V-doped K_{0.3}MoO₃ as observed by Rouzière et al.[24] and Girault et al.[25].

3 Experimental

Measurements on samples with Nb-doping levels 0.1%, 0.4%, 0.8% and 1.2% (samples A,B,C and D, respectively) were carried out on the cold neutron three-axes-spectrometer 4F1 at the Laboratoire Léon Brillouin (LLB) (Saclay, France) using an incident neutron energy of $E_i = 5\text{meV}$ ($k_i = 1.55\text{\AA}^{-1}$, $\lambda = 4.05\text{\AA}$). The rod-shaped samples of typical sizes 8 – 20mm in length and 2 – 4mm in diameter were mounted in a closed-cycle refrigerator. The samples were oriented with a (H 0 L) horizontal scattering plane. This orientation allows to study the two components δH and δL of the satellite wave vector $(\pm\delta H, \pm\delta H, \pm\delta L)$ (see Fig.(2)) with the high q-resolution available in the scattering plane. The more relaxed vertical resolution is used to integrate over the pair of satellites (H, $\pm\delta H$, L) situated below and above the scattering plane.

In our measurements the satellite intensities were monitored at several temperatures below T_P at positions $(2 \pm \delta H, 0, 4 \pm \delta L)$ in the vicinity of the (204) Bragg reflection.

Depending upon resolution/intensity requirements we used collimations of $(60'-25'-40'-60')$ or $(15'-25'-20'-20')$ for the samples with 0.8% and 1.2% of doping. The former set-up yielded an experimental resolution (FWHM) of $\Delta q_{(001)} = 0.020\text{\AA}^{-1}$, $\Delta q_{(100)} = 0.013\text{\AA}^{-1}$ in the scattering plane and $\Delta q_{(010)} = 0.07\text{\AA}^{-1}$ vertically. The corresponding values for the tighter collimation set-up are $\Delta q_{(001)} = 0.014\text{\AA}^{-1}$, $\Delta q_{(100)} = 0.008\text{\AA}^{-1}$ and $\Delta q_{(010)} = 0.065\text{\AA}^{-1}$. These values are deduced from scans across the Bragg reflection (204) and include the effect of the sample mosaicity.

Additional samples from different growth batches but with similar nominal doping levels 0.4%, 0.8% and 1.2% (samples E, F and G, respectively) were studied at low temperature (10 K) using elastic neutron scattering ($E_i = 5\text{meV}$) on the cold-neutron three-axes spectrometer H9 at the High Flux Brookhaven Reactor (HFBR). The samples were mounted in a closed-cycle refrigerator with a (H H L) horizontal scattering plane allowing to monitor satellites in the vicinity of the (224) main reflection. In particular, the relaxed vertical resolution was used to integrate over the pair of satellite reflections at $(2 \mp \delta H, 2 \pm \delta H, 4 - \delta L)$ and $(2 \mp \delta H, 2 \pm \delta H, 4 + \delta L)$, those at $(2 \pm \delta H, 2 \pm \delta H, 4 - \delta L)$ and $(2 \pm \delta H, 2 \pm \delta H, 4 + \delta L)$ being extinct. The samples labelled E, F and G were also studied on the high-resolution X-ray diffractometer X22B at the National Synchrotron Light Source (NSLS – Brookhaven) with an incident photon energy of $E_i = 8.02\text{keV}$. Satellite reflections near the (400), (440) and (554) Bragg reflections were studied.

4 Results

Figs.(4) and (5) show scans along the directions $\mathbf{a}^*$ and $\mathbf{c}^*$ across pairs of satellites for samples A (0.1%) and C (0.8%) as obtained on the 4F1 neutron spectrometer. The satellite profiles appear sharper in Fig.(5) than in Fig.(4) only due to different instrumental resolution conditions. The low-resolution scans (Fig.(4.a) and (4.b)) show a contribution centred around $H=2$ and $L=4$, respectively. These contributions correspond to inelastic scattering within the energy window of the three-axes-spectrometer (55 GHz FWHM) from low-frequency transverse acoustic (TA) phonons. We note that in $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$ all TA branches associated with the C_{44} elastic constant are very soft. This applies to the TA modes propagating in the basal plane ($\mathbf{a}^*$, $\mathbf{b}^*$) and polarised along $\mathbf{c}^*$ and to the doubly degenerate TA branch propagating along $\mathbf{c}^*$ [20, 31]. Fig.(6) shows scans along the chain direction $\mathbf{c}^*$ across pairs of satellites of the samples F (0.8% Nb, Fig.(6.a)) and G (1.2% Nb, Fig.(6.b)), performed on the H9 neutron spectrometer. The intense peak at $L=4$ corresponds to the (224) Bragg reflection. Notice the reduced value of the component δL of the satellite peaks in sample G compared to the less doped samples E and F.

The values of δH and δL for the various samples investigated are shown in Fig.(7) together with data from earlier neutron measurements by Lorenzo [26]. Up to a nominal doping level of 0.8% the satellite positions remain unchanged and stay with $\delta H = 0.048$ and $\delta L = 0.071 - 0.082$ within the range of values reported for the pure compound (see e.g. Refs.[3] and [23]). For doping levels up to 0.8% Nb the observed satellite profiles reveal

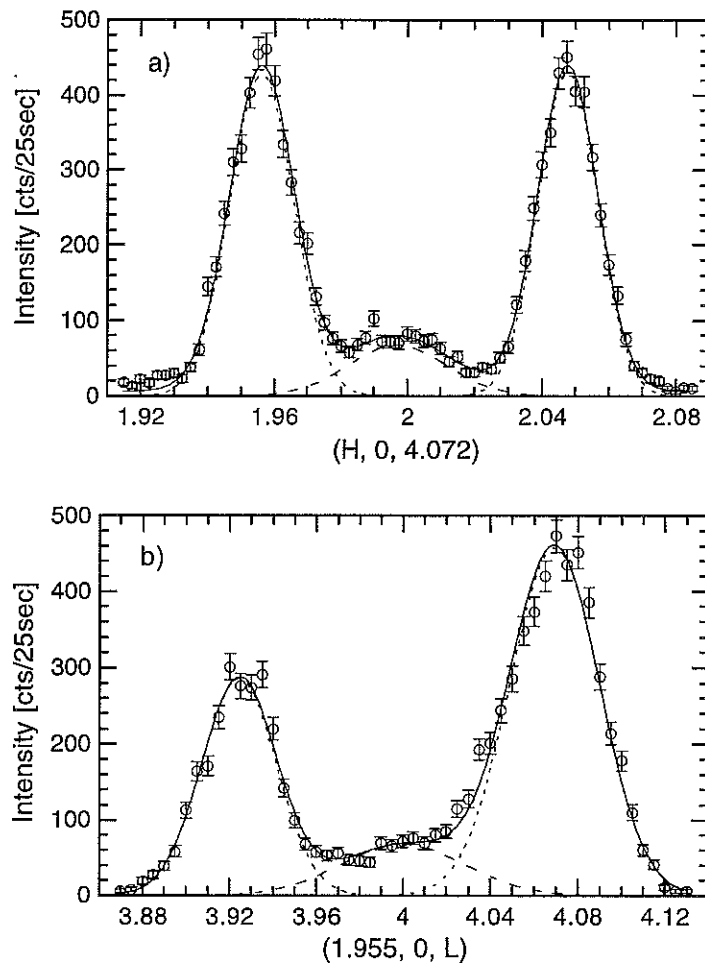


Figure 4: Sample A ($(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$ with 0.1% Nb), Satellites near the (204) main reflection. a) Satellites ($\pm\delta H, \pm\delta H, +\delta L$) scanned along $\mathbf{a}^*$, b) Satellites ($-\delta H, \pm\delta H, \pm\delta L$) scanned along $\mathbf{c}^*$. The intensity distributions centred around $H=2$ and $L=4$ are ascribed to contributions from inelastic scattering from transverse acoustic phonons. ($T=21.9\text{ K}$).

a small but progressive broadening with doping indicating a continuous decrease of the phase-phase coherence length of the CDW.

The temperature dependence of the satellite intensities are very similar for samples with 0.1% and 0.4% Nb (samples A and B), and for the pure compound [26]. From the broadening of the satellite profiles with increasing temperature, the phase transition temperature of the 0.1% Nb sample (sample A) is estimated to be about 240 K. That of the 0.4% Nb sample (sample B) can be estimated at 230 K. For 0.8% Nb (samples C and F) the satellite intensities show a much smoother temperature dependence, closer to that observed earlier for 1.2% Nb [26]. From the temperature dependence of the width of the satellite along H one can estimate a phase transition temperature of about 220 K. The tendency of the transition temperature to decrease with increasing Nb content is in agreement with

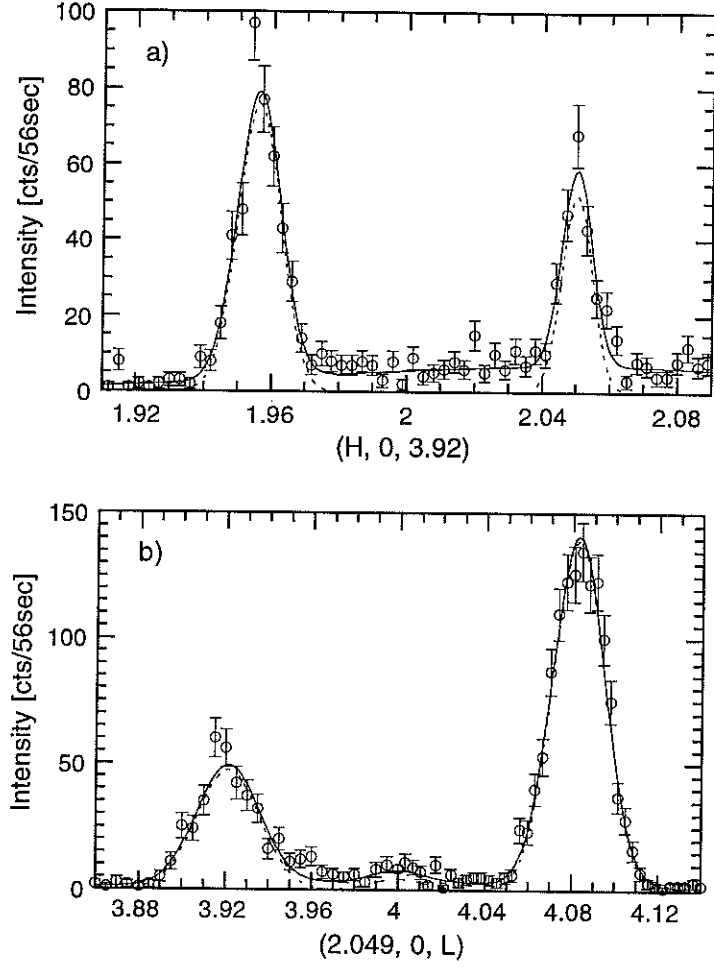


Figure 5: *Sample C (0.8% Nb). Satellites near the (204) main reflection. a) Satellites at $(2 \pm \delta H, 2 \pm \delta H, 4 - \delta L)$ scanned along a^* , b) Satellites at $(2 + \delta H, 2 \pm \delta H, 4 \pm \delta L)$ scanned along c^* . ($T = 22.1$ K).*

the behaviour found in resistivity measurements [16, 17] (Fig.(3)) and in studies of the ultrasonic properties [18] of similarly doped samples.

At a nominal doping level of 1.2% the satellite positions are considerably shifted closer to the main reflection: for sample G one finds $\delta H = 0.0325$, $\delta L = 0.038$ (Fig.(6.b)). The satellite peak profiles are broadened but still indicating a well defined superstructure. For sample D, with nominally the same Nb-doping level, the effect is even more dramatic: the component δH is reduced to $\delta H = 0.02$ with the intensity profiles showing a strong broadening, even far below the phase transition ($T = 22$ K, $T_P \approx 200$ K [16, 17]). Along the chain direction the scattering is only observable as a broad intensity distribution centred around $\delta L = 0$. Taking the finite q -resolution along L into account one estimates the intrinsic q -extension of this diffuse scattering to be $\simeq 0.07c^*$. These results are in very close agreement with earlier results from Lorenzo et al., who found the components

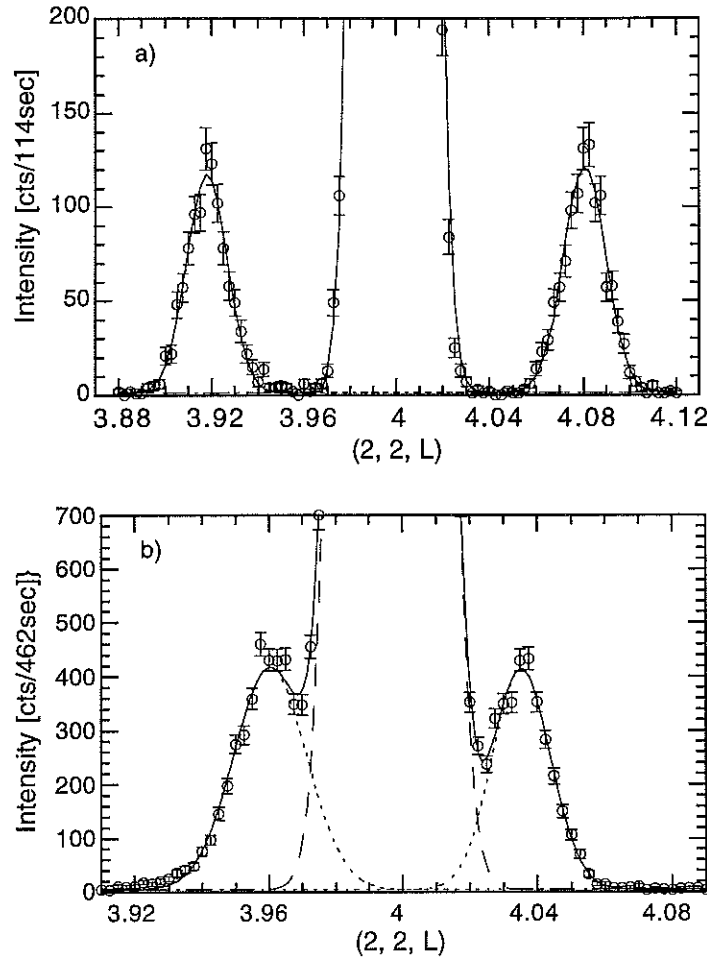


Figure 6: Satellites ($\mp\delta H$, $\pm\delta H$, $\pm\delta L$) near the (224) main reflection of $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$ scanned along $\mathbf{c}^*$. a) Sample F (0.8% of Nb). b) Sample G (1.2% Nb). The strong peak centred around $L=4$ corresponds to the (224) Bragg reflection. ($T=10\text{ K}$).

$\delta H = 0.02$ and $\delta L = 0$, as well, and an intrinsic width along $\mathbf{c}^*$ of about $0.1\mathbf{c}^*$ [26]. The different behaviour observed on the *nominally identical* samples G and D can be due to small differences in the *effective* doping levels, for samples coming from different batches of growth. The magnitude of the changes in the superstructure wave vector indicates an effective doping level of sample G intermediate between those of samples C or F and that of sample D. The intrinsic q -widths of the intensity distribution observed around $\delta H = 0.02$, $\delta L = 0$ in sample D indicates correlation lengths of about $25\text{ \AA}$ along the chains and about $35\text{ \AA}$ perpendicular to the chains. This corresponds to a correlation volume of about $3.7 \times 3.7 \times 2$ unit cells. When taking the nominal doping level for an effective or real one, one can estimate the average distance between the Nb-atoms along the chains. With a nominal Nb concentration of 1.2% this corresponds to one Nb-impurity atom per correlation volume. This suggests that the Nb impurities act as strong pinning centres and

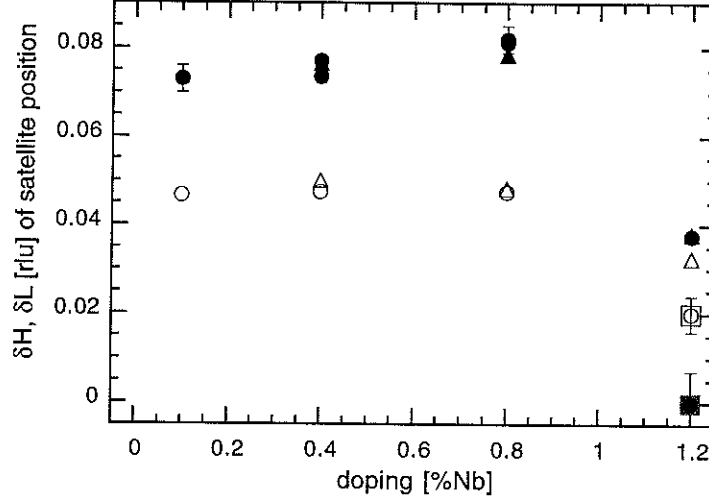


Figure 7: Components δH (open symbols), δL (full symbols) of the satellite wave vector for doping levels from 0.1% up to 1.2% Nb. Circles: this work (neutrons); triangles: this work (X-rays). Squares: data from Ref.[26].

that the observed intensity distribution arises from short-range CDW correlation centred on the Nb-impurities, rather than from remnants of a coherent superstructure. This interpretation is in agreement with the observation of a nearly or completely suppressed phase transition at this doping level, as reported in Refs.[16, 18].

