Saint-Lager
Marie-Claire

THÈSE

présentée à

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

pour obtenir le grade

DOCTEUR DE 3ème CYCLE

par

Manuel Daniel NÚÑEZ REGUEIRO

SUJET

Etude résistive des transitions de phase des trichalcogénures des métaux de transition $NbSe_3$, $TaSe_3$, NbS_3 et TaS_3

Soutenue le 14 septembre 1979 devant la commission d'Examen

Président

M. RENARD

Examinateurs

S. BARIŠIĆ

F. DE LA CRUZ

P. HAEN

P. MONCEAU

R E M E R C I E M E N T S

Ce travail a été effectué au Centre de Recherches sur les Très Basses Températures du C.N.R.S. à Grenoble. Je remercie Monsieur le Professeur A. LACAZE de m'y avoir accueilli ainsi que Monsieur R. TOURNIER, Directeur du laboratoire.

Il m'est très agréable de remercier Monsieur le Professeur RENARD pour l'honneur qu'il m'a fait de présider le jury de cette thèse et pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail.

Monsieur le Professeur S. BARIŠIĆ s'est déplacé de l'Institut de Physique de l'Université de Zagreb pour faire partie de mon jury. Je lui en suis très reconnaissant.

Monsieur P. MONCEAU m'a proposé cette étude. Je suis heureux de pouvoir le remercier ici pour la constance avec laquelle il m'a suivi et l'enthousiasme qu'il m'a transmis. Son dynamisme et ses conseils m'ont été indispensables.

Monsieur P. HAEN m'a guidé au cours des expériences que j'ai réalisées. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude pour son aide toujours amicale.

J'ai le plaisir de remercier Monsieur le Professeur F. de la CRUZ pour m'avoir initié à la recherche et pour l'honneur qu'il m'a fait d'être membre de mon jury.

J'ai pu disposer de tous les échantillons souhaitables grâce à la courtoisie de Monsieur le Professeur J. ROUXEL et de Monsieur A. MEERSCHAUT du Laboratoire de Chimie Minérale de l'Université de Nantes.

Je voudrais remercier également Monsieur J. MIGNOT, Mademoiselle F. LAPIERRE et Monsieur P. HAEN pour les mesures réalisées avec le réfrigérateur à dilution, Monsieur H. GODFRIN pour les expériences avec un magnétomètre à SQUID et tous les membres du laboratoire qui m'ont aidé d'une façon ou d'une autre à mener à bien ce travail.

J'ai apprécié la gentillesse et l'efficacité de Mademoiselle MAHIEUX qui a su transformer mon manuscrit en un mémoire présentable.

P L A N

	Pages
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I : REVUE GENERALE	5
I - Caractéristiques des systèmes unidimensionnelles	7
II - Propriétés de quelques composés 1-D	
A) $K_2[Pt(CN)_4Br_{0,3} \cdot 3H_2O]$	13
B) TTF - TCNQ	13
C) $NbSe_3$	15
CHAPITRE II : STRUCTURE DES TRICHALCOGENURES DES METAUX DE TRANSITION DU GROUPE YB	23
I - Structure de $NbSe_3$	25
II - Structure de $TaSe_3$	29
III - Structure de NbS_3	29
IV - Structure de TaS_3	31
Analyse cristallo-chimique des structures	32
CHAPITRE III : NbS_3 et TaS_3	35
I Mesures effectuées sur NbS_3	37
II - TaS_3	
A) Propriétés	37
B) Mesure de la résistivité de TaS_3	39
C) Effets non-linéaires	45

CHAPITRE IV - $TaSe_3$ 49

I - Propriétés de $TaSe_3$ 51
II - Résistivité de $TaSe_3$
A) Mesures en dessous de 4,2 K 51
B) Mesures entre 4,2 K et 600 K 54

CHAPITRE V - $NbSe_3$ 61

I - Détermination des températures T_1 et T_2 d'apparition des ondes de densité de charge dans la résistivité 63
II - Mesures en dessous de 4,2 K
A) Résistivité 65
B) Mesures d'aimantation 71
C) Mesures de la transition à 2,2 sous champ magnétique 75
III - Effet de la pression sur les transitions de $NbSe_3$ 79
A) Transition d'onde de densité de charge T_2 79
B) Transition supraconductrice 79
IV - A) Effet des impuretés sur les transitions de $NbSe_3$ 85
B) Etude des échantillons frités 86
C) Effet de taille dans des frités semi-métalliques 91

CONCLUSIONS 95

REFERENCES 97

APPENDICE

Appareils expérimentaux : 101
I - Mesures de résistivité entre 1 K et 300 K 103
II - Mesures sous pression 105
III - Mesures à hautes températures 107
IV - Appareil de mesure de l'aimantation avec un SQUID
A) Description de l'appareil 109
B) Caractérisation de l'échantillon 111
C) Calcul de la sensibilité du SQUID 111
D) Etalonnage et sensibilité de l'appareil 113
V - Dispositif de mesures de résistivité en courant pulsé 113
Références appendice 115

I N T R O D U C T I O N

En 1973, des mesures faites à l'Université de Pennsylvania [1] montraient un pic de la conductivité (deux fois celle du cuivre à l'ambiante) à 60 K dans TTF - TCNQ, le premier des composés organiques métalliques à structure unidimensionnelle. Ce comportement a été attribué à des fluctuations vers un état supraconducteur, qui ne pouvait jamais être totalement atteint à cause d'une transition métal-isolant du type Peierls. Bardeen [2] a rappelé que Fröhlich [3] en 1954 avait prédit un type différent de supraconductivité dans des systèmes uni-dimensionels par le déplacement d'une onde de densité de charge. La possibilité de trouver un composé supraconducteur à haute température critique a donc conduit beaucoup de laboratoires à entreprendre l'étude systématique de cette sorte de composés, peu nombreux à ce moment-là. En fait, il a été prouvé que l'origine de l'amplitude du pic de conductivité de TTF - TCNQ était due à un problème de contacts électriques dans ces échantillons très anisotropes (Schafer et al. [4]). Cependant, l'intérêt porté à ce sujet n'a pas diminué. Des études cristallographiques, aux rayons X diffus, aux neutrons, etc..., dans les composés KCP, TTF - TCNQ, et ceux de la même famille ont montré l'existence d'ondes de densité de charge, avec les distorsions correspondantes de réseau, qui ont servi de support aux expérimentateurs et théoriciens pour comprendre les propriétés des systèmes à dimensionalité réduite [5,6,7].

D'autre part, des ondes de densité de charge ont aussi été observés dans les dichalcogénures de métaux de transition. Ces composés, dont $TaSe_2$ est l'exemple typique, ont une structure lamellaire, c'est-à-dire, quasi-bimensionnelle (Wilson et al. [8]).

A la suite de la synthèse de $NbSe_3$, composé quasi-unidimensionel, par Meerschaut et Rouxel [9], on a dans ce laboratoire commencé l'étude de ce composé et de sa famille, les trichalcogénures des métaux de transition VB. $NbSe_3$ présente des propriétés très intéressantes : des anomalies dans la courbe de résistivité à 145 K et 59 K, qui ont été attribuées à des ondes de densité de charge qui apparaissent dans le composé à ces températures. De plus, ces anomalies peuvent être supprimées

par des courants électriques forts, ce qui permet de penser que les ondes de densité de charge sont mobiles sous l'effet du champ électrique, c'est-à-dire qu'une contribution à la conductivité due au déplacement des ondes de densité de charge (mode de Fröhlich) serait possible dans ce composé.

Par contre, son composé jumeau $TaSe_3$ a un comportement métallique à toutes températures, et même devient supraconducteur à $\sim$ 2 K, et $TaSe_3$ présente une transition métal-isolant de Peierls à $\sim$ 210 K.

La voie était ouverte pour approfondir les études de transport des composés de cette nouvelle famille, notamment les propriétés à basses températures (< 4,2 K), où la difficulté de faire de bons contacts avait empêché de déterminer clairement le comportement de ces composés.

Nous avons aussi mesuré la résistivité de $NbSe_3$ jusqu'à basses températures, où deux transitions (2,2 K et 0,5 K) vers un état supraconducteur ont été mises en évidence. Le comportement de ces transitions a été étudié en fonction du courant appliqué et du champ magnétique ; nous avons mesuré l'aimantation au SQUID entre 1,5 K et 4,2 K en vue d'observer un éventuel effet Meissner, que, avec la sensibilité utilisée (0,05 % du volume total de l'échantillon à 0,1 Gauss),n'a pas été mis en évidence. Nous avons aussi mesuré le comportement des transitions supraconductrices sous pression.

Le rôle des impuretés est très critique pour la formation des ondes de densité de charge. Nous avons entrepris l'étude résistive de $NbSe_3$ dopé au Ta (impureté isoélectronique au Nb) et au Ti et Zr. Pour des concentrations de Ti de 5 000 ppm, la résistivité n'est pas métallique à basses températures. Interprétant le rôle du Ti comme brisant les chaînes de la structure de $NbSe_3$, nous avons étudié plus proprement le rôle de la longueur des chaînes dans les propriétés de transport. Pour ce faire nous avons fritté de la poudre de $NbSe_3$ de différents diamètres et nous avons observé un effet similaire à celui dans les échantillons dopés.

Nous avons mesuré la résistivité de $TaSe_3$ jusqu'à 600 K afin d'observer une éventuelle transition à haute température. $TaSe_3$ a un comportement métallique monotone dans toute la gamme de température étudiée et devient supraconducteur à T $\sim$ 1,5 K. Un effet non-linéaire du courant sur la résistivité en dessous de 1,5 K (semblable à celui observé sur $NbSe_3$) a été également étudié.

Nous avons enfin effectué des mesures de résistivité sur NbS_3 et TaS_3, et nous avons trouvé que le premier composé est semiconducteur jusqu'à 600 K, tandis que l'autre présente deux transitions, l'une métal-isolant à 210 K, et une autre dans la phase semiconductrice à 160 K, qui ont conduit à la détermination de deux phases dans ce composé. Nous avons étudié aussi les effets non-linéaires du courant en dessous de 160 K, qui peuvent être attribués à des excitations élémentaires de l'onde de densité de charge.

Dans le chapitre I nous analysons les propriétés générales des systèmes à basse dimensionalité, ainsi que quelques propriétés des composés les plus connus, KCP et TTF - TCNQ. Suit un rappel des propriétés des trichalcogénures des métaux de transition VB, avec tous les travaux effectués jusqu'à présent.

Le chapitre II explique les caractéristiques de la structure des tricalcogénures des métaux de transition.

Nous décrivons ensuite les nouvelles mesures réalisées sur ces composés. Le chapitre III est consacré aux plus isolants de la famille, NbS_3 et TaS_3. Les mesures sur $TaSe_3$ sont décrites dans le chapitre IV. Et dans le chapitre V les mesures faites sur $NbSe_3$.

Enfin, dans l'Appendice nous décrivons les appareils utilisés pour les mesures.

SOMMAIRE DES PROPRIETES DES COMPOSES ETUDIES

NbS_3	Semiconducteur de Peierls ($\Delta \simeq 0,44$ eV) jusqu'à 600 K distorsion $\lambda = 2a$
TaS_3	Phase Orthorhombique : Semiconducteur ($\Delta \simeq 0,15$ eV) avec distorsion $\lambda = 4a$ Transition de Peierls à 210 K. Métallique au-dessus de 270 K. Phase Monoclinique : Semiconducteur avec deux transitions à 160 K et 210 K. Métallique au-dessus de 270 K.
$TaSe_3$	Métallique entre $\sim$ 2 K et 600 K. Pas de transition structurale mais comportement analogue aux A-15. Transition supraconductrice du type filamentaire à 1,5 K ($j_c = j_{c_o} e^{-AT}$; pas d'effet Meissner).
$NbSe_3$	Deux transitions d'onde de densité de charge à $T_1 = 145$ K et $T_2 = 5$ K. Métallique au-dessus. Effet non linéaire du courant sur les amplitudes de ces transitions. Mode de Fröhlich ? Transitions supraconductrices à 2,2 K et 0,5 K du type filamentaire ($j_c = j_{c_o} e^{-AT}$; pas d'effet Meissner). Effet de la pression : détruit ondes de densité de charge ($T_2 \to 0$; p > 6kbar) et créé supraconductivité massif ($T_c \sim 3,6$K ; p > 6kbar)