5 Discussion

The dramatic change of the CDW modulation wave vector of $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$ with the highest doping level is quite surprising since so far studies on *isoelectronically* doped CDW systems did not report any influence of doping on the CDW satellite position.

Indeed such effects are characteristic of *non-isoelectronic* doping, as in Ti-doped NbSe_3 [24] and in V-doped $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$ [25] (see Section 2).

For non-isoelectronic doping, the change of the CDW modulation wave vector is understood, in a simple rigid-band picture, as resulting from the change in the conduction electron density induced by the dopant ions. This change is in turn reflected in a change of the conduction electron Fermi wave vector k_F .

Such a mechanism is certainly not applicable here: even if we assume that, somehow, the conduction electron concentration is modified by Nb-doping one would expect an increase rather than a decrease in the CDW wave vector since in the isomorphous compound

(NbSe₄)₂I one gets $\delta H = 0.065$ and $\delta L = 0.159$ (Fujishita et al.[27]).

This puzzling behaviour illustrates the non-standard character of the Peierls instability in (TaSe₄)₂I and (NbSe₄)₂I, when compared to prototype CDW systems such as KCP, NbSe₃ or K_{0.3}MoO₃. On one hand the electrical conductivity in (TaSe₄)₂I has a strong quasi-one-dimensional character and the existence of a CDW groundstate below T_P is well established. On the other hand one does not observe a giant Kohn anomaly but only a very limited softening of a TA branch and no softening in the low-frequency optic branches (Lorenzo et al.[26, 31]). The CDW modulation wave vector has three irrational components, none of which shows any temperature dependence [31], in contrast to the case of NbSe₃ (Moudden et al.[32]) or K_{0.3}MoO₃ [25]. Finally, the correlation lengths of the pre-transitional fluctuations are nearly isotropic in (TaSe₄)₂I [33] and (NbSe₄)₂I [27] in contrast to the high anisotropy of the electrical transport properties and differing again from other CDW compounds (NbSe₃ [32], KCP [28, 34] or K_{0.3}MoO₃ [35]) which show strongly anisotropic pre-transitional fluctuations.

All the above experimental evidences point to the need for a more sophisticated model to describe the Peierls mechanism in (TaSe₄)₂I and (NbSe₄)₂I. Lorenzo et al.[30, 31] have recently proposed a Landau–Ginzburg (LG) approach which takes the combined electronic and elastic properties of (TaSe₄)₂I into account, as well as the detailed space group symmetry of the parent lattice. In this model the ordering variable is a combination of optic normal coordinates corresponding to the in-chain tetramerisation of the Ta-ions, with accompanying readjustment of the Se⁽²⁻⁾ dimers. The LG free energy functional is written as: $F = F_\eta + F_E + F_C$. F_η stands for the free energy connected with the tetramerisation variables, F_E the elastic energy and F_C the coupling between the optic tetramerisation modes and the elastic deformations. The minimisation procedure leads to a modulated low-temperature state for which the modulation wave vector components (δH , δH , δL) can be obtained, in principle, in terms of the various free-energy coefficients. These coefficients include the gradient coefficients for the optic variables, the elastic constants and the coupling coefficients between optic and elastic variables.

Doping can be viewed as introducing defects in the lattice. The presence of a finite concentration of defects is expected to renormalise at least some of the above coefficients and hence to affect the equilibrium values of δH and δL . The observed decrease of δH and δL with doping could then be correlated to an increase in the magnitude of the optic-mode gradient coefficients.

The above phenomenological model offers a framework in which a number of experimen-

tal observations, including the evolution of the CDW wave vector with doping, can be discussed. It is unlikely, however, that such a model can account for an abrupt change in the CDW wave vector at some finite Nb concentration ($\sim 1\%$). This points to the need for a more systematic study of the CDW satellite position for doping levels around 1%. A crucial prerequisite for future studies along these lines is the precise determination of the actual dopant concentration in a given sample, a point which has not been solved satisfactorily so far.

6 Conclusion

We have presented elastic neutron scattering results on the evolution of the CDW satellite positions in the compound $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$ with Nb-doping. The results show a dramatic dependence of the satellite position around a doping level of about 1% Nb unexpected for systems undergoing a simple Peierls transition, and in contrast to results reported on other isoelectronically doped CDW systems. A recently developed phenomenological model offers a mechanism for the doping dependence of the superstructure reflections of $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$ in terms of a defect-perturbed lattice. Further experimental data are required for doping concentrations near 1% and above.

Acknowledgments

We thank P.Boutrouille for his kind assistance during the experiment at LLB/Saclay. H.Requardt acknowledges financial support from the French Ministry of Education and Research (MESR). The work at Brookhaven National Laboratory (BNL) was supported by the US-Department of Energy under the contact No. DE-AC02-76CH00016.

[§] *present adress*: Laboratoire de Cristallographie, CNRS, 38042 Grenoble, France

References

- [1] G.Grüner. *Density Waves in Solids*. Frontiers in Physics, vol.89. Addison Wesley, 1994.
- [2] ECRYS '93. J.de Physique I **3**, suppl. JPI, 1993.
- [3] P.Monceau in *Electronic Properties of Inorganic Quasi-one-dimensional Compounds*, p.139; P.Monceau (ed.), Reidel/Dordrecht, 1985.
- [4] P.A.Lee, T.M.Rice and P.M.Anderson. Phys.Rev.Lett. **31** (1973) 462; Sol.State Comm. **14** (1974) 703; H.Fukuyama and T.M.Rice. Phys.Rev. B **17** (1978) 535; P.A.Lee and T.M.Rice. Phys.Rev. B **19** (1979) 3970.
- [5] J.W.Brill, N.P.Ong, J.C.Eckert, J.W.Savage, S.K.Khanna and R.B.Somoano. Phys.Rev. B **23** (1981) 1517.
- [6] P.Monceau. Physica **109& 110 B** (1982) 1890.
- [7] R.V.Coleman, M.P.Everson, Hao-An Lu, A.Johnson. Phys.Rev. B **41** (1990) 460.
- [8] A.Maeda, K.Uchinokura. J.Phys.Soc.Jap. **59** (1990) 234.
- [9] D.A.DiCarlo, J.McCarten, T.L.Adelman, M.Maher and R.E.Thorne. Phys.Rev. B **42** (1990) 7643.
- [10] J.McCarten, D.A.DiCarlo, M.P.Maher, T.L.Adelman and R.E.Thorne. Phys.Rev. B **46** (1992) 4456; J.McCarten, M.P.Maher, T.L.Adelman and R.E.Thorne. Phys.Rev.Lett. **63** (1989) 2841.
- [11] Z.Dai, C.G.Slough, R.V.Coleman. Phys.Rev. B **45** (1992) 9469.
- [12] Pei-Ling Hsieh, F.de Czitö, A.Janossy, G.Grüner. J.Physique IV Coll. C3 (1983) C3-1753.
- [13] M.H.Rashid, D.J.Sellmyer and R.D.Kirby. Phys.Rev. B **29** (1984) 5398.
- [14] L.F.Schneemeyer, F.J.DiSalvo, S.E.Spengler and J.V.Waszcak. Phys.Rev. B **30** (1984) 4297.
- [15] T.Tamegai, K.Tsutsumi and S.Kagoshima. Synth.Metals **19** (1987) 923.
- [16] Tae Wan Kim, S.Donovan, G.Grüner and A.Philipp. Phys.Rev. B **43** (1991) 6315.

- [17] J.Chen and P.Monceau, unpublished.
- [18] M.Saint-Paul, S.Holtmeier, R.Britel, P.Monceau, R.Currat and F.Levy. *J.Phys.: Condens.Matter* **8** (1996) 2021.
- [19] K.Biljaković, J.C.Lasjaunias, F.Zougmore, P.Monceau, F.Levy, L.Bernard and R.Currat. *Phys.Rev.Lett.* **57** (1986) 1907.
- [20] J.E.Lorenzo, R.Currat, A.J.Dianoux, P.Monceau and F.Levy. *Phys.Rev. B* **53** (1996) 8316.
- [21] R.E.Thorne, T.L.Adelman, J.McCarten, M.Maher and A.McDowell. *Phys.Rev. B* **40** (1989) 4205.
- [22] E.Sweetland, C.-Y.Tsai, B.A.Wintner, J.D.Brock and R.E.Thorne. *Phys.Rev.Lett.* **65** (1990) 3165.
- [23] K.-B.Lee, D.Davidov and A.Heeger. *Sol.State Comm.* **54** (1985) 673.
- [24] S.Rouzière, S.Ravy and J.P.Pouget. *Synth.Metals* **70** (1995) 1259.
- [25] S.Girault, A.H.Moudden, J.P.Pouget and J.M.Godard. *Phys.Rev. B* **38** (1988) 7980.
- [26] J.E.Lorenzo. Ph.D. thesis, Grenoble(France), 1992 (unpublished).
- [27] H.Fujishita, M.Sato, S.Sato and S.Hoshino. *J.Phys. C* **18** (1985) 1105.
- [28] K.Carneiro, G.Shirane, S.A.Werner and S.Kaiser. *Phys.Rev. B* **13** (1976) 4258 and references therein.
- [29] J.P.Pouget, B.Hennion, C.Escribe-Filippini and M.Sato. *Phys.Rev. B* **43** (1991) 8421.
- [30] J.E.Lorenzo, P.Monceau, R.Currat, H.Requardt and F.Levy. Conference LEES 1997, *Physica B* (1997), in press.
- [31] J.E.Lorenzo et al. To be published.
- [32] A.H.Moudden, J.D.Axe, P.Monceau and F.Levy. *Phys.Rev.Lett.* **65** (1990) 223; A.H.Moudden, L.Vasiliu-Doloc, P.Monceau and F.Levy. *J.de Physique IV, coll. C2, suppl. J.de Phys. I* (1993) 121.
- [33] H.Requardt, M.Kalning, B.Burandt, W.Press and R.Currat. *J.Phys.: Condens.Matter* **8** (1996) 2327.

- [34] J.W.Lynn, M.Iizumi, G.Shirane, S.A.Werner and R.B.Saillant. Phys.Rev. B **12** (1975) 1154.
- [35] S.Girault, A.H.Moudden and J.P.Pouget. Phys.Rev. B **39** (1989) 4430.
- [36] E.K.H.Salje. *Phase Transitions in Ferroelastic and Coelastic Crystals*. Cambridge University Press, Cambridge, 1993.

Chapitre IV

Phonon density of states and low-temperature specific heat: the blue bronze $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$ and the platinum-chain compound KCP ^(§)

H.Requardt^{a,b}, R.Currat^a, P.Monceau^b, J.E.Lorenzo^c,
A.J.Dianoux^a, J.C. Lasjaunias^b, J.Marcus^d

^aInstitut Laue Langevin, 38042 Grenoble, France

^bCentre de Recherches sur les Très Basses Températures, CNRS, 38042 Grenoble, France

^cLaboratoire de Cristallographie, CNRS, 38042 Grenoble, France

^dLaboratoire d'Etudes des Propriétés Electroniques des Solides, CNRS, 38042 Grenoble, France

Abstract

The quasi-one-dimensional charge-density-wave (CDW) compounds $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$, the blue bronze $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$ and the platinum chain compound KCP(Br) show a strong deviation from a Debye-behavior of the specific heat C_P at temperatures of several degrees Kelvin. To determine the origin of this specific heat “anomaly” in the case of $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$, we have performed time-of-flight neutron scattering measurements and extracted a generalized phonon density of states (PDOS). The excess over a Debye-behavior at low energies in the generalized PDOS lies at the origin of the observed anomalous specific heat. We have used a simplified dispersion model based on experimental phonon dispersion curves to calculate the low-energy PDOS of the system. The model succeeds in reproducing the observed specific heat anomaly and establishes its lattice-phonon origin. Similar calculations of the low-energy PDOS based on available phonon dispersion data of KCP allow us to state that the anomalous behavior of the specific heat of this compound also has a phonon origin.

1 Introduction

Many quasi-one-dimensional compounds like NbSe_3 , $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$, $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$ and KCP ($\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]\text{X}_{0.3} \cdot 3.2 \text{H}_2\text{O}$, $\text{X}=\text{Br}, \text{Cl}$) undergo a Peierls-transition into a state of modulated electron density, the charge-density-wave (CDW), and a periodic distortion of the parent lattice. The corresponding modulation wave number is $Q = 2k_F$, where k_F is the Fermi wave number [1, 2]. A characteristic feature of CDW-systems is the very pronounced phonon-softening (Kohn-anomaly) around the modulation wave vector Q .

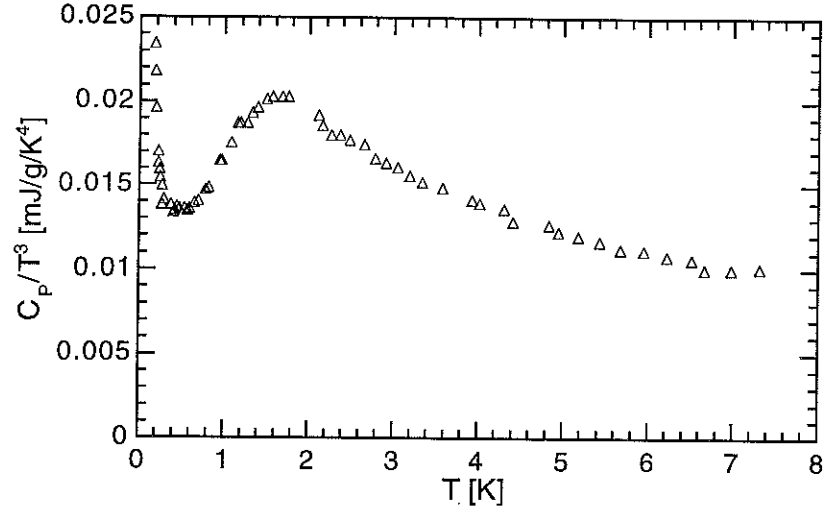


Figure 1: The low-temperature specific heat of $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$. The data is taken from Ref.[7].

This has been observed in $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$ [3, 4] and KCP [5], whereas no Kohn anomaly has been observed in $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$ [6].

For some of the CDW-compounds, $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$ [7], $\text{A}_{0.3}\text{MoO}_3$ ($\text{A}=\text{K}, \text{Rb}$) [8, 9] and KCP [10], measurements of the specific heat C_P have revealed a pronounced deviation from a Debye-like behavior, observable as a bump in C_P/T^3 centred around temperatures between 1.8 K and about 12 K for $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$ and $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$, respectively. The anomalous behavior which has been observed in $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$ (see Fig.(1)), was firstly ascribed to excitations of pinned phason modes of the CDW. This interpretation was suggested by the fact, that this specific heat behavior is observed in the CDW-system $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$, but not in the structurally related, *non*-CDW-system $(\text{NbSe}_4)_3\text{I}$ [7]. In addition, the energy range of the pinned phasons in $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$, 0.2 – 1.1 meV (1 meV = 0.242 THz = 8.065 cm^{-1}), deduced from ac-conductivity [11, 12] and neutron scattering experiments [13], corresponds well to the temperature (1.8 K) of this specific heat “anomaly”.

The phason-interpretation has been later questioned as a result of C_P -experiments on Nb-doped $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$ samples [14] indicating a persisting anomalous specific heat behavior with the maximum of the bump at the same temperature as for the pure compound. As *ac*-conductivity measurements in the Nb-doped compounds [15] show a shift of the pinned phason mode to higher frequencies, the interpretation of the anomaly in terms of phason excitations is questionable. Furthermore, a similar behavior of the specific heat is not observed in other CDW-systems such as NbSe_3 [16] and TaS_3 [17].