C H A P I T R E I

REVUE GENERALE

18 N 65

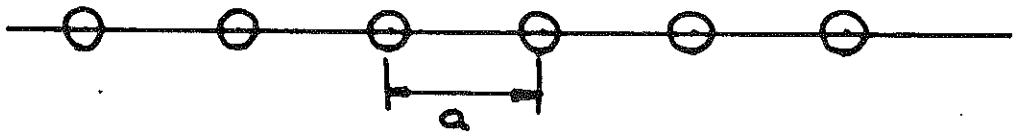


Figure 1a

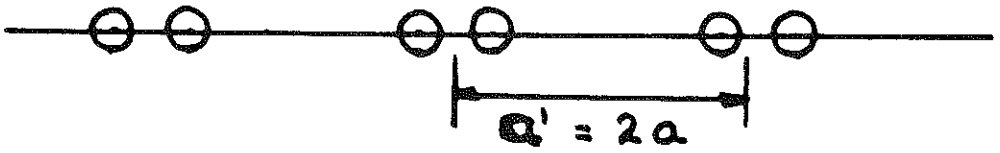


Figure 1c

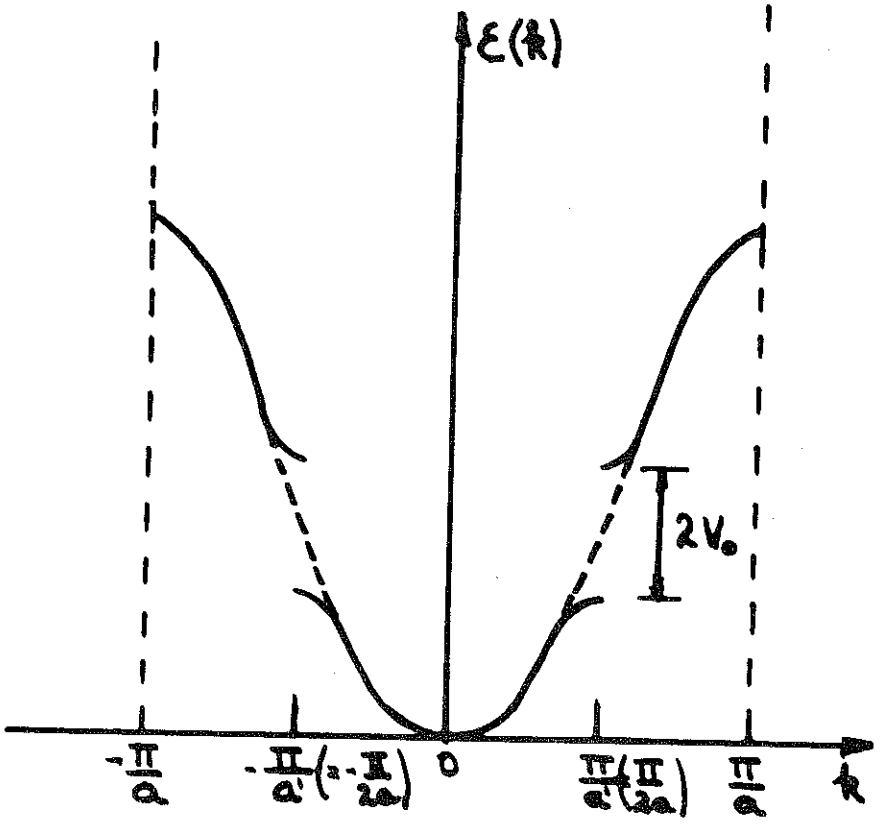


Figure 1b

I - CARACTERISTIQUES DES SYSTEMES UNIDIMENSIONELLES

Ces dernières années, on a porté un intérêt considérable aux propriétés des systèmes à basse dimensionalité[5,6,7]. Evidemment, les cristaux avec lesquels on travaille sont toujours tridimensionels, mais dans certains cas, les électrons sont obligés de se mouvoir préférentiellement dans une ou deux directions, et c'est dans ce sens là que les systèmes sont décrits comme ayant une dimensionalité réduite. Cependant, cette dimensionalité réduite a des conséquences inhabituelles sur les propriétés de ces composés.

Considérons, pour commencer, le cas d'un métal strictement unidimensionel avec N atomes sur une ligne séparée par une distance a l'un de l'autre (fig. 1a). Ce métal a une courbe de dispersion d'énergie $\varepsilon = f(k)$ que nous voyons sur la figure 1b. Si nous avons 1 électron par atome, la bande sera remplie jusqu'à $\pm k_F = \pm \frac{2\pi}{2a}$. Peierls[10] a montré que ce système est instable face à un rapprochement des atomes deux à deux (figure 1c) ; c'est-à-dire, qu'il y a formation d'un nouveau réseau avec $a' = 2a$, ce qui correspond à une distorsion de la forme $V_o \cos 2k_F x$. Dans la nouvelle structure les ions ont davantage d'énergie élastique, mais les électrons en ont moins, à cause du gap $2V_o$ ouvert à $\pm \frac{\pi}{2a}$. Si la différence entre ces deux énergies est négative, la nouvelle structure sera stable, la déformation permanente, et le nouvel état sera isolant.

Prenons, maintenant, un gap d'électrons libres sans interactions sur un "jellium". A T = 0 si nous mettons dans le système un potentiel périodique $v = v_o \cos \vec{q}\,\vec{r}$, nous aurons une redistribution spatiale des électrons définie par $\Delta\rho_{\vec{q}} = \chi_{\vec{q}}\, v_{\vec{q}}$ où $\Delta\rho_{\vec{q}}$ est la transformée de Fourier de la nouvelle distribution de charge, v_q est la transformée de Fourier correspondant au potentiel, et $\chi_{\vec{q}}$ est la fonction de réponse linéaire de densité de charge qui est définie par[11] :

$$\chi_{\vec{q}} = \sum_{\vec{k}} \frac{f_{\vec{k}} - f_{\vec{k}+\vec{q}}}{\varepsilon_{\vec{k}} - \varepsilon_{\vec{k}+\vec{q}}}$$

où $f_{\vec{k}}(f_{\vec{k}+\vec{q}})$ est l'occupation quantique de l'état $|\vec{k}>$ ($|\vec{k}+\vec{q}>$). Cette fonction va définir la

→ 18 Nov.

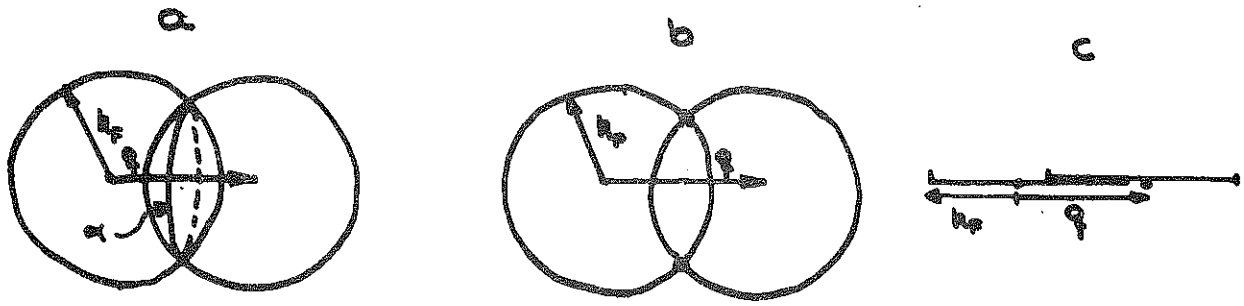


Figure 2

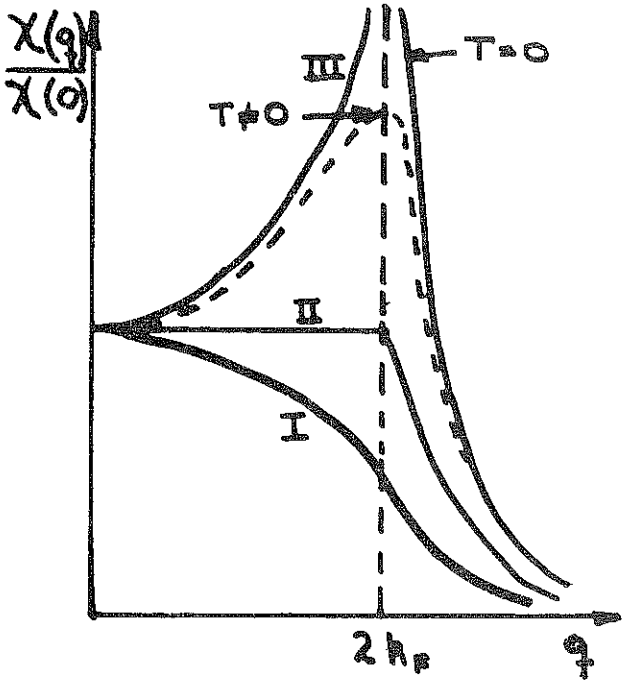


Figure 3

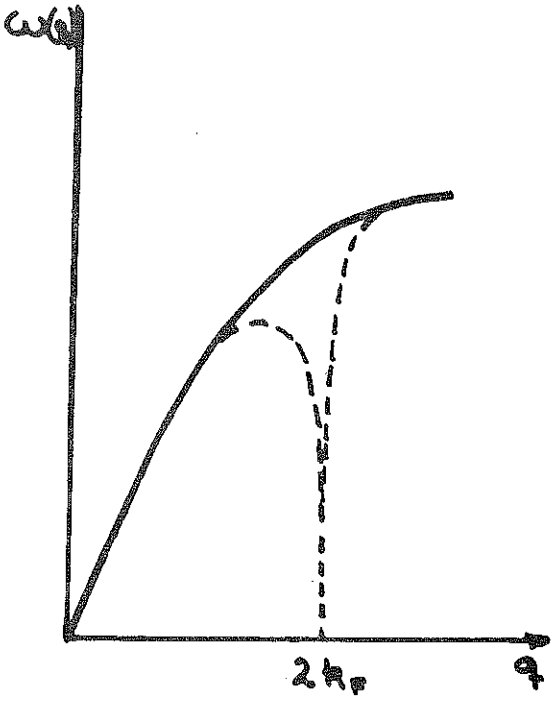


Figure 4

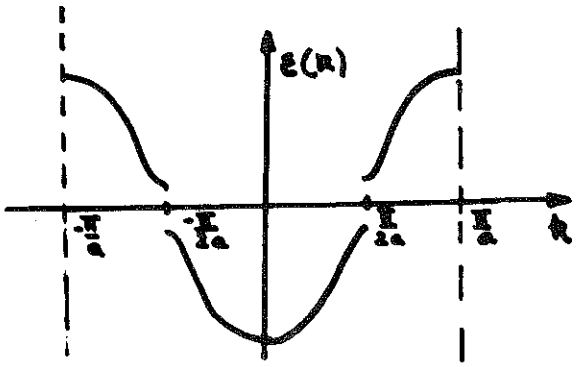
1 dec

réponse du système face à la perturbation ajoutée[12,13]. Etudions le comportement de $\chi_{\vec{q}}$ en trois dimensions en fonction de $\vec{q}$[14]. La surface de Fermi est une sphère, et les seuls états qui vont contribuer sont ceux qui peuvent être atteints en dehors de la sphère avec le vecteur $\vec{q}$ (figure 2a), c'est-à-dire, ceux qui sont à l'extérieur de l'intersection entre deux sphères décalées de $\vec{q}$. Mais les états qui vont contribuer le plus sont ceux pour lesquels $\varepsilon_{\vec{k}} = \varepsilon_{\vec{k}+\vec{q}}$, qui sont situés sur la circonférence α dans la fig. 2. Cette circonférence diminue au fur et à mesure que $\vec{q}$ croît, ce qui nous donne la courbe I de la figure 3, avec une divergence de la dérivée lorsque $\vec{q} = 2\vec{k}_F$, c'est-à-dire, quand les sphères se séparent. Pour deux dimensions nous avons deux cercles, et deux points dégénérés seulement jusqu'à ce que $\vec{q} = 2\vec{k}_F$, ce qui nous donne la courbe II de la figure 3. Mais pour une dimension, nous avons deux lignes seulement, qui ne donnent pas de points dégénérés sauf à $\vec{q} = 2\vec{k}_F$, où nous avons deux points dégénérés, qui font diverger $\chi_{\vec{q}}$ pour ce $\vec{q}$ (figure 3.III). Un potentiel infinitésimal avec $\vec{q} = 2\vec{k}_F$ peut alors donner une onde de densité de charge finie.