Lorenzo et al.[18] have recently related the specific heat anomaly at 1.8 K of $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$ to an excess of the low-energy phonon density-of-states (PDOS) at energies around 0.7 meV.

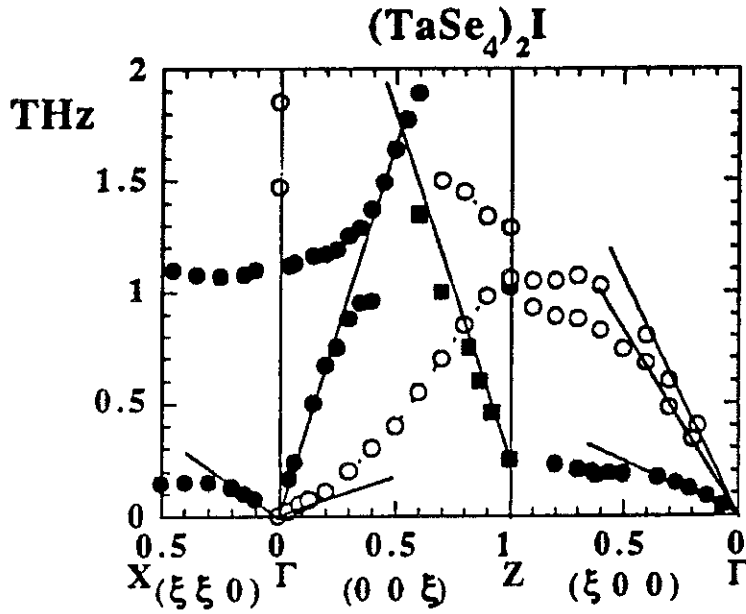


Figure 2: The low-frequency phonon branches of $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$ (figure taken from Ref.[18]). Modes polarized parallel to the chain direction are shown as full symbols, modes perpendicular to the chains as open symbols. The corresponding sound velocities are indicated as lines.

This excess in the PDOS originates from the particular, one-dimensional character of the low-energy phonon branches, especially from a nearly dispersionless transverse acoustic phonon branch polarized along the chains and propagating in the plane perpendicular to the quasi-one-dimensional direction (see Fig.(2)).

The specific heat “anomalies” of the compounds $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$ and KCP appear at rather high temperatures (around $T=12$ K for the blue bronze and around 7.5 K for the platinum compound), corresponding to energies of about 6 meV and 3.5 meV, respectively. It seems unlikely that the phason-interpretation holds in these cases, since the energies related to the pinned phasons are in a range below 2 meV: on $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$ Degiorgi et al.[19] have found by *ac*-conductivity measurements that the phason gap is at about 0.4 meV; for KCP the Kohn-anomaly has been observed by neutron scattering experiments at energies down to below 1.5 meV [5] (compare Fig.(11)).

In fact, the anomalous specific heat of the blue bronze compound has been ascribed to a phonon origin by Konate [8]. It is interpreted as coming from an Einstein-mode at an energy $\omega \approx 4.3$ meV (35 cm^{-1}) and related to optical vibrations of the K-ions in the compound. This interpretation is unlikely to hold since comparison with the dispersion curves now available (Ref.[3], see Fig.(9)) does not reveal an Einstein-like mode at this low energy and the lowest optic mode has been observed at about 8 meV.

The purpose of the present study is to find the origin of the low-temperature specific heat, deviating from a simple T^3 -behavior, of the blue bronze $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$ and the platinum-chain compound KCP.

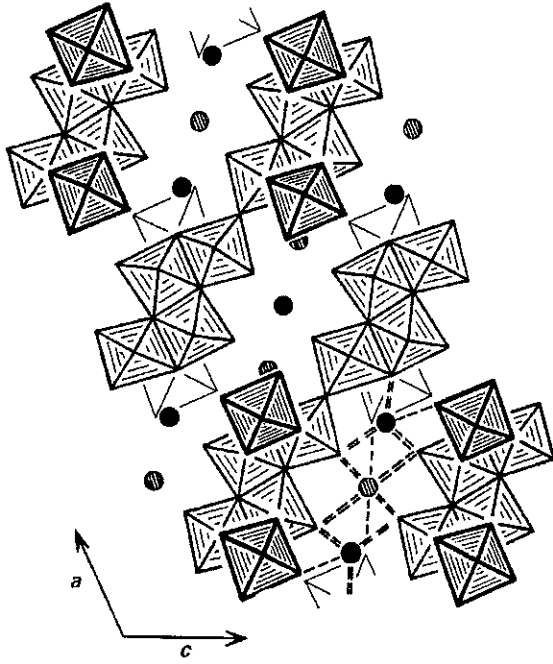


Figure 3: Sheet-like structure of $K_{0.3}MoO_3$: planes of MoO_6 -octahedra separated by the potassium ions. Projection along the chain direction $[0,1,0]$. The potassium ions are positioned at two levels: $y=0$ (hatched circles) and $y=\frac{1}{2}$ (full circles). Figure taken from Ref.[20].

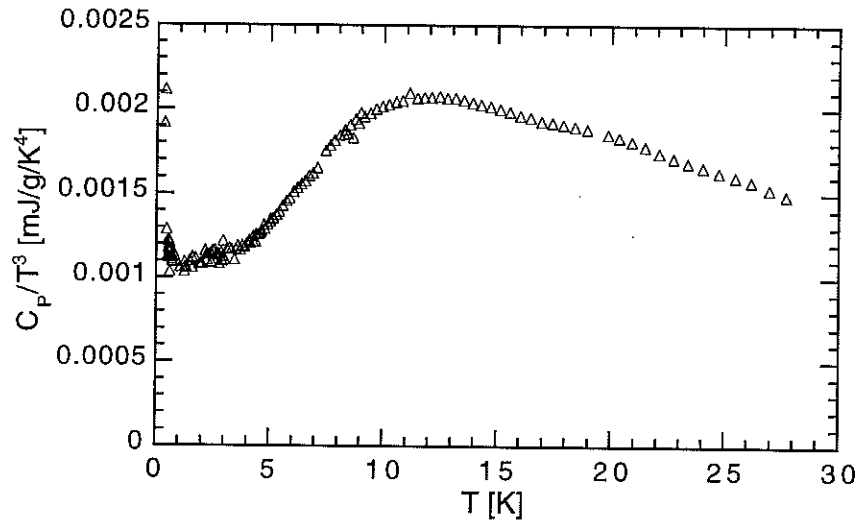


Figure 4: The specific heat C_P/T^3 of $K_{0.3}MoO_3$ for temperatures between 0.5 K and 25 K, showing a large bump with a maximum around 12 K. The data is taken from Ref.[9].

The monoclinic system blue bronze $K_{0.3}MoO_3$ (space group $C2/m$) shows a structure in the form of infinite sheets of MoO_6 -octahedra separated by potassium ions, as shown in Fig.(3). It undergoes the Peierls-transition at a transition temperature $T_P = 183$ K and develops an incommensurate lattice modulation with wave vector $(1, 2k_F, 0.5)$, with b^* the chain-direction [21]. The specific heat curve $C_P(T)$ of $K_{0.3}MoO_3$ has been measured up to 25 K by Odin et al.[9]. It reveals a very broad deviation of the specific heat from a Debye-behavior, with a maximum of C_P/T^3 at 12 K (Fig.(4)).

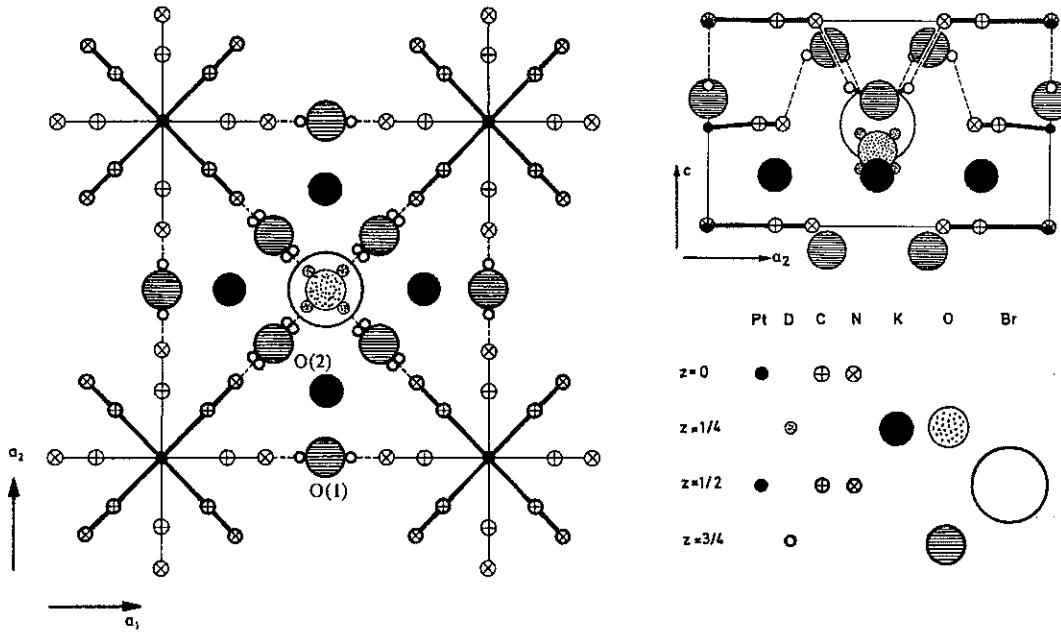


Figure 5: The crystal structure of deuterated KCP(Br) ($K_2[Pt(CN)_4]Br_{0.3} \cdot 3.2 D_2O$). Left: projection along the tetragonal c^* axis. Right: projection along one a^* axis. Figure taken from Ref.[23].

We have carried out time-of-flight neutron scattering measurements from which a generalized phonon density of states was deduced in order to study the phonon contribution to the specific heat below 25 K. Based on phonon dispersion curves measured by Pouget et al.[3] (Fig.(9), see later), we have constructed a simplified dispersion model (see Section 3.2) and calculated the low-energy PDOS. Comparison of the experimental and the calculated PDOS, and the calculation of the corresponding specific heat have allowed to relate the observed specific heat behavior to particular phonon branches.

The platinum-chain compound KCP shows a tetragonal structure (space group $P4mm$) made up of infinite chains of $Pt(CN)_4$ -groups separated by the potassium-cations and the halogen (Br, Cl) anions (Fig.(5)). For KCP bromide (KCP(Br)) the Peierls temperature is about 100 K and the incommensurate modulation wave vector is $(\frac{1}{2}a^*, \frac{1}{2}a^*, 2k_F)$ with $2k_F \approx 0.3 c^*$ and with c^* along the chain-direction [22]. For deuterated KCP(Br) Odin et al.[10] have measured the specific heat curve between about 2 K and 30 K revealing a deviation from a simple T^3 -law with a maximum around 7.5 K (Fig.(6)). To determine the origin of this specific heat behavior, we have used low-energy phonon dispersion curves measured by Carneiro et al.[5] to calculate the low-energy PDOS in an approach similar to that used for $K_{0.3}MoO_3$.

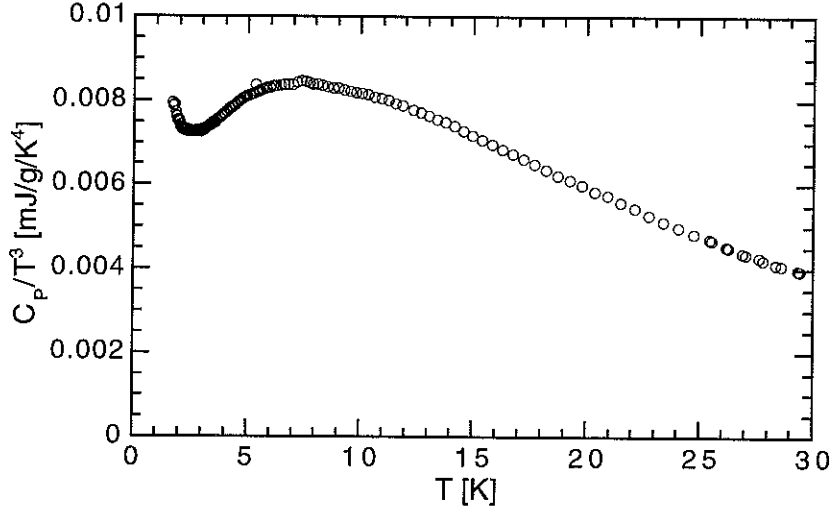


Figure 6: The low-temperature specific heat curve C_P/T^3 of KCP(Br) showing the deviation from a T^3 -behavior with the maximum at about 7 K. Data taken from Ref.[10].

2 Experimental

The experiment was performed on the time-of-flight spectrometer IN6 at the Institut Laue Langevin (Grenoble, France). The instrument was operated in neutron energy-gain mode (“up-scattering”) using an incident neutron energy of 3.12 meV (5.12 Å). At the elastic line the instrument offers an energy resolution of 0.1 meV. The scattered neutrons are detected with in total 337 detectors covering a range of scattering angles 2Θ from 10° up to 115° .

Measurements were carried out at several temperatures between 100 K and 450 K on a powdered sample contained in a flat, thin-walled aluminum cell. To allow us to correct the scattered signal from the sample container and background, the runs were repeated with empty cells.

From the measured time-of-flight spectra, one calculates the scattering function $S(\Theta, \omega)$ using the equation:

$$S(\Theta, \omega) = \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial t} \cdot \frac{t^4}{2t_0^3} \cdot e^{-\hbar\omega/2k_B T} \quad (1)$$

where t denotes the neutron time of flight, t_0 the time of flight of the elastically scattered neutrons.

The neutron energy gain $\hbar\omega = E(t) - E_0$, the momentum transfer Q and the scattering angle 2Θ are related through:

$$Q^2 = A \cdot (2E_0 + \hbar\omega - 2\sqrt{E_0^2 + \hbar\omega E_0} \cdot \cos(2\Theta)) \quad (2)$$

with $A = 0.482 \text{ meV}\text{\AA}^2$. E_0 and $E(t)$ are the incident and the final neutron energy, re-

spectively. Using the reduced variables $\alpha = \frac{\hbar^2 Q^2}{2Mk_B T}$ (with M the average atomic mass) and $\beta = \frac{\hbar\omega}{k_B T}$ one defines the spectral distribution $P(\alpha, \beta)$

$$P(\alpha, \beta) = 2\beta \sinh\left(\frac{\beta}{2}\right) \cdot \frac{\tilde{S}(\alpha, \beta)}{\alpha} \quad (3)$$

The Debye-Waller and the multiphonon correction are performed selfconsistently on $P(\alpha, \beta)$.

At this stage one has to take into account that the compound under study is a nearly purely coherent scatterer. In this case, to calculate the phonon density of states one has to use the incoherent approximation [24], which means that the spectral distribution $P(\alpha, \beta)$ has to be averaged over the momentum transfer Q . The validity of this method rests on the assumption that the Q -averaged coherent cross-section approximates the incoherent cross-section. At large energy transfers this should be the case, since the related momentum transfers are also large (see Eq.(2)). In this case the combined effects of powder averaging and detector (or Q -) averaging guarantees the validity of this approximation. For low energy transfers the Q -volume to average is quite sensitive to the incident neutron energy E_0 and the angular range of the detectors. The ratio between the averaging Q -volume and the volume of the Brillouin-zone of the sample determines the applicability of the incoherent approximation. In our experiment, with a sample unit cell volume well in the range of $10^3 \text{ \AA}^3$, the number of Brillouin-zones over which it is averaged is in the range of several hundreds. This should ensure a sufficient statistical averaging of the coherent scattering cross-section.

For the phonon density of states $G(\omega)$ obtained through this procedure described above, we have finally also to take into account that in a polyatomic system the scattered signal of each kind i of atom (with atomic mass m_i) depends not only on their chemical proportion c_i in the compound but also on the respective scattering cross-section σ_i . So in fact we obtained a generalized or neutron-weighted phonon density of states, defined as:

$$G(\omega) = \frac{\sum_{i=1}^n (c_i \sigma_i / m_i) g_i(\omega)}{\sigma / M} \quad (4)$$

where n is the number of different kinds of atom in the compound. σ and M are the molecular scattering cross-section and the molecular mass, respectively. The $g_i(\omega)$ are the partial density of states corresponding to the species i . The weighting factors for the blue bronze $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$ are illustrated in the Tab.(1). They show that more than 90% of the measured density of states originates from the oxygen atoms due to their relative abundance and favorable ratio σ_O/m_O .