Si nous considérons un cristal ayant des propriétés bidimensionelles ou unidimensionelles , nous aurons des cylindres à la place des cercles ou des cubes à la place des lignes, mais la forme des courbes $\chi(\vec{q})$ reste la même. La divergence dans le système unidimensionel vient du fait qu'il y a deux surfaces planes et parallèles à $q = \pm k_F$; cependant, on peut trouver des systèmes tridimensionels avec des morceaux parallèles dans leur surface de Fermi,qui peuvent donner le même effet. Naturellement, à température finie, les surfaces ne sont pas aussi définies qu'à T = 0, à cause de l'agitation thermique, et la divergence deviendra seulement un pic dans la susceptibilité, mais toujours important.

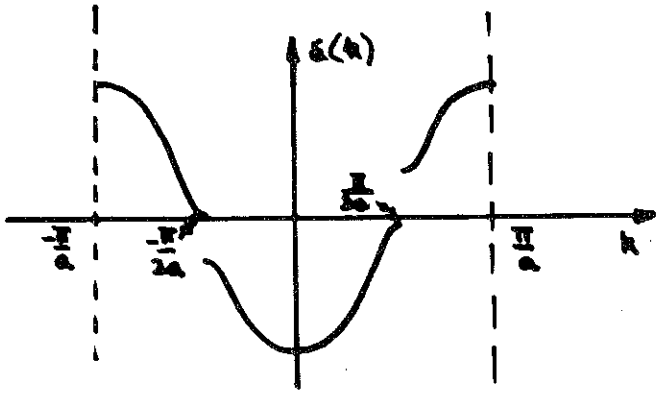
Aussi, le potentiel périodique va créer un "gap" dans le spectre des énergies des électrons, car il mélange les états $\vec{k}$ avec les états $\vec{k} + \vec{q}$ (dans notre cas, $q = 2k_F$).

Supposons maintenant qu'à la place du "jellium" nous avons un réseau linéaire d'ions séparés d'une distance a. Dans ce réseau nous avons des modes normaux d'oscillation des ions, chacun avec son vecteur d'onde et sa fréquence donnée par la relation de dispersion (figure 4). Il y aura un phonon de vecteur $\vec{q} = 2\vec{k}_F$, qui va fournir la perturbation périodique qui provoquera l'onde de densité de charge. La fréquence des phonons, et donc leur énergie $\hbar\omega$, est donnée par le couplage des ions



courant null

Figure 5a



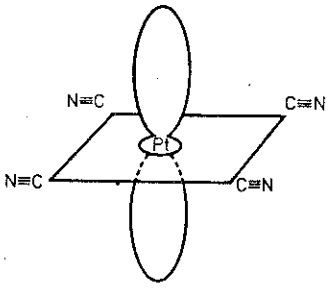
courant fini

Figure 5b

entre eux. Mais si on considère le couplage électron-phonon, nous voyons que chaque phonon va créer une onde de densité de charge sur les électrons, qui sera plus ou moins grande selon la valeur de χ_q pour les q du phonon. Cette onde va écranter les interactions entre les ions, et donc va changer l'énergie des phonons ; il faudra en conséquence renormaliser la courbe de dispersion des phonons.La situation va devenir catastrophique à une certaine température T_c, pour le phonon de vecteur $\vec{q} = 2k_F$, car l'onde de densité de charge due à l'énorme susceptibilité χ_{2k_F}, va écranter parfaitement les ions ; donc l'énergie de ce phonon deviendra nulle, sa fréquence zéro et nous aurons une distorsion permanente de période $\frac{\pi}{k_F}$ (figure 4)(phonon mou[15,16].

Nous avons donc dans notre système une onde de densité de charge reliée à une déformation permanente avec un gap juste au niveau de Fermi. Si la période $\frac{\pi}{k_F}$ de la déformation est commensurable avec la période du réseau, la distorsion devra être en phase avec le réseau. Aussi si nous appliquons un champ électrique, les électrons ne pourront pas bouger à cause du gap de la distorsion. Mais si la période $\frac{\pi}{k_F}$ est incommensurable avec le réseau, la distorsion ne pourra jamais être en phase avec le réseau, et sous l'effet du champ électrique l'onde de densité de charge et la distorsion "glisseront" sur le réseau. La distribution électronique bougera avec elles avec une vitesse suffisamment petite v_s. Le gap suivra la distribution des électrons comme nous le voyons sur la figure 5. Les électrons ne vont pas être diffusés si $\hbar k_F v_s < V_o$. Donc nous aurons un courant nev_s non atténué si la quantité de mouvement totale est suffisamment grande pour que la diffusion par phonons ne soit pas effective. C'est la supraconductivité de Fröhlich[3]. Malheureusement, des impuretés, des défauts dans les chaînes, les imperfections du cristal vont piéger la phase de la distorsion, et nous aurons un isolant.

Enfin, nous ne devons pas oublier que dans un système unidimensionel avec des interactions à court terme une transition de phase à température finie ne peut pas avoir lieu à cause de l'importance des fluctuations dans ce genre de systèmes. Ce sont les interactions tridimensionelles entre différentes chaînes qui permettent l'existence de la transition à températures non-nulles[17,18,19].



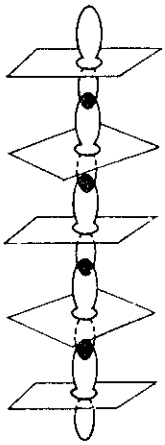


Figure 5c
KCP

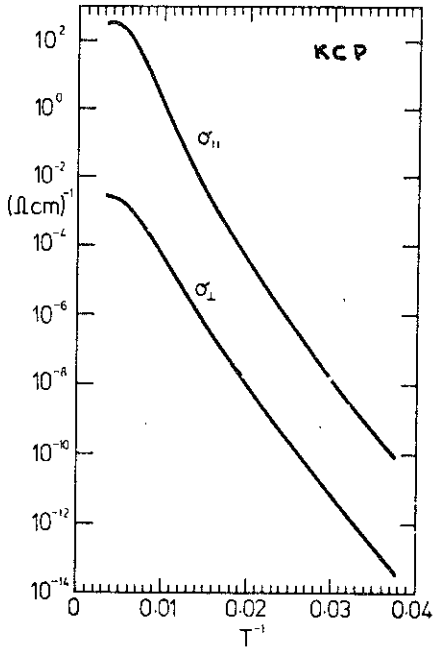


Figure 6

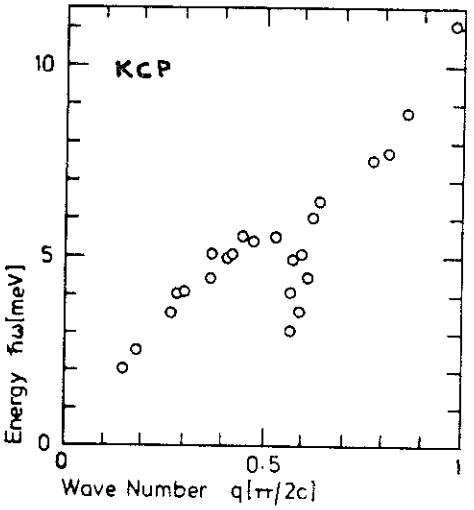


Figure 7

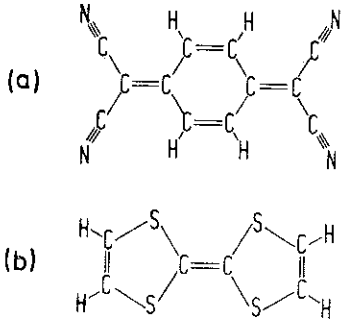


Figure 8
(a) TTF (b) TCNQ

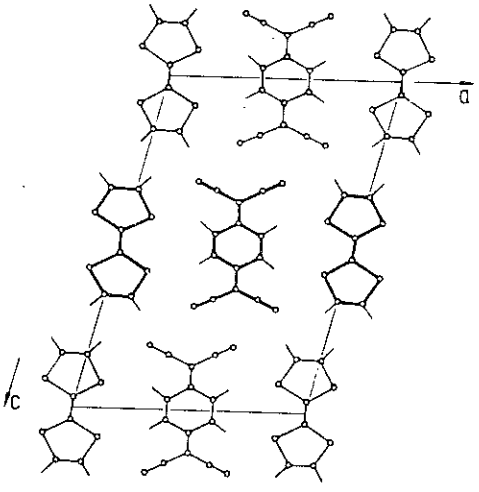


Figure 9
TTF-TCNQ

II - PROPRIETES DE QUELQUES COMPOSES 1-D

A) $K_2[Pt(CN)_4]BrO,3 . 3H_2O$.

Mieux connu sous le sigle KCP, ce sel de Krogmann appartient à la classe des composés de métaux de transition à valence mixte. La structure schématique de ce composé est montrée dans la figure 5. Nous voyons que les atomes de Pt forment des chaînes linéaires avec recouvrement des orbitales $5d_z^2$ le long de l'axe de la chaîne. Le rapport d interchaîne/d'intrachaîne est supérieur à 3, ce qui suggère que le comportement de KCP est presque unidimensionnel. Nous avons représenté sur la figure 7 des mesures de conductivité parallèle et perpendiculaire aux chaînes[20] ;le rapport d'anisotropie est de l'ordre de 5×10^4. KCP subit une transition semimétal-isolant à une température voisine de l'ambiante, que nous pouvons attribuer à une transition de Peierls. Ceci est confirmé par l'existence d'un phonon mou dans la courbe de dispersion acoustique à température ambiante[21] (figure 6). Néanmoins, des mesures de rayons X montrent que l'on n'atteint jamais l'ordre tridimensionnel entre toutes les chaînes, c'est-à-dire que les distorsions entre les différentes chaînes n'arrivent jamais à être totalement corrélées en phase les unes avec les autres.

B) TTF - TCNQ.

Le tétrathiofulvalinium tétracyanoquinodiméthane appartient aux sels avec transfert de charge. La molécule TCNQ est montrée dans la figure 8a. Elle est une très bonne acceptrice d'électrons et forme avec la molécule de TTF (figure 8b) le TTF-TCNQ (figure 9) ; ce composé est métallique à la température ambiante, avec une résistivité le long de l'axe b de 500 $(\Omega cm)^{-1}$. Les premières mesures[1] faites sur TTF-TCNQ montraient vers 58 K un pic de conductivité de large amplitude (2 fois celle du cuivre à 300 K) avant une transition vers un état semiconducteur. Cependant, des mesures postérieures[4] ont montré que l'amplitude des pics dépendait de l'emplacement des contacts sur l'échantillon.

Mais ces mesures ont suscité l'étude systématique de cette famille de composés. La figure 10 montre la résistivité en fonction de l'inverse de la température[22]. En plus de la transition à 53 K, il y