	σ_i (barns)	m_i (at. units)	σ_i/m_i	c_i	$c_i \cdot (\sigma_i/m_i)$	
K	1.73	39.1	0.04425	6.98%	0.0031	1.52%
Mo	6.07	95.94	0.06327	23.26%	0.0147	7.27%
O	4.235	16.0	0.2647	69.77%	0.1847	91.21%

Table 1: The coherent scattering cross-section σ_i , atomic masses m_i , scattering weights σ_i/m_i and the relative scattering weight factors of K, Mo and O.

3 Results and discussion

3.1 $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$: Experimental phonon density of states and low-temperature specific heat

Fig.(7) shows the generalized phonon density of states resulting from the data analysis described above for several temperatures above and below the phase transition temperature. The PDOS profiles reveal a large number of features with changes in amplitude but no variation of the energy for the different temperatures. This may arise from an anisotropic Debye-Waller factor, changing its anisotropy with temperature. During the data treatment the Debye-Waller factor is taken to be isotropic, a simplification for rather two-dimensional structures like the blue bronze (see Fig.(3)). This leads to an artificial enhancement or depression of phonon branches depending on their polarization.

The PDOS data are used to calculate the specific heat C_P :

$$C_P(T) = 3n \cdot \frac{R}{M} \cdot \int x^2 \cdot \frac{\exp(x)}{(\exp(x) - 1)^2} \cdot G(\omega) d\omega \quad (5)$$

with $x = \frac{\hbar\omega}{k_B T}$ and $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ the molar gas constant. $G(\omega)$ is the PDOS, normalized to unit area by $\int G(\omega) d\omega = 1$. M is the molar mass of a unit cell and n the number of atoms per unit cell ($M = 1557 \text{ g mol}^{-1}$, $n = 43$ for the blue bronze $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$ and $M = 465 \text{ g mol}^{-1}$, $n = 21$ for deuterated KCP(Br)). In this equation no adjustable parameter is involved.

Since phonon contributions at energies higher than 15 meV contribute only negligibly to the specific heat at temperatures up to 12 K, we will concentrate the discussion on this low-energy range (see Figs.(7.b) and (8.a)).

The principal features of the low-energy PDOS are the following:

1. a Debye-like behavior up to about 3 meV
2. when extrapolating a parabolic fit $a \cdot \omega^2$ (for the Debye-part) to higher energies, the PDOS between 4 meV and about 7 meV exceeds a Debye-behavior (Fig.(8.a)).

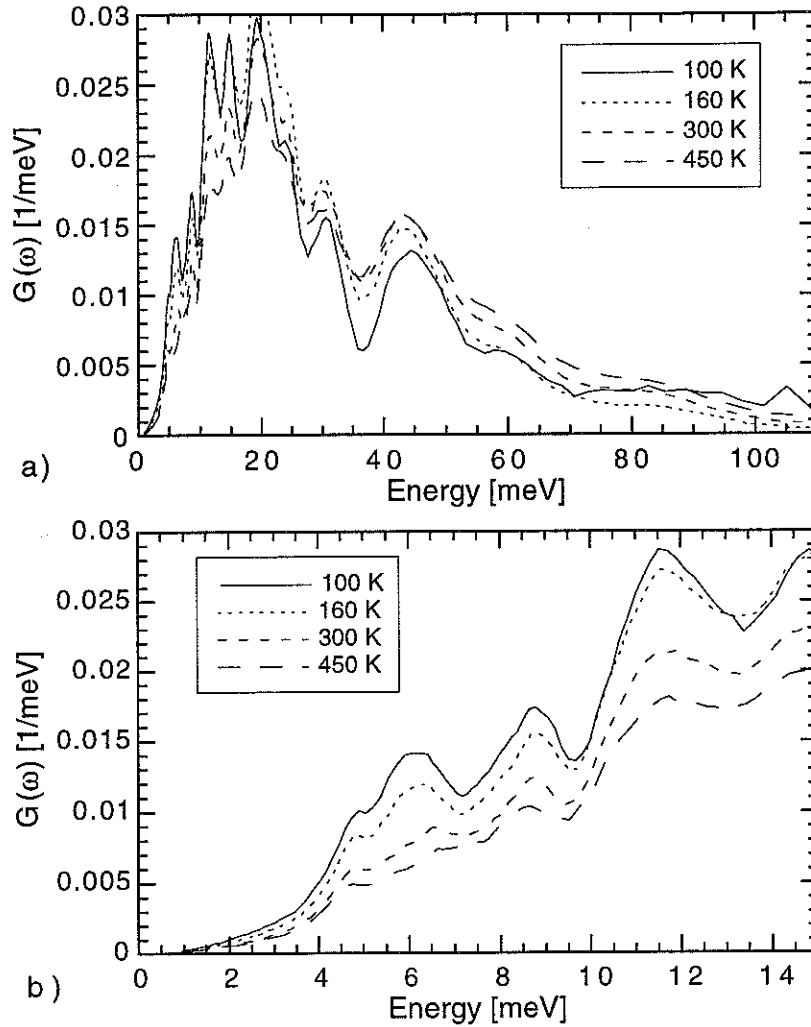


Figure 7: The experimental (generalized) phonon density of states (PDOS) of the blue bronze $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$ at several temperatures. (a) The energy spectrum up to the cut-off (≈ 110 meV, taken from reflectivity data from Ref.[19]), (b) the low-energy part. Each of the PDOSs are normalized to unit area.

When calculating the specific heat from the generalized PDOS, one obtains a behavior of C_P/T^3 as shown in Fig.(8.b). It reveals qualitatively the same behavior as the measured specific heat:

1. a flat part, the “Debye-plateau”, below about 4 K, corresponding to a pure Debye-behavior in this temperature range, which means a Debye-behavior in the lowest few meV of the PDOS
2. a bump in C_P/T^3 for temperatures $T > 4$ K with a maximum around 11 K revealing non-Debye behavior. The temperature of this maximum corresponds to an energy of about 5 – 6 meV in the PDOS, i.e. to the energy range of the excess over a Debye-law in the generalized PDOS

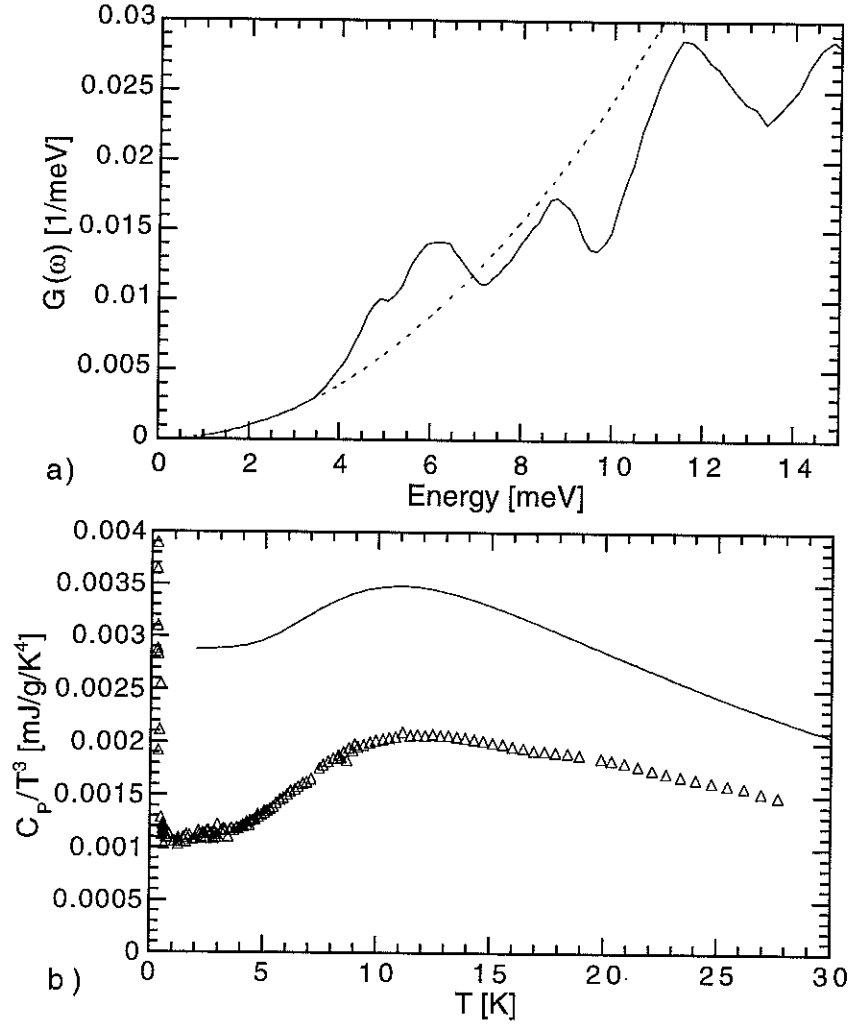


Figure 8: (a) The low-energy generalized PDOS of $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$ at $T = 100 \text{ K}$. The dashed line extrapolates a Debye-law fitted to the generalized PDOS (full line) below 3 meV to show the excess of the PDOS over a Debye-behavior. (b) The specific heat C_P/T^3 (full line) calculated from the generalized PDOS. The experimental specific heat data are plotted as symbols.

This qualitative agreement suggests that the anomalous specific heat behavior observed experimentally around 12 K originates from the PDOS exceeding a Debye-like behavior (similar to the case of $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$, see [18]).

The difference in absolute value from the experimental data from Odin et al.[9] may be explained by the influence of the neutron-weight σ_i/m_i for each atom i (see Tab.(1)) included in the generalized PDOS (see Eq.(4)), enhancing some features in the PDOS, depressing others. Secondly, the difference is due to the fact that the specific heat curve for the lower temperature is very sensitive to the precise shape of the experimental PDOS, which is least reliable in the lowest 1 or 2 meV due to, in particular, uncorrected multiple scattering processes.

3.2 $K_{0.3}MoO_3$: Phonon dispersion and low-temperature specific heat

Fig.(9) shows the low-energy phonon dispersion curves measured by Pouget et al.[3]. They observed several acoustic and low-energy optic phonon branches along two main directions of the system, the chain-direction $[0, 1, 0]$ (within the MoO_6 -sheets) and the direction $[2, 0, \bar{1}]$ (perpendicular to the MoO_6 -layers), and along the corresponding boundaries of the Brillouin-zone. The acoustic branches follow a sine-like dispersion except for the branch labeled “ LA_1 ” that anti-crosses a low-lying optic branch (between 6 – 8.5 meV). For easier calculation we suppose this acoustic branch to be of sine-shaped dispersion (up to about 13.6 meV). The optic branch is approximated by the relation $\omega(q) = \omega_0 - a \cdot q^3$. Since the experimental dispersion data (Fig.(9)) is available for only *two* directions of the system, the low-energy PDOS is calculated for a model of cylindrical symmetry using the corresponding Christoffel-equations. This simplification seems reasonable because of the sheet-like structure of the compound $K_{0.3}MoO_3$ (compare Fig.(3)). In this model the potassium atoms play the role of intercalated atoms between two planes of MoO_6 . The Kohn-anomaly, also shown in Fig.(9), is omitted in the model calculation to include only phonon contributions to the PDOS coming from the “normal” lattice dynamics independent from the dynamics due to the Peierls-transition.

Based on the symmetry of a system, the Christoffel-equations relate the strain tensor $\mathbf{S}$ to the stress tensor $\mathbf{T}$ for acoustic lattice vibrations with small amplitude, that is within the limit of Hooke’s law.

For a system of cylindrical symmetry this leads to the following equations [25]:

$$\begin{bmatrix} c_{11}k_x^2 + c_{66}k_y^2 + c_{44}k_z^2 & (c_{12} + c_{66})k_xk_y & (c_{13} + c_{44})k_xk_z \\ (c_{12} + c_{66})k_xk_y & c_{66}k_x^2 + c_{11}k_y^2 + c_{44}k_z^2 & (c_{13} + c_{44})k_yk_z \\ (c_{13} + c_{44})k_xk_z & (c_{13} + c_{44})k_yk_z & c_{44}k_x^2 + c_{44}k_y^2 + c_{33}k_z^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} v_x \\ v_y \\ v_z \end{bmatrix} = \rho \omega^2 \begin{bmatrix} v_x \\ v_y \\ v_z \end{bmatrix} \quad (6)$$

with the additional condition:

$$c_{66} = \frac{1}{2}(c_{11} - c_{12})$$

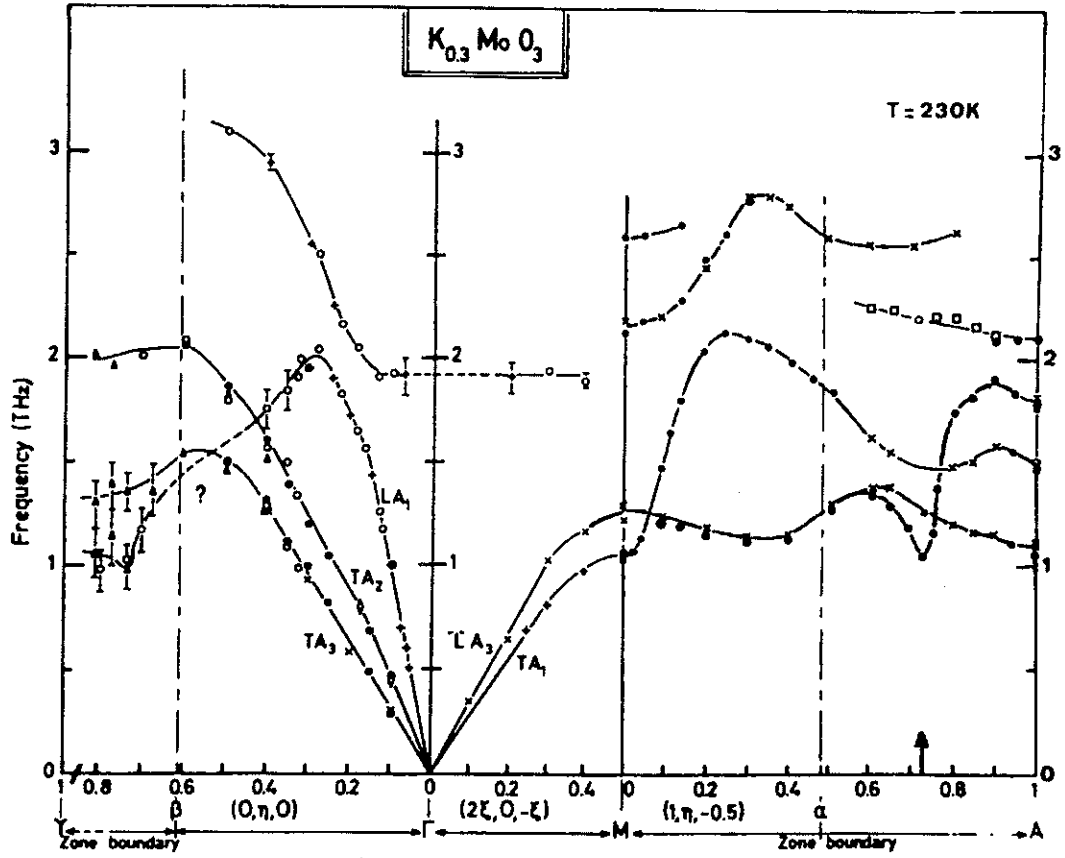


Figure 9: The dispersion of some low-energy phonon branches of the blue bronze $K_{0.3}MoO_3$ at a temperature of 230 K. The arrow indicates the Kohn anomaly. The figure is taken from Ref.[3].

The vector $\mathbf{v} = (v_x, v_y, v_z)$ denotes the polarization direction of the lattice vibration having the wave vector $\mathbf{k} = (k_x, k_y, k_z)$. When solving this vector equation one obtains a set of three equations of the type

$$\omega = A(c_{11}, c_{12}, c_{13}, c_{33}, c_{44}) \cdot k \quad (7)$$

including the different polarization directions, which describe the behavior of the acoustic phonon branches in the reciprocal space. The five independent coefficients c_{ij} contained in these equations can be extracted from the sound velocities of the acoustic phonon branches. To introduce the sine-like phonon dispersion into the linear equations (7), k is replaced by the relation

$$q_{ZB} \cdot \sin\left(\frac{\pi}{2} \frac{k}{q_{ZB}}\right)$$

with q_{ZB} being the wave number at the zone boundary.

Fig.(10.a) shows the low-energy PDOS, obtained from the simplified model described above. The PDOS is normalized so that when calculating the specific heat, the Debye-

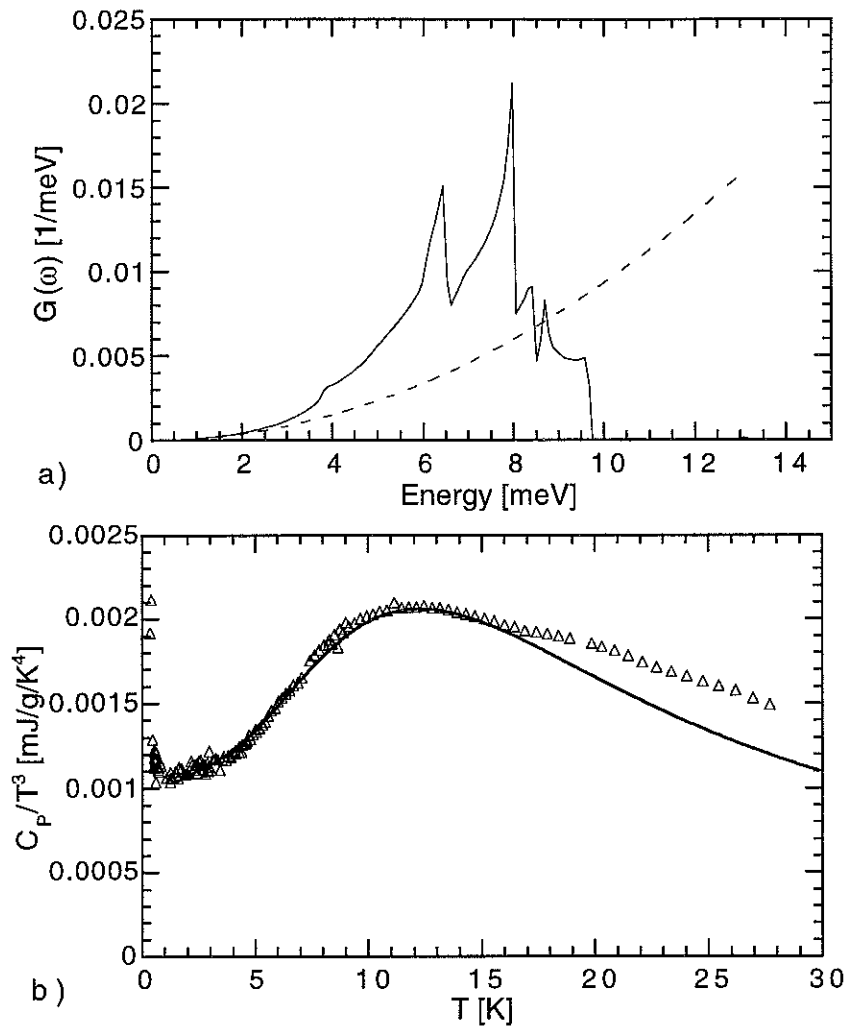


Figure 10: (a) The low-energy PDOS of $K_{0.3}\text{MoO}_3$ calculated from the simplified phonon dispersion model (see the text) (full line). The model PDOS is not convoluted with an instrumental energy-resolution function. The dashed line extrapolates the Debye-law (see the text) to show the excess over a Debye-behavior. (b) The specific heat calculated from the model PDOS (full line). The model PDOS contains an adjustable factor, chosen to match the Debye-parts of the calculated and the measured specific heat (see the text). The symbols show the experimental specific heat.

plateau at the lowest few degrees Kelvin of the calculated C_P/T^3 matches that of the experimental specific heat data. This normalization offers the *only* adjustable factor in the whole calculation and, being only a scaling factor, does not quantitatively affect the excess of the PDOS over a Debye-behavior. The corresponding Debye-law ($\omega_D = 31.8 \text{ meV}$) is extrapolated to show the excess over a Debye-behavior of this calculated PDOS in an energy-range between 4 meV and 8 meV. This excess is due to the PDOS-contributions from the longitudinal acoustic (LA) and transverse acoustic (TA) phonon branches la-

belled “ TA_1 ” and “ LA_3 ”, “ TA_3 ” (see Fig.(9)) together with the contribution from the low-lying optic phonon branch. The acoustic branches are flat at the zone boundary, therefore enhancing the phonon density of states between about 4 meV and 6.5 meV. The particular dispersion of the branch “ LA_1 ” with its anti-crossing with the low- ω optic branch covers twice the energy-range between 6 meV and 8.5 meV adding a strong contribution to the phonon density of states in this small energy range.

The specific heat calculated from the model PDOS is shown in Fig.(10.b). Despite the simplifications of the phonon dispersion introduced into the PDOS calculations, the model PDOS succeeds in reproducing very well the bump in the specific heat C_P/T^3 up to a temperature of about 15 K. The width of this bump is not reproduced because of the limited energy range (up to 9 meV) of the model containing only the acoustic branches and a contribution of the lowest optic phonon branch. Features at higher energies, like the structures visible in the generalized PDOS in Fig.(7), would contribute to the deviation of the specific heat from a Debye-behavior at temperatures above 15 K. In the model PDOS these features should certainly arise on considering further optic phonon branches and lead to an appropriate broadening of the deviation in the calculated C_P/T^3 .

3.3 KCP: Phonon dispersion and low-temperature specific heat

Based on the available phonon dispersion curves measured for deuterated KCP(Br) [5] we have performed calculations of the low-energy PDOS, similar to the approach used for $K_{0.3}MoO_3$.

Fig.(11) shows the low-energy phonon branches, observed along the three principal directions $[1,0,0]$, $[1,1,0]$ and $[0,0,1]$ of the tetragonal system. Several acoustic branches show a basically sinusoidal dispersion, such as the LA branch propagating along $[1,0,0]$ and the TA branches along $[1,1,0]$, whereas others behave rather linear, like the TA branch along $[1,0,0]$. The acoustic branches propagating along $[0,0,1]$ can be taken as sinusoidal in an extended zone scheme along the chain direction c^* . As for the blue bronze, the Kohn-anomaly around $0.3 c^*$ is omitted for the calculation of the PDOS.

Like the branch “ LA_1 ” of $K_{0.3}MoO_3$ (see Fig.(9)), the longitudinal acoustic branch along $[1,1,0]$ of KCP deviates significantly from a simple sinusoidal or linear dispersion. This deviation suggests an anti-crossing with a low-energy optic phonon branch (lying between about 5 to 7 meV). In fact, the observed phonon dispersion of KCP(Br) (Fig.(11)) shows parts of an optic phonon branch around 6 – 6.5 meV observed close to the Γ - and to the M-point of the Brillouin zone. To include this optic branch in the calculation of

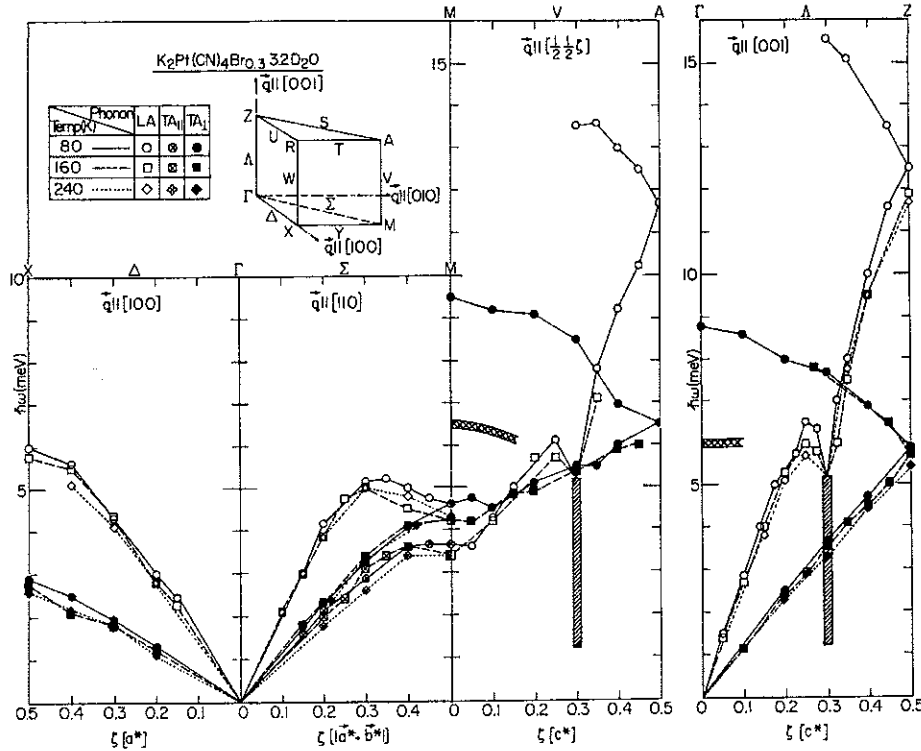


Figure 11: Phonon dispersion relations in deuterated KCP(Br) measured at temperatures $T = 80$ K, 160 K and 240 K. The inset shows the irreducible part of the Brillouin zone and the assignments of the modes with the symbols $\parallel$ and $\perp$ refer to the polarization being parallel or perpendicular to the chain axis c^* , $[0,0,1]$. The shaded areas correspond to $q_z = 2k_F$, where the wave vector dependence of the scattering cannot be resolved. The cross-hatched areas show the position of the weak scattering that may correspond to an optic phonon. Figure taken from Ref.[5].

the PDOS these two branches are approximated as an acoustic branch with sine-like dispersion crossing an optic branch estimated again to be of the type $\omega(q) = \omega_0 - a \cdot q^3$.

The calculation of the low-energy PDOS of KCP(Br), up to an energy of about 7 meV, is performed using the Christoffel-equations for the symmetry class $4mm$ (see Auld [25]). These equations are based also on Eq.(6) but with no additional condition for the coefficient c_{66} . Similarly to the case of the blue bronze, the independent coefficients c_{ij} ($c_{11}, c_{12}, c_{13}, c_{33}, c_{44}$ and c_{66}) of the Christoffel-equations are determined from the sound velocities of the different acoustic phonon branches.

Fig.(12) shows the calculated low-energy PDOS, normalized so that the slope of the Debye-part (up to about 1 meV) leads to a matching between the Debye-plateaus of the

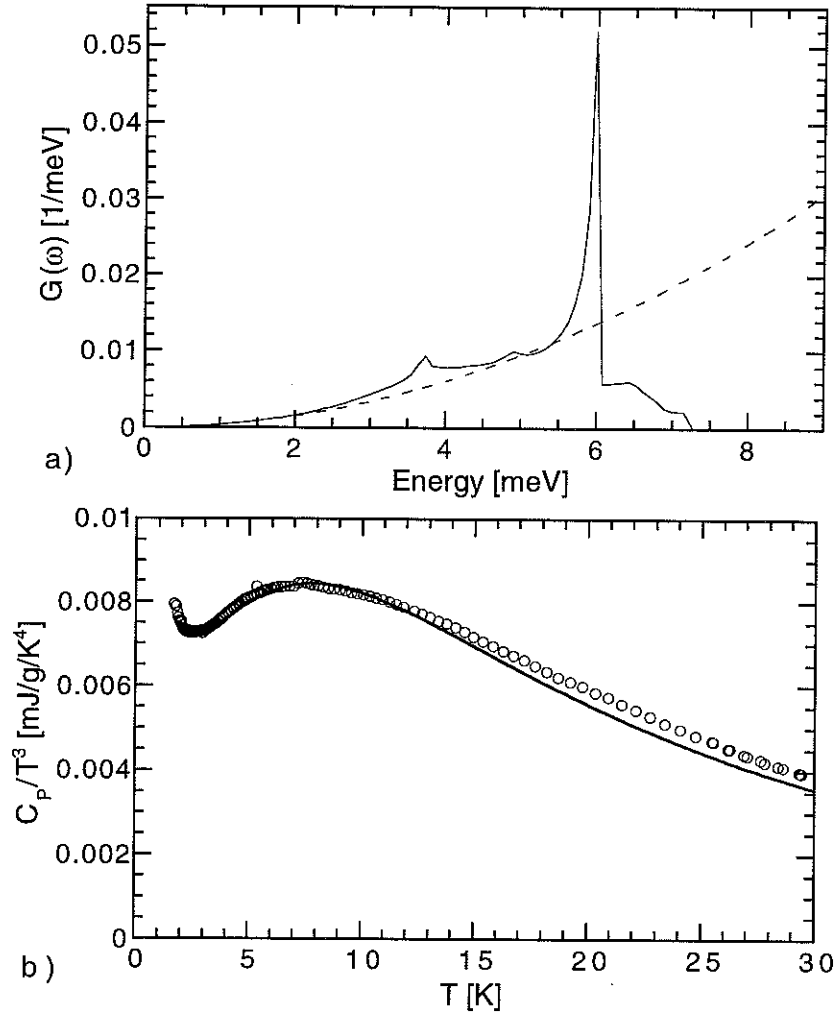


Figure 12: (a) The low-energy PDOS (full line) of deuterated KCP(Br) calculated from the phonon dispersion curves (see Fig.(11)), including a low-lying optic branch around 6 meV (see the text). The corresponding Debye-law (dashed line) illustrates the excess of the PDOS over a Debye-behavior. (b) The specific heat C_P/T^3 (full line) calculated from the low-energy PDOS. The model PDOS contains an adjustable factor, chosen to match the Debye-parts of the calculated and the measured specific heat (see the text). The experimental specific heat data are shown as symbols.

calculated and the experimental specific heat. In the figure the corresponding Debye-law (with $\omega_D = 19.9 \text{ meV}$) is extrapolated to show the excess of the PDOS over a Debye-behavior between about 2.5 meV and 6 meV.

From the calculation the excess at energies up to about 4 meV is due to the PDOS contribution of the TA branches polarized perpendicular to the direction of the platinum chains, $[0,0,1]$, and among them mainly the TA branch propagating along $[1,1,0]$. The excess around 5 – 6 meV originates from the contribution of the estimated low-energy optic

branch. As for the case of $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$, the slope of the Debye-law is used as (the only) adjustable parameter to match the Debye-part of the calculated and the experimental specific heat data.

Calculating the specific heat from the model PDOS obtained for KCP reveals a bump in C_P/T^3 centred around $T=7.5$ K in very good agreement with the experimental data up to a temperature of about 13 K, as shown in Fig.(12). As for $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$, the deviation of the calculated from the experimental values for the higher temperatures is due to the limited energy range of the calculated model PDOS (up to about 7 meV).

4 Conclusion

We have studied the origin of the deviation of the specific heat from a Debye-behavior, the C_P -“anomaly”, observed in the blue bronze ($T_{anom}=12$ K) and KCP(Br) ($T_{anom}=7.5$ K) by extracting the generalized PDOS (for the blue bronze) from time-of-flight measurements and by a calculation of the low-energy PDOSs. The generalized PDOS of $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$ reveals an excess over a Debye-behavior, which leads to an “anomaly” in C_P centred around T_{anom} (≈ 12 K). From the results of the calculations presented in Sections 3.2 and 3.3 for $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$ and KCP, respectively, we have found a very good agreement between the calculated and the experimental specific heat data. Since the model PDOSs are calculated by omitting the dynamics related to the Peierls transition (Kohn-anomaly, phasons), the model PDOSs contain *only* contributions from “normal” lattice phonons. With these results one can establish a lattice phonon origin of the anomalous specific heat behavior observed around 12 K and 7.5 K of the blue bronze $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$ and KCP(Br), respectively, corresponding to the basic idea of Konate [8].

As shown by the model calculations and differing from Konate’s interpretation, the observed “anomalies” of the specific heat are built up partially by PDOS contributions from flat sections of *acoustic branches* near the Brillouin-zone boundary *as well as* an important contribution from a *low-energy optic branch*.