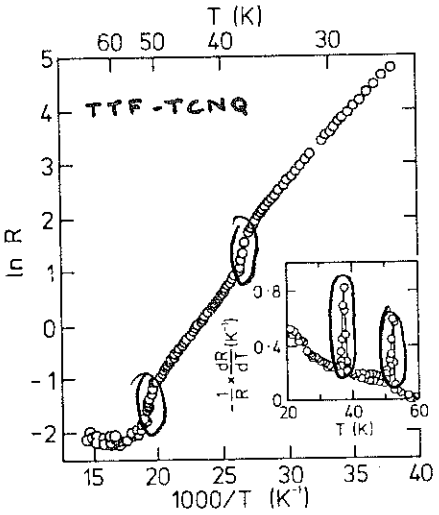


Figure 10

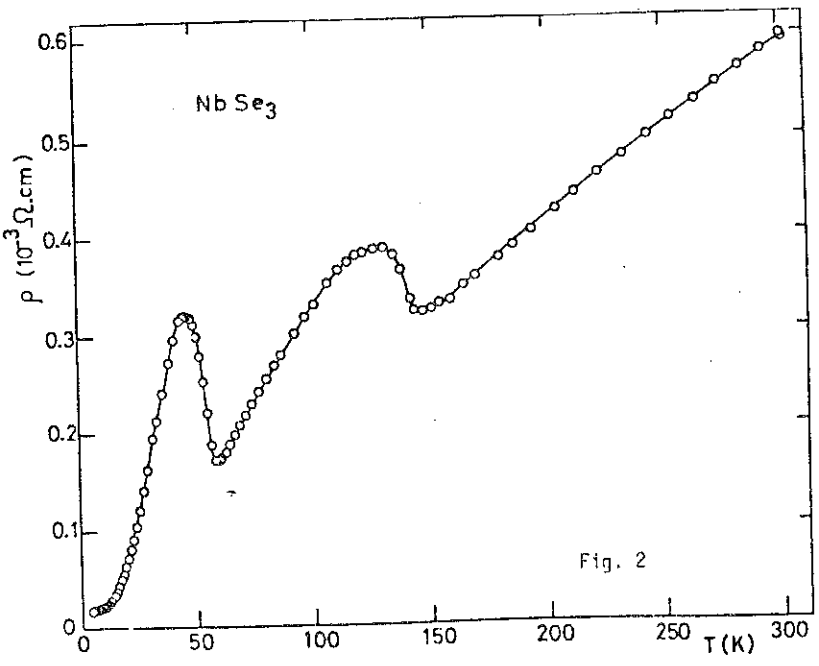


Figure 11

a une autre transition à 39 K. Une théorie (Bak et Emery[23]) a prédit trois transitions à 54 K, 37 K et 49 K et les mesures de chaleur spécifique montrent quatre transitions à 53 K, 49 K, 46 K et 37 K. Ces transitions correspondent à l'apparition de l'ordre de densité de charge sur les chaînes TCNQ, puis TTF et à l'interaction en phase des ondes de densité de charge sur les deux types de chaines. Cohen et Heeger[24] ont observé qu'à très basses températures la caractéristique $\vec{j}/\vec{E}$ n'est pas linéaire. Ils montrent que les modèles traditionnels à une particule utilisés pour décrire cette non-linéarité dans les semiconducteurs n'explique pas le phénomène, mais qu'une explication à partir des solitons, c'est-à-dire d'excitations solitaires de l'onde de densité de charge, explique raisonnablement les expériences.

C) $NbSe_3$.

Les premières mesures de transport sur $NbSe_3$ ont été faites au laboratoire en 1975[25,26]. La variation de la résistivité avec la température sur l'axe b, qui est l'axe des fibres, présente deux anomalies (figure 11). Le composé a une résistivité linéaire en fonction de la température jusqu'à 145 K (T_1), où elle croît jusqu'à atteindre un maximum qui représente 10 % de la résistivité à température ambiante. Elle décroît de nouveau jusqu'à 59 K (T_2) où elle remonte une nouvelle fois jusqu'à une amplitude de 30 % de la résistivité à température ambiante. Après elle redescend jusqu'à la valeur résiduelle. La résistivité à température ambiante est d'environ 6×10^{-3} Ωcm. T_1 et T_2 décroissent sous l'effet de la pression avec une pente de 4 K/kBar. L'effet de la pression est beaucoup plus fort sur l'anomalie à T_2, qui a pratiquement disparu pour 4 kBar. Toutes ces mesures supportent l'hypothèse de l'apparition d'ondes de densité de charge aux températures de transition : une onde de densité de charge crée un gap à la surface de Fermi, réduit l'aire de cette surface de Fermi et se traduit par une diminution de la conductivité. Comme l'onde de densité de charge est fortement liée au réseau cristallin on peut attendre des effets de pression sur les anomalies qui a déjà été mis en évidence dans les composés lamellaires que sont les dichalcogénures de métaux de transition[27].

Monceau et al.[28] et Ong et Monceau[29] ont trouvé que les anomalies résistives étaient non-ohmiques. L'amplitude des anomalies