In the particular case of $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$ the low-energy optic branch observed around 4.2 meV does not play any role for the observed specific heat behavior. If it did, the corresponding contribution to the specific heat would be observable near about 9 K, whereas the observed bump in C_P/T^3 is around 1.8 K. Compared to the blue bronze and KCP, the compound $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$ appears to be somewhat unusual due to the existence of the nearly dispersionless, very low-lying (≈ 0.7 meV), transverse acoustic branch propagating per-

pendicular to the chain-direction. It is only this particularly flat acoustic branch which gives rise to the specific heat behavior of $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$. This flat, low-lying branch shows a low sound velocity leading to a steep slope of the Debye-behavior within the first 1 meV. Since the anomalous specific heat behavior observed in the three CDW-systems $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$, KCP and the blue bronze $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$ is not due to properties related to the Peierls-transition but to “normal” lattice dynamics, it should be observable also in *non*-CDW systems. In fact, similar specific heat “anomalies” at temperatures around 10 – 20 K have been observed for the quasi-one-dimensional superconductors $M_2\text{Mo}_6\text{Se}_6$ ($M = \text{Tl, In, Rb, Cs}$) by Bonjour et al.[26]. These C_P -“anomalies” have been related to Einstein-like phonon-modes corresponding to optical vibrations of the M -atoms at energies between 6 meV and 10 meV contributing to the PDOS of these compounds ([26] and Brusetti et al.[27]). So, for the compounds $M_2\text{Mo}_6\text{Se}_6$ as well, a low-energy optic branch plays an important, even the principal, role in the lattice phonon origin of the observed specific heat behavior, like for the compounds blue bronze and KCP studied here.

In contrast to these structurally rather complicated, (quasi-)low-dimensional systems, similar specific heat “anomalies” of lattice phonon origin have been found in diamond-type semiconductors [28], like germanium [29], and in cristobalite [30]. In these systems the specific heat behaviours have been related to flat transverse acoustic phonon branches. A question not touched in this work concerns the relation between the phonon branches giving rise to the specific heat behavior and the kinds of atom and their corresponding displacements. Here, further studies, e.g. following the scheme of the study of the $M_2\text{Mo}_6\text{Se}_6$ -compounds ($M = \text{Tl, In, Rb, Cs}$), are certainly required, combining measurements of the specific heat, the phonon density of states and, additionally, the phonon dispersion curves.

Acknowledgments

The authors acknowledge useful discussions with H.Schober. We thank K.Biljaković, J.Odin and K.Hasselbach for providing us with their specific heat data of $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$. H.Requardt acknowledges financial support by an “Allocation de recherche” from the French Ministry of Education and Research (MESR).

(§) published in: H.Requardt et al., J.Phys.: Condens.Matter **9** (1997) 8639.

References

- [1] G.Grüner. *Density waves in solids*. Frontiers in Physics, vol.89. Addison Wesley, 1994.
- [2] ECRYS '93. J.de Physique I **3**, suppl. JPI, 1993.
- [3] J.P.Pouget, B.Hennion, C.Escribe-Filippini and M.Sato. Phys.Rev. B **43** (1991) 8421.
- [4] J.P.Pouget, B.Hennion and M.Sato. J.de Physique IV, coll. C2, suppl. JPI **3** (1993) 215.
- [5] K.Carneiro, G.Shirane, S.A.Werner and S.Kaiser. Phys.Rev. B **13** (1976) 4256 and references therein.
- [6] J.E.Lorenzo Diaz. Ph.D. thesis, Grenoble/France, 1992 (unpublished).
- [7] K.Biljaković, J.C.Lasjaunias, F.Zougmore, P.Monceau, F.Levy, L.Bernard and R.Currat. Phys.Rev.Lett. **57** (1986) 1907.
- [8] K.Konate, Ph.D. thesis, Grenoble/France, 1984 (unpublished).
- [9] J.Odin, K.Biljaković, K.Hasselbach, J.C.Lasjaunias, to be published.
- [10] J.Odin, J.C.Lasjaunias, A.Berton, P.Monceau and K.Biljaković. Phys.Rev. B **46** (1992) 1326.
- [11] S.Donovan, Y.Kim, B.Alavi, L.Degiorgi and G.Grüner. Sol.State Comm. **75** (1990) 721.
- [12] T.W.Kim, D.Reagor, G.Grüner, K.Maki and A.Virosztek. Phys.Rev. B **40** (1989) 5372.
- [13] P.Monceau, L.Bernard, R.Currat, F.Levy and J.Rouxel. Physica **136B** (1986) 352.
- [14] S.E.Brown, J.O.Willis, B.Alavi and G.Grüner. Phys.Rev. B **37** (1988) 6551.
- [15] Tae Wan Kim, S.Donovan, G.Grüner and A. Philipp. Phys.Rev. B **43** (1991) 6315.
- [16] K.Biljaković, J.C.Lasjaunias and P.Monceau. Phys.Rev. B **43** (1991) 3117.
- [17] K.Biljaković, J.C.Lasjaunias and P.Monceau. Synthetic Metals **29** (1989) F289.
- [18] J.E.Lorenzo, R.Currat, A.J.Dianoux, P.Monceau and F.Levy. Phys.Rev. B **53** (1996) 8316.

- [19] L.Degiori, B.Alavi, G.Mihály and G.Grüner. Phys.Rev. B **44** (1991) 7808.
- [20] J.Graham and A.D.Wadsley. Acta Cryst **20** (1966) 93.
- [21] For a review on bronzes see: *Low-dimensional electronic properties of Molybdenum Bronzes and Oxides*. Edited by C.Schlenker. Kluwer Academic, Holland, 1989.
- [22] For a review on platinum-chain compounds see: K.Carneiro. *Properties of conducting platinum chain compounds* in *Electronic properties of inorganic quasi-one-dimensional materials*, vol. II, ed. by P.Monceau, Reidel Publishing Comp., 1985.
- [23] G.Heger, H.J.Deiseroth and H.Schulz. Acta Cryst. B **34** (1978) 725.
- [24] P.A.Egelstaff and P.Schofield. Nucl.Sci.Eng. **12** (1962) 260.
- [25] B.A.Auld. Acoustic fields and waves in solids, vol. I. New York, Wiley & Sons, 1973.
- [26] E.Bonjour, R.Calemczuk, A.F.Khoder, P.Gougeon, M.Potel and M.Sergent. Proceedings of the IIInd International Conference on Phonon Physics, Budapest (1985), p.750.
- [27] R.Brusetti, A.J.Dianoux, P.Gougeon, M.Potel, E.Bonjour and R.Calemczuk. Phys.Rev. B **41** (1990) 6315.
- [28] W.Weber. Phys.Rev.Lett. **33** (1974) 371.
- [29] C.N.King, W.A.Phillips and J.P.deNeufville. Phys.Rev.Lett. **32** (1974) 538.
- [30] N.Bilir and W.A.Phillips. Phil.Mag. **32** (1975) 113.

Chapitre V

Conclusion

L'objet de ce travail est triple, concernant plusieurs aspects structuraux et dynamiques des systèmes à ODC. Les études ont été effectuées principalement sur les composés des types MX_3 et $(MX_4)_nI$, $NbSe_3$ et $(TaSe_4)_2I$, mais aussi sur des composés de bronze bleu $K_{0.3}MoO_3$ et de chaînes de platine KCP. Les mesures ont été réalisées sur des grands instruments (à l'ILL, au LLB et à l'ESRF) à l'aide des techniques de spectrométrie de neutrons par temps de vol, de diffusion élastique de neutrons sur des spectromètres à 3-axes et de diffusion de rayons X à haute résolution. Les principaux résultats sont résumés ci-dessous :

Premièrement, l'origine du comportement non-Debye de la chaleur spécifique des composés à ODC $K_{0.3}MoO_3$ et KCP a été étudiée. Ce comportement se manifeste par des anomalies en chaleur spécifique observées aux basses températures voisines de 10 K. La combinaison des mesures de la densité d'états de phonons, obtenues par spectrométrie par temps de vol, avec des calculs simples basés sur des courbes de dispersion de phonons, a permis d'établir le lien entre les propriétés vibrationnelles du réseau de ces deux composés et du comportement anormal de leur chaleur spécifique. Suivant l'interprétation établie récemment pour le composé $(TaSe_4)_2I$, cette approche permet de relier les anomalies en chaleur spécifique dans $K_{0.3}MoO_3$ et KCP à la distribution des branches de phonons acoustiques et optiques de basse énergie.

Dans une deuxième partie, l'effet d'un faible dopage isoélectronique de niobium (Nb) sur le vecteur d'onde de modulation d'ODC du système $(TaSe_4)_2I$ a été étudié par diffusion élastique de neutrons sur un spectromètre à 3-axes sur des monocristaux.

Les résultats obtenus révèlent un changement de la position des satellites, s'approchant des raies de Bragg, à partir d'un taux de dopage autour de 1%. Ce comportement est contraire à celui observé sur des systèmes à ODC prototypes comme $NbSe_3$, $K_{0.3}MoO_3$ ou KCP, pour lesquels le dopage isoélectronique n'entraîne aucune modulation. Un modèle du type Landau-Ginzburg développé récemment pour la transition de phase du composé $(TaSe_4)_2I$ offre un mécanisme expliquant l'influence du dopage en termes d'un réseau perturbé par des défauts. Toutefois, ce modèle ne permet pas une interprétation quantitative des résultats obtenus. De plus, l'existence d'un taux de dopage "seuil" dans la variation de la position des satellites reste inexpliquée.

Il paraît nécessaire de continuer l'étude systématique du vecteur d'onde de modulation d'ODC du composé $(TaSe_4)_2I$ avec des taux de dopage autour de 1%, autour du "seuil",

et à des taux plus élevés.

Des données complémentaires pourraient aussi être obtenues de l'étude de l'évolution de la position des satellites dans le composé isostructural $(\text{NbSe}_4)_2\text{I}$. Pour ce composé, on peut s'attendre à un comportement comparable du vecteur d'onde de modulation d'ODC avec le dopage isoélectronique (par exemple du tantale (Ta)). Le composé non-dopé présente des satellites plus séparés des raies de Bragg (0.065 a^* , 0.159 c^* pour $(\text{NbSe}_4)_2\text{I}$ à comparer à 0.045 a^* , 0.085 c^* pour $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$), ce qui faciliterait les études du vecteur d'onde de modulation d'ODC avec le taux de dopage. Cependant, la cristallogénèse de ce composé est bien plus difficile à réaliser que pour $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$ et les cristaux disponibles sont extrêmement petits.

Le troisième sujet a été l'étude de la déformation de l'ODC dans l'état dépiégé par un champ électrique pulsé ou continu. Cette déformation a été mesurée spatialement par le déplacement $q(x)$ du satellite $(0, 1+Q, 0)$ le long de l'échantillon à l'aide de la diffusion des rayons X à haute résolution tant dans l'espace réciproque que dans l'espace réel. L'application d'un courant continu permet d'observer la déformation de l'ODC dans un état stationnaire, c'est-à-dire la déformation complète sous courant électrique.

Le profil de la déformation $q(x)$ observé est divisé en deux régimes : le premier, montrant une déformation maximale juste au contact électrique suivie par une décroissance exponentielle de $q(x)$. A une distance d'environ 0.7 mm du contact, la dépendance spatiale de la déformation d'ODC passe d'une variation exponentielle à une variation linéaire, ce dernier régime étant présent dans toute la partie centrale de l'échantillon.

Cette séparation en deux régimes se justifie aussi du fait que, dans le régime exponentiel, la déformation $q(x)$ montre une forte relaxation avec une dépendance spatiale importante. Cette relaxation est mise en évidence par la comparaison des profils $q(x)$ en courant continu et en courant pulsé (100 Hz, durée des pulses $100 \mu\text{s}$). Contrairement à ce comportement près du contact, la partie centrale, où la déformation varie linéairement avec la position, ne présente pas de dépendance temporelle entre les courants, continu et pulsé (100 Hz).

Le modèle théorique, développé à partir de nos résultats, attribue le régime exponentiel à la relaxation de la déformation de l'ODC à l'aide d'une distribution spatiale de "phase slip", procurant la conversion entre le courant injecté dans (ou extrait de) l'échantillon et le courant porté par l'ODC. La conversion se fait à l'aide de la nucléation et de la croissance de boucles de dislocation ("dislocation loops") dans l'ODC se déplaçant au travers de la section de l'échantillon.

Dans le modèle, le "phase slip" et la déformation $q(x)$ de l'ODC sont liés au déséquilibre local, $\eta(x)$, entre les porteurs de charge condensés dans l'ODC et les porteurs de charge métalliques (ou "normaux"), non-condensés. Ce déséquilibre est provoqué par l'injection (et l'extraction) du courant, donc des porteurs "normaux", aux contacts de courant de l'échantillon.

Le deuxième régime, linéaire en $q(x)$, s'explique par l'effet d'un piégeage collectif des boucles de dislocation. Si le déséquilibre $\eta(x)$ ne dépasse pas un déséquilibre seuil, par exemple à la suite d'un courant injecté trop faible ou du "phase slip" ayant réduit le déséquilibre jusqu'à la valeur seuil, les dislocations restent piégées. Dans ce cas, la poursuite de la conversion de courant est bloquée et, en conséquence, le déséquilibre est "gelé" à cette valeur seuil. Sous ces conditions, les courants des porteurs de charge normaux et des porteurs condensés sont fixés à des valeurs hors équilibre, ce qui entraîne un gradient de $\eta(x)$ fini, $\nabla\eta(x) \neq 0$, mais constant, donc un gradient de la déformation de l'ODC, ∇q , fini et constant et, finalement, une variation spatiale de la déformation $q(x)$ linéaire, $q \propto x$.

Afin de compléter l'image dessinée par les résultats obtenus dans ce travail et par le modèle développé, il est nécessaire de continuer l'étude des déformations d'ODC par un courant appliqué :

- d'une part, étudier la dépendance de la longueur caractéristique de la déformation $q(x)$ non-linéaire (exponentielle) en fonction du courant appliqué : nos résultats ne nous ont permis d'obtenir cette longueur caractéristique que pour seulement une valeur du courant ;
- d'autre part, étudier la relaxation d'ODC et de sa dépendance spatiale par application de courants pulsés de différentes fréquences et de différentes durées de pulses.

L'effet du piégeage collectif peut être étudié sur des échantillons NbSe_3 dopés afin d'introduire des quantités contrôlées de centres de piégeage.

Finalement, l'étude des déformations d'ODC par injection de courant peut être élargie au composé TaS_3 en phase monoclinique, isostructural de NbSe_3 . Contrairement à NbSe_3 dont l'état fondamental présente un caractère métallique, TaS_3 devient semiconducteur à basse température. Cette différence influence le nombre de porteurs de charge disponibles pour assurer l'écrantage des déformations d'ODC afin d'éviter des accumulations de charges électriques. Un écrantage réduit, attendu dans le cas d'un semiconducteur, devrait donc avoir une influence sur la déformation de l'ODC et mener à un profil $q(x)$ différent de celui obtenu dans NbSe_3 .

Appendice

Préparation et caractérisation des échantillons

Méthode

Des expériences d'un type tel qu'il est décrit dans le chapitre II nécessitent un très grand soin dans la sélection de l'échantillon afin d'assurer que l'échantillon est aussi parfait, pur et homogène, que possible.

La préparation commence par un choix préliminaire des échantillons sous microscope optique. Cette première étape permet de pré-sélectionner des cristaux de NbSe_3 de quelques millimètres de longueur (6 – 10 mm), qui ne montrent pas de défauts *déjà visibles à la surface* du matériau : joints de grains, bi- ou multi-cristaux parallèles, variations de largeur le long du cristallite choisi etc. Les "candidats" considérés comme prometteurs dans cette étape sont fixés sur des substrats et soumis à des tests ultérieurs en appliquant d'autres techniques : la conductivité électrique et la diffraction, afin d'étudier leur pureté, leur homogénéité et leur qualité cristalline.

La pureté de l'échantillon peut être déterminée en mesurant la conductivité électrique, le champ seuil de dépiégeage de l'onde de densité de charge etc. ce qui permet d'obtenir des informations globales sur le contenu en impuretés de l'échantillon.

L'étude de l'homogénéité demande des techniques de mesures électriques plus sophistiquées, comme la mesure des oscillations de courant ("narrow band noise"), ou des méthodes complémentaires, comme des techniques de diffusion des rayons x. Cette dernière permet l'accès direct au réseau cristallographique de l'échantillon et à ses défauts structuraux à condition de disposer d'une résolution poussée, d'une part dans l'espace réciproque, d'autre part dans l'espace réel. La résolution nécessaire s'obtient par une bonne monochromatisation, par exemple un monochromateur Si(111) ($\delta\lambda/\lambda \sim 10^{-4}$, λ est la longueur d'onde moyenne du faisceau), et par une bonne définition de la taille du faisceau à l'aide d'un système de fentes devant l'échantillon (largeur du faisceau $\approx 100 - 200 \mu\text{m}$ au niveau de l'échantillon).

La diffusion des rayons x permet d'observer les déformations mécaniques de l'échantillon, par exemple des courbures ou des torsions de l'échantillon ("sample bending" ou "twisting"), ou des joints de grains cristallographiques. Une courbure de l'échantillon se manifeste par une variation douce et continue de l'angle Θ le long de l'échantillon (Fig. (1)). Le rayon de courbure est lié à la de pente $\partial\Theta(x)/\partial x$, x étant la coordonnée le long de l'échantillon. Ce type de test a été effectué sur le diffractomètre à quatre-cercles au La-

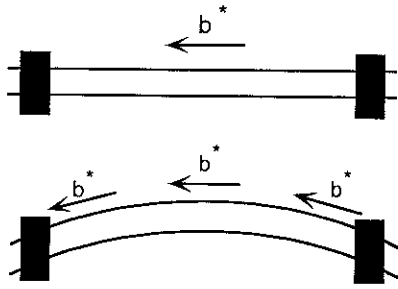


FIG. 1: Schéma d'un échantillon non-déformé (en haut) et courbe (en bas) entre les deux contacts électriques (rectangles noirs). Dans l'échantillon courbe, l'orientation de la direction b^* (parallèle aux vecteurs de diffusion de la raie de Bragg de référence (020) et du satellite $(0,1+Q,0)$) par rapport au faisceau incident dépend de la position x entre les contacts. Par conséquent, l'angle de l'échantillon Θ entre le faisceau et les raies de type $(0K0)$ montre une variation spatiale $\Theta(x)$ le long de l'échantillon.

boratoire de Cristallographie du CNRS (M.Brunel) utilisant un monochromateur Si(111) ainsi que des fentes de $100\text{ }\mu\text{m}$ de largeur entre le monochromateur et l'échantillon (produisant un faisceau de $\approx 130\text{ }\mu\text{m}$ sur l'échantillon).

Dans le composé NbSe_3 , les raies de Bragg les plus simples permettant d'étudier les déformations mécaniques par courbure de l'échantillon (voir Fig. (1)) sont les raies du type $(0K0)$, directement reliées aux variations locales de la direction b^* de l'échantillon. Ce type de raies est indépendant des torsions de l'échantillon autour de l'axe b^* , l'autre type principal de déformations mécaniques. Les torsions peuvent être étudiées sur des raies de Bragg du type $(H0L)$, ou plus généralement sur des raies de Bragg ayant une composante importante perpendiculaire à b^* .

Une technique de diffusion de rayons x supplémentaire peut être la topographie¹, permettant l'accès à toute la longueur de l'échantillon à la fois. L'information sur les déformations mécaniques et les défauts cristallographiques se traduit dans la forme des taches de Bragg observées. Un échantillon parfait, homogène et non-déformé, produit des taches de Bragg reflétant seulement la géométrie de l'échantillon; pour un échantillon typique de NbSe_3 (par exemple avec une section $\sim 15 \times 3\text{ }\mu\text{m}^2$ et une longueur de quelques millimètres), ce serait des lignes très fines de plusieurs millimètres de longueur. Ces lignes seraient toutes droites et parallèles les unes aux autres. Un échantillon non-parfait provoque des "lignes de Bragg" deviant plus ou moins de la forme idéale, permettant de déduire des informations sur les déformations mécaniques et des défauts de l'échantillon. Toutefois, l'interprétation détaillée et/ou quantitative des "lignes de Bragg" observées est très dif-

¹Quelques livres sur la méthode de la topographie :

B.K. Tanner, "X-ray diffraction topography". Pergamon Press (Oxford), 1976.

A. Authier, S.Lagomarsino et B.K. Tanner, "X-ray and neutron dynamical diffraction; Theory and applications", NATO ASI Series B : Physics, vol. 357. Plenum Press (New York), 1996

ficile, excédant largement le cadre d'un simple *test* et entrant dans une véritable *étude* de l'échantillon donné. Des essais utilisant cette technique de topographie à rayons x ont été effectués à l'ESRF sur l'instrument de diffusion Laue de la ligne D5/BM5 (BL 10) (J.Baruchel). Pendant ces tests, les échantillons ont été orientés avec leur axe $\mathbf{b}^*$ horizontal, perpendiculaire au faisceau incident.

Le substrat

Un paramètre très important, qui a des conséquences considérables sur la gamme de mesures possibles dans les expériences décrites au Chapitre II, est le choix du substrat sur lequel l'échantillon est fixé. La section typique, extrêmement fine des échantillons NbSe_3 ($\sim 25\mu\text{m}^2$) rend indispensable l'utilisation d'un substrat mécaniquement rigide avec une surface polie et très propre pour supporter l'échantillon. Les substrats utilisés ont été fabriqués à partir de plaques de saphir de deux types différents :

- 1) des substrats épais ($300\mu\text{m}$) avec un trou central d'un diamètre d'environ 4 mm en travers duquel l'échantillon est fixé ;
- 2) des substrats fins ($\leq 100\mu\text{m}$) sans trou.

Le premier type a l'avantage, d'une part, d'être moins fragile, dû à son épaisseur plus importante. D'autre part, le faisceau x passant par le trou n'est pas réduit en intensité, par exemple, par absorption ou par excitation d'une raie de Bragg du substrat.

Cependant, un échantillon fixé en travers d'un trou dans le substrat comporte aussi quelques désavantages, dont un, très important, est qu'à travers le trou l'échantillon n'est pas refroidi de façon homogène, mais seulement par la conductivité thermique le long de l'échantillon. Ceci implique la possibilité d'un gradient thermique peu contrôlable, si l'échantillon subit un échauffement dans le trou, par exemple un échauffement ohmique, dû à la résistivité électrique et le courant appliqué, ou un échauffement local dû à l'absorption des rayons x dans l'échantillon. Cette possibilité d'un gradient thermique par échauffement ohmique impose des contraintes sur la gamme de courants applicables. Dans le cas de courants continus, les valeurs I_{cc} des courants appliqués doivent rester très faibles : par exemple, pour l'échantillon "FM2" fixé sur un substrat avec trou, utilisé dans une des expériences effectuées à l'ESRF, la limite pour I_{cc} est donnée par $I_{cc}/I_T \approx 1$ ($I_T \approx 3.4\text{ mA}$), déduite à partir des effets de l'échauffement ohmique observé en appliquant un courant pulsé $I_{cp} \approx 17\text{ mA}$ d'une fréquence de 1 kHz avec une durée de pulses de $100\mu\text{s}$. Dans ce cas, le courant pulsé appliqué correspond à un courant continu $I_{cc} \approx 4\text{ mA}$ (vol-

tage pulsé appliqué $U_{cp} = 350$ mV, résistance ohmique de l'échantillon $R \approx 23.5 \Omega$). Donc, dans cet échantillon, un échauffement ohmique a été observé en appliquant un courant correspondant à $I_{cc}/I_T \approx 1.4$. Une limitation aussi importante ne permet pas l'étude de la déformation complète de l'ODC sous l'influence d'un courant continu. Les résultats obtenus au chapitre II mettent en évidence le fait que l'application de courants pulsés permet seulement d'observer des déformations résiduelles de l'ODC une relaxation ayant eu lieu pendant l'intervalle de temps entre les pulses de courant. Par conséquent, un substrat avec trou impose des contraintes considérables sur la gamme de mesures accessibles.

Un deuxième désavantage est que l'échantillon peut être déformé mécaniquement (courbures, torsions, etc.) ou pourrait même se déformer pendant les phases de refroidissement ou de réchauffement ou les applications de courant, car, évidemment, la partie de l'échantillon en travers du trou n'est pas soutenue mécaniquement.

De telles déformations mécaniques ont été observées à température ambiante pendant les tests préparatoires à l'aide des deux techniques de diffusion de rayons x décrites ci-dessus.

Ces raisons nous ont conduit à effectuer l'essentiel des mesures décrites au Chapitre II en utilisant des substrats sans trou. L'épaisseur d'un tel substrat doit être suffisante pour garantir une rigidité mécanique et robustesse permettant les manipulations nécessaires à la préparation et à la conduite de l'expérience, mais aussi suffisamment fine pour permettre une transmission des rayons x satisfaisante dans la gamme des longueurs d'onde de rayons x accessible dans l'expérience. Les substrats sans trou utilisés pour ce travail ont une épaisseur de $100 \mu\text{m}$ permettant une transmission de 50% pour une longueur d'onde de rayons x de $\lambda = 1.127 \text{ \AA}$.

La conductivité thermique excellente et le fait, que l'attraction électrostatique entre NbSe_3 et le saphir garantit un bon contact thermique entre l'échantillon et le substrat permet un refroidissement efficace et homogène de l'échantillon sur toute sa longueur, évitant ainsi des gradients thermiques le long de l'échantillon.

Un échantillon fixé sur un substrat sans trou peut supporter des courants continus jusqu'à plusieurs fois le courant seuil I_T sans signe d'échauffement ohmique. Un tel signe est par exemple le changement de la résistivité différentielle dU/dI de l'échantillon avec la température, et dû à l'échauffement avec le courant, une mesure effectuée avant l'expérience au synchrotron.

Néanmoins, un substrat sans trou peut créer des difficultés supplémentaires pendant la préparation de l'expérience, notamment pendant la phase d'alignement.

Une difficulté que nous avons rencontrée provient du fait que le substrat en *saphir*

monocristallin donne lieu à des raies de Bragg très intenses qui peuvent être confondues avec celles de l'échantillon. L'intensité très importante des raies de Bragg du substrat est dû à l'épaisseur beaucoup plus importante du substrat ($100\text{ }\mu\text{m}$) par rapport à celle de l'échantillon (quelques microns). En particulier, la raie de Bragg de référence (020) de NbSe_3 est extrêmement proche en angle de diffusion de la raie (024) (en maille trigonale) du saphir². La possibilité de confondre les deux raies de Bragg est augmentée par le fait que pendant la phase d'alignement de l'échantillon le détecteur est largement ouvert, c'est-à-dire l'angle de diffusion est mal défini. En effet, pour un faisceau x aussi bien défini en longueur d'onde et en direction que celui disponible sur l'instrument ID 10 (ESRF), la probabilité que les deux raies de Bragg, la (020) de NbSe_3 et la (024) du saphir, soient éclairées simultanément avait été considérée comme négligeable. Nous n'avons donc pas cherché à optimiser l'orientation du substrat par rapport à l'échantillon.

Résultats

Dans ce qui suit nous présentons quelques résultats de tests effectués :

La Fig. (2) montre la variation de l'angle de l'échantillon Θ de la raie de Bragg (020) le long de l'échantillon "M2c" (coordonnée r), échantillon fixé sur un substrat en saphir avec trou. Les contours d'intensité indiquent des rayons de courbure finis sur toute la longueur de l'échantillon, la courbure étant la plus forte près des bords du trou et diminuant vers le centre de l'échantillon (donc le centre du trou). L'épaisseur du substrat ($300\text{ }\mu\text{m}$) est trop importante pour permettre de suivre l'angle Θ au-delà des bords du trou pour la longueur d'onde de rayons x disponible sur le diffractomètre à quatre cercles utilisé ($\text{CuK}_{\alpha 1}$, $\lambda = 1.54056\text{ }\text{\AA}$).

L'échantillon "FM2", montré dans la Fig. (3), est également fixé sur un substrat épais avec trou. Différent de l'échantillon "M2c", "FM2" ne présente que des variations très faibles de l'angle $\Theta(r)$ de la raie de Bragg (020), donc très peu de courbure, dans une longue partie centrale de l'échantillon. Toutefois, près des bords du trou, les courbures deviennent considérables, mais restent toujours plus faibles que dans l'échantillon "M2c". A cause de son homogénéité dans sa partie centrale, l'échantillon "FM2" a été étudié dans une des expériences effectuées à l'ESRF pour mesurer les déformations de l'ODC avec des

²Saphir : Al_2O_3 , groupe d'espace $R\bar{3}c$; maille trigonale : $a = 5.128\text{ }\text{\AA}$, $\alpha = 55.333^\circ$; maille hexagonale : $a = 4.7592\text{ }\text{\AA}$, $c = 12.992\text{ }\text{\AA}$

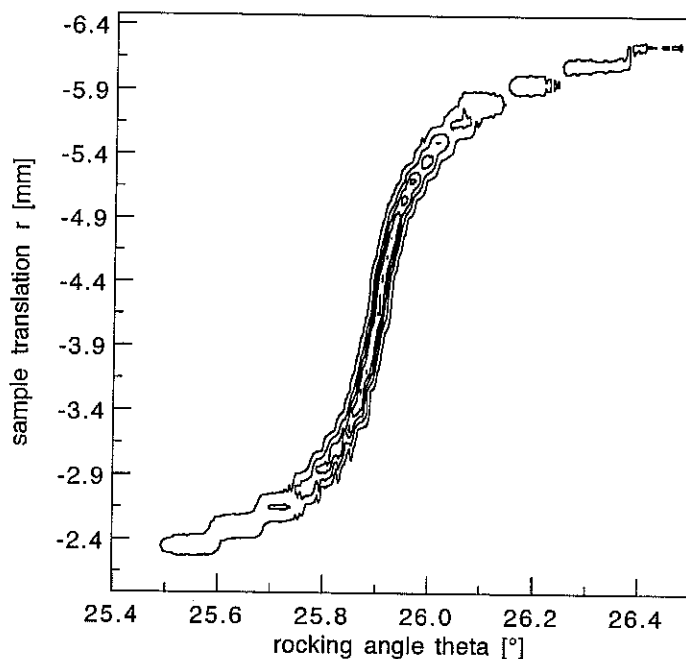


FIG. 2: L'angle de l'échantillon (rocking angle) Θ de la raie de Bragg (020) le long de l'échantillon "M2c" préparé sur un substrat avec trou. L'épaisseur du substrat est $300\text{ }\mu\text{m}$, trop épaisse pour suivre la (020) au-delà du trou. Longueur d'onde de rayons x : $\text{CuK}_{\alpha 1}$, $\lambda = 1.54056\text{ }\text{\AA}$. Voir texte.

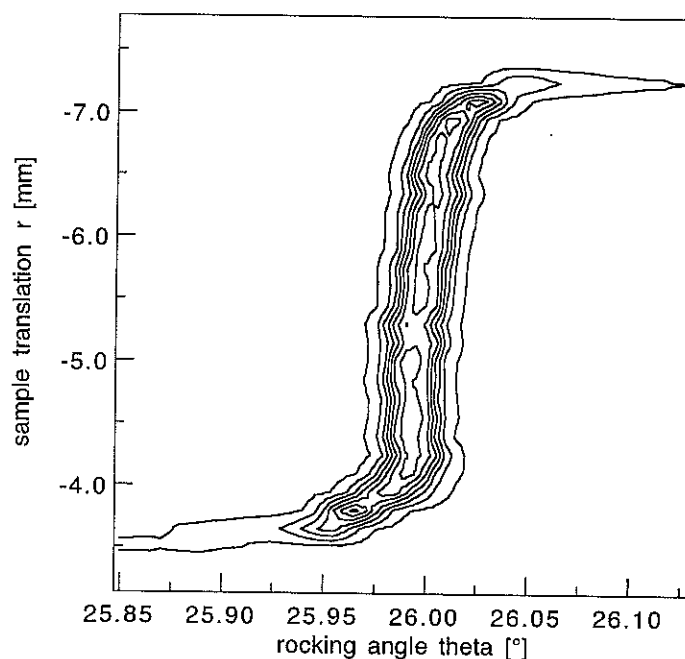


FIG. 3: L'angle de l'échantillon (rocking angle) Θ de la raie de Bragg (020) le long de l'échantillon "FM2" préparé sur un substrat avec trou. Cet échantillon a été utilisé dans une expérience à l'ESRF pour mesurer la déformation de l'ODC avec des champ électriques appliqués pulsés. L'épaisseur du substrat est $300\text{ }\mu\text{m}$, trop épaisse pour suivre la (020) au-delà du trou. ($\text{CuK}_{\alpha 1}$, $\lambda = 1.54056\text{ }\text{\AA}$). Voir texte.

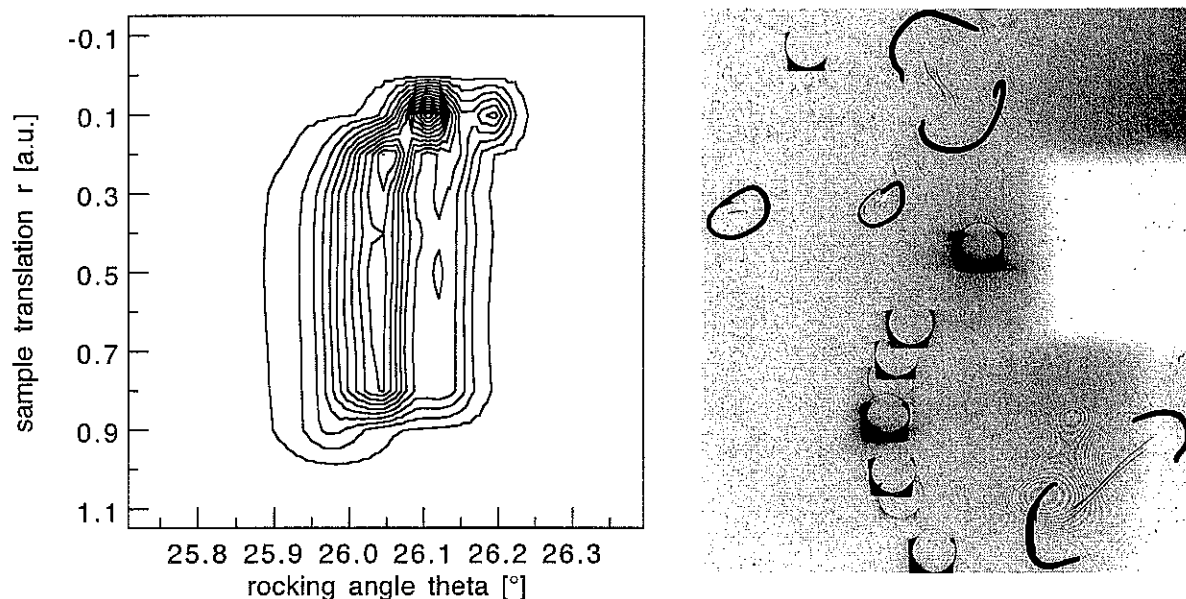


FIG. 4: A gauche : l'angle de l'échantillon (rocking angle) Θ de la raie de Bragg (020) le long de l'échantillon "M1" (coordonnée r en unité arbitraire, longueur de l'échantillon 3.7 mm) préparé sur un substrat avec trou. Les contours d'intensité montrent clairement deux cristaux parfaitement parallèles dans cet échantillon. ($\text{CuK}\alpha_1$, $\lambda=1.54056 \text{ \AA}$).

A droite : Extrait d'un cliché (négatif) de topographie x de l'échantillon "M1" agrandi d'un facteur 1.5. Sur le cliché, l'axe $\mathbf{b}^*$ est horizontal. $\mathbf{b}^*$ est perpendiculaire au faisceau x . La partie blanche à droite correspond à l'ombre venant du puits de faisceau ("beam stop"). Les lignes très fines encadrées de marques noires représentent des raies de Bragg de l'échantillon. Le fait que l'échantillon contient deux cristaux parallèles provoque des "lignes de Bragg" doublées. Les taches en forme des carrés noirs avec un trou clair viennent du substrat : les parties noires de les taches représentent des taches de Bragg du saphir, les "trous clairs" montrent le trou dans le substrat.

champs électriques pulsés. Néanmoins, les courbures fortes près des bords du trou, c'est-à-dire près des contacts électriques préparés sur le substrat au bord du trou, indiquent une (pré-)déformation considérable du cristal dans les régions voisines des contacts, qui sont les régions les plus importantes de l'échantillon. Ces pré-déformations peuvent avoir une influence sur le comportement et la distribution spatiale du "phase slip", donc sur les résultats de l'expérience. En effet on peut craindre que les déformations "topographiques" du cristal influencent les déformations de l'ODC provoquées par le champ électrique appliqué.

La Fig. (4) montre des tests effectués sur l'échantillon "M1", un échantillon encore fixé sur un substrat avec trou. Dans sa partie gauche la figure montre les contours d'intensité de $\Theta(r)$ de la raie de Bragg (020) le long de l'échantillon. A part la zone autour de $r \approx 0.1$,

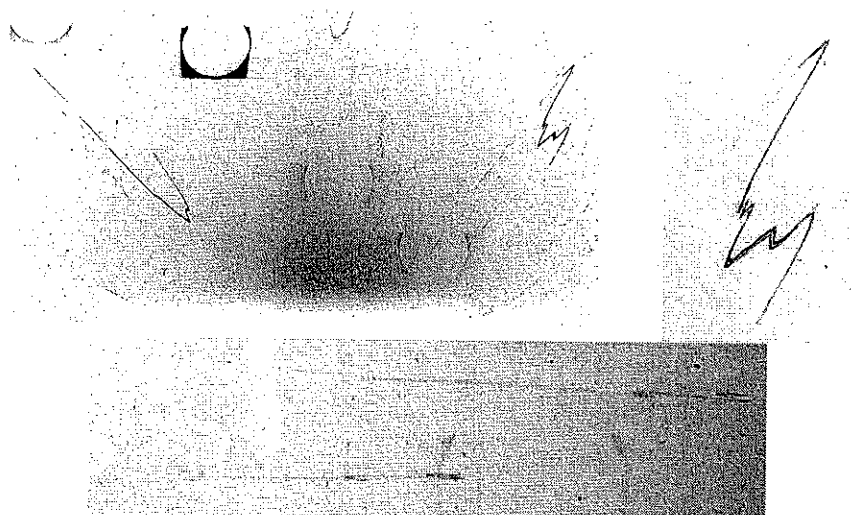


FIG. 5: Extraits d'un cliché négatif de topographie aux rayons x de l'échantillon "S2". Sur le cliché, l'axe b^* est horizontal. b^* est perpendiculaire au faisceau x . A gauche : Extrait agrandi d'un facteur 1.5. La partie blanche en bas de l'extrait vient de l'ombrage du puits de faisceau. Les lignes très fines à gauche et à droite sur l'extrait montrent des raies de Bragg de l'échantillon. Les taches en forme de carrés noirs avec un trou clair viennent du substrat : les parties noires de ces taches représentent les taches de Bragg de saphir, les "trous clairs" montrent le trou dans le substrat.

A droite : L'extrait, agrandi d'un facteur 4, montre la "ligne de Bragg" à droite sur l'extrait précédent. L'agrandissement met en évidence que la "ligne de Bragg" est en fait une "double-ligne" venant de deux cristaux parallèles dans l'échantillon.

En bas : Coupe agrandie d'un facteur 4, montrant des "lignes de Bragg" proches des raies de Bragg du type $(0K0)$. Ces lignes sont très étirées et en partie "pliées" en forme de Z, indiquant une courbure de l'échantillon considérable mais inhomogène.

l'échantillon ne présente pas de courbure à travers le trou dans le substrat. Par contre, les contours d'intensité indiquent clairement que "M1" est un "bi-cristal" composé de deux cristaux parallèles (et parallèles à la direction cristallographique b^* de $NbSe_3$) sur toute sa longueur. La partie droite de la Fig. (4) montre un extrait d'une photo de topographie de l'échantillon "M1" (et de son substrat). L'état "bi-cristallin" de l'échantillon se traduit dans des "lignes de Bragg" doublées, car les deux cristaux sont légèrement décalés en orientation l'un par rapport à l'autre, perpendiculairement à la direction b^* . Le fait que des "lignes de Bragg" au-dessus et au-dessous du faisceau direct (bloqué par le puits de faisceau ("beam stop"), produisant l'ombre blanche sur le cliché) montre que l'échantillon est aussi tordu autour de l'axe b^* . Cette torsion n'est pas observable dans des raies de Bragg parallèles à b^* , comme la raie (020) (étudiée sur le diffractomètre à quatre cercles).

La Fig. (5) présente des extraits d'un cliché de topographie de l'échantillon "S2", fixé sur un substrat avec trou. Les "lignes de Bragg" de l'échantillon indiquent des (pré-) déformations mécaniques compliquées : une superposition de courbures et de torsions du cristal. La "ligne de Bragg" double présentée dans la figure en haut à droite révèle, que l'échantillon est en fait encore un "bi-cristal" de deux cristaux parallèles. Les "lignes de Bragg" proches du type (0K0) (figure en bas) très longues indiquent une courbure considérable et inhomogène (voir les accidents sur les lignes en forme de Z) de l'échantillon. A partir de ces lignes, l'échantillon pourrait être imaginé comme un cristal "ondulant" en travers du trou. Les deux figures en haut indiquent en plus des effets de torsion de l'échantillon.

La Fig. (6) montre les contours d'intensité $I(\Theta, r)$ de la raie de Bragg (020) de l'échantillon "SLF2" fixé sur un substrat avec trou. L'échantillon semble séparé en deux moitiés, l'une assez peu courbée ($-3.7 < r < -1.9$), l'autre moitié fortement courbée avec un changement de courbure abrupt à peu près au centre de l'échantillon. Ce changement fort de $\Theta(r)$ peut être attribué à une sorte de "pli", résultat probable des manipulations pendant la préparation de l'échantillon. En plus, l'intensité maximale de la raie (020) baisse fortement en passant de la moitié peu courbée à la moitié très déformée, indiqué par le nombre et la densité des lignes des contours d'iso-intensité. Cette baisse d'intensité peut être résultat d'une courbure hors du plan de diffusion de cette partie de l'échantillon.

L'échantillon "MZ1", dont le test sur le diffractomètre est montré dans la Fig. (7), est un des échantillons fixés sur un *substrat sans trou*. Différent des autres échantillons montés sur substrat avec trou, le profil $\Theta(r)$ de la raie de Bragg (020) varie très faiblement et linéairement sur toute la longueur de l'échantillon, indiquant une courbure très faible. Au centre de l'échantillon, l'intensité de la raie (020) révèle une baisse locale forte, indiquant un défaut comme, par exemple, un joint de grains.

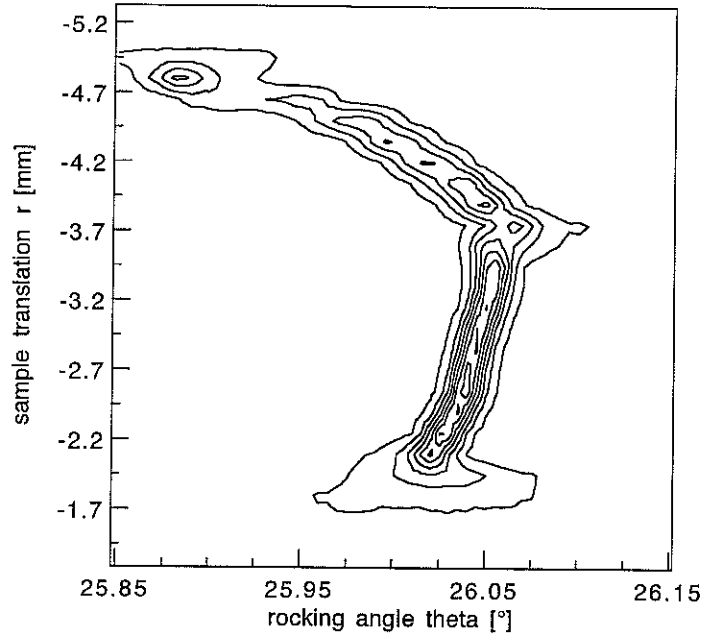


FIG. 6: L'angle de l'échantillon (rocking angle) Θ de la raie de Bragg (020) le long de l'échantillon "SLF2" préparé sur un substrat avec trou. ($\text{CuK}_{\alpha 1}$, $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$). Voir texte.

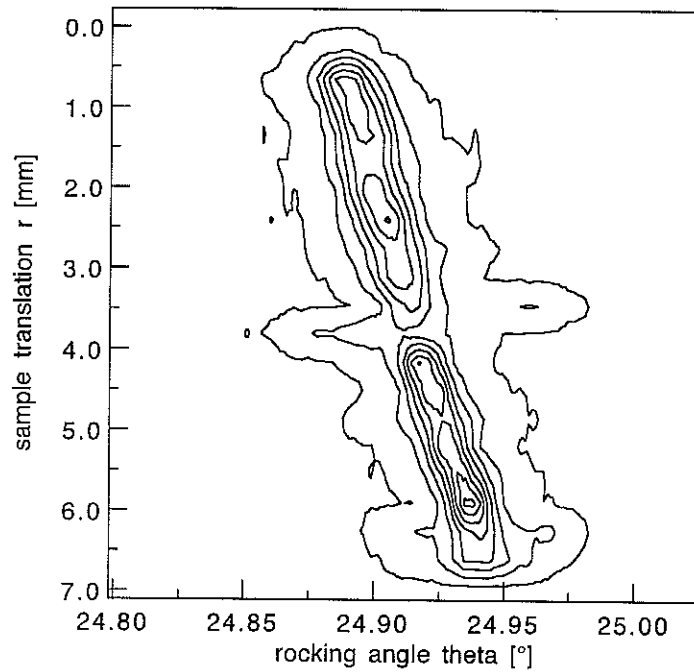


FIG. 7: L'angle de l'échantillon (rocking angle) Θ de la raie de Bragg (020) le long de l'échantillon "MZ1" préparé sur un substrat sans trou. Le profil $\Theta(r)$ indique une courbure très faible et constante le long de toute la longueur de l'échantillon. ($\text{CuK}_{\alpha 1}$, $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$). Voir texte.

Ce travail traite trois sujets d'études structurales et dynamiques des systèmes à onde de densité de charge :

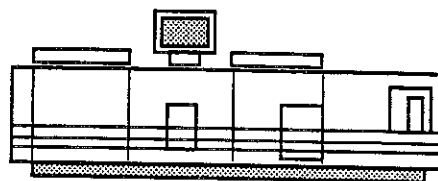
Premièrement, l'origine du comportement non-Debye de la chaleur spécifique des composés $K_{0.3}MoO_3$ et KCP est étudiée. Dans ces deux composés, ce comportement anormal est observé aux températures voisines de 10 K. La combinaison de la densité d'états de phonons, obtenue expérimentalement, avec des calculs simples, à base de courbes de dispersion de phonons, permet d'établir le lien entre les branches acoustiques et optiques de basse énergie de ces composés et l'anomalie de leur chaleur spécifique.

Dans une deuxième partie, l'influence d'un faible dopage isoélectronique (Nb) sur le vecteur de modulation de l'onde de densité de charge (ODC) du composé $(TaSe_4)_2I$ est étudiée. Contrairement aux systèmes à ODC prototypes comme $K_{0.3}MoO_3$, $NbSe_3$ ou KCP, $(Ta_{1-x}Nb_xSe_4)_2I$ révèle un changement de la position des satellites : à partir d'un dopage avec $x \approx 0.01$ les satellites s'approchent des raies de Bragg. Un modèle développé récemment pour la transition de phase de $(TaSe_4)_2I$ offre un mécanisme expliquant l'effet du dopage en termes d'un réseau perturbé par des défauts. Cependant, le caractère "seuil" de l'effet du dopage sur la variation de la position des satellites reste inexpliqué.

Troisièmement, la déformation de l'ODC dépiégée par un champ électrique est étudiée dans le composé $NbSe_3$. Cette déformation se manifeste par un changement $q(x)$ du vecteur d'onde de l'ODC le long de l'échantillon. En appliquant un champ électrique continu, la déformation est maximale au contact, suivie par un régime de décroissance exponentielle de $q(x)$ près du contact. Un deuxième régime est observé dans la partie centrale de l'échantillon présentant une variation linéaire de $q(x)$. En appliquant électrique un champ pulsé, la déformation de l'ODC révèle dans le régime exponentiel une relaxation avec une forte dépendance spatiale, pendant que dans le régime linéaire $q(x)$ ne présente pas de dépendance temporelle. Nos résultats ont permis de développer un modèle théorique, reliant la déformation de l'ODC au déséquilibre local des porteurs de charge provoqué par l'injection/l'extraction du courant électrique. Ce déséquilibre est réduit par le "phase slip", menant, dans un cas simple, à une dépendance spatiale exponentielle de $q(x)$. Le régime linéaire de la déformation est interprété comme la conséquence d'un piégeage collectif du "phase slip" quand le déséquilibre a diminué au-dessous d'une valeur seuil.



Grenoble, mars 1998



Imprimé sur "Xerox 5090",
au Service Reprographie du CNRS de Grenoble.