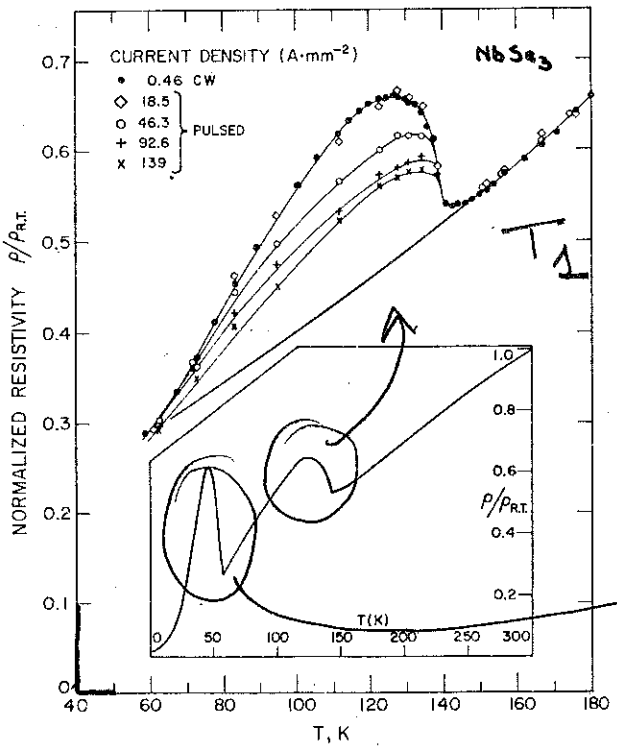


Figure 12

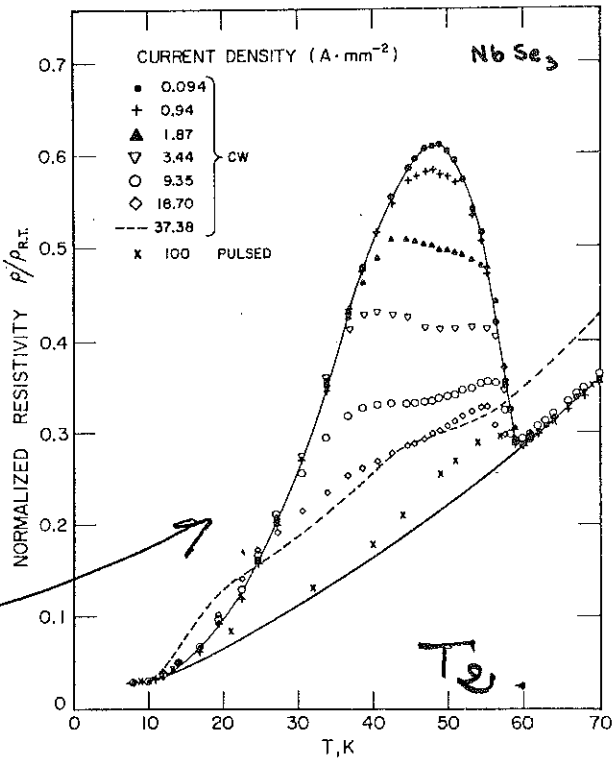


Figure 13

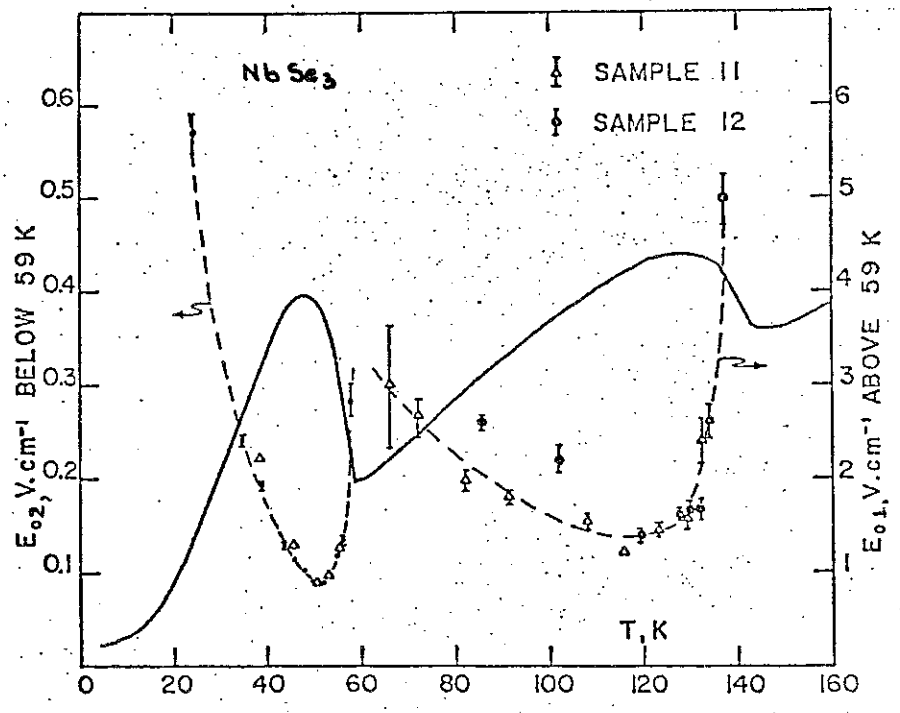


Figure 14

diminue avec le courant appliqué. Ils ont même réussi à supprimer l'anomalie à T_2 avec une densité de courant de 100 A/mm^2 (figures 12 et 13). A température donnée, la conductivité augmente avec le champ électrique suivant la loi :

$$\sigma(E,T) = \sigma_{an}(T) + \sigma_{bn}(T)\ e^{-E_{on}(T)/E} \qquad n = 1,2 \qquad (1)$$

où σ_a et σ_b sont deux paramètres qui ne dépendent pas du champ électrique, T la température ; n identifie la transition 1 pour T_1 et 2 pour T_2, et E_{on} est le champ d'activation qui varie fortement avec la température. La dépendance en température de ce dernier est montrée dans la figure 14. Ils trouvent qu'approximativement 20 % de la surface de Fermi est affectée à la transition T_1, et environ 60 % de la surface de Fermi restante est détruite par le gap à la transition T_2. La première interprétation consiste à attribuer le processus à un effet Zener à travers les gaps induits par les ondes de densité de charge. Malheureusement les gaps calculés sont environ deux ordres de grandeur plus petits que l'énergie de fluctuation thermique, ce qui écarte la possibilité d'un effet Zener. K. Maki[30] a analysé la possibilité de la création de paires soliton-antisoliton par un champ électrique dans un système constitué par une onde de densité de charge unidimensionnelle. Dans ce modèle le champ électrique induit un effet tunnel d'une région dans l'espace ϕ (où ϕ est la phase de l'onde de densité de charge) à une autre région, ce qui correspond à l'apparition d'une paire soliton-antisoliton. Mais l'étude de l'équation (1) dans le formalisme de Maki donne des énergies au repos des solitons deux ordres de grandeur plus petites que kT. Donc, les solitons thermiquement activés seraient beaucoup plus importants que ceux créés par le champ électrique et l'effet de ceux-ci serait négligeable.

Larkin et Lee[31] ont considéré le problème d'une onde de densité de charge unidimensionnelle piégée par des impuretés, et la conductivité non-linéaire qui serait associée à l'effet tunnel entre deux sites d'impuretés ; mais ils concluent que pour le cas de $NbSe_3$, les valeurs observées de E_o nécessitent les distances trop grandes entre les impuretés et comme dans les deux autres interprétations, l'énergie des fluctuations thermiques serait plus importante que celle fournie par le champ électrique. Donc cette théorie est inapplicable à $NbSe_3$.

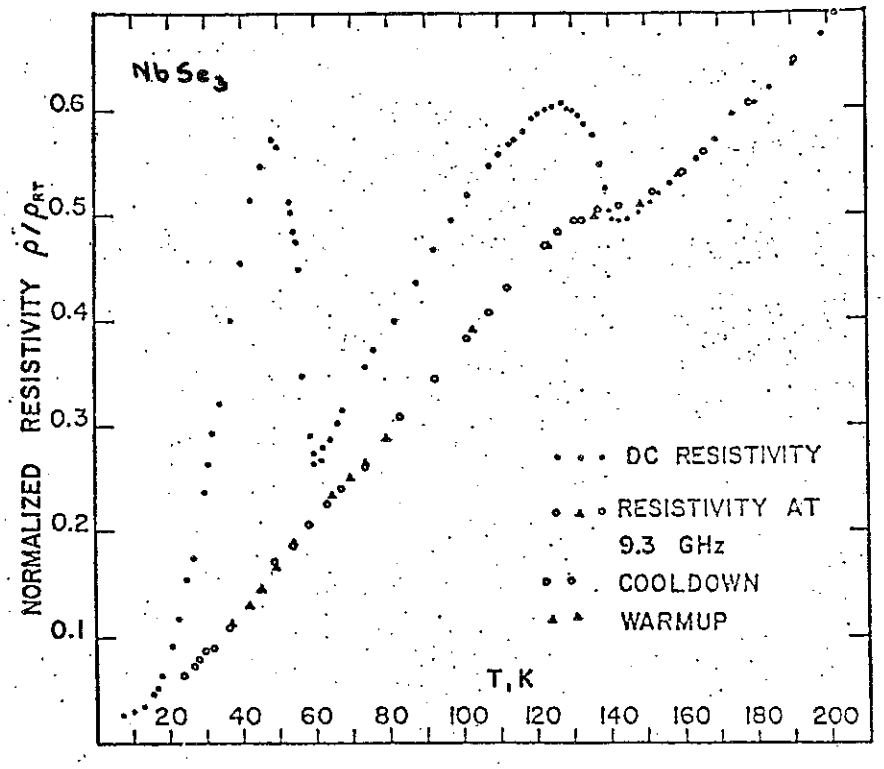


Figure 15

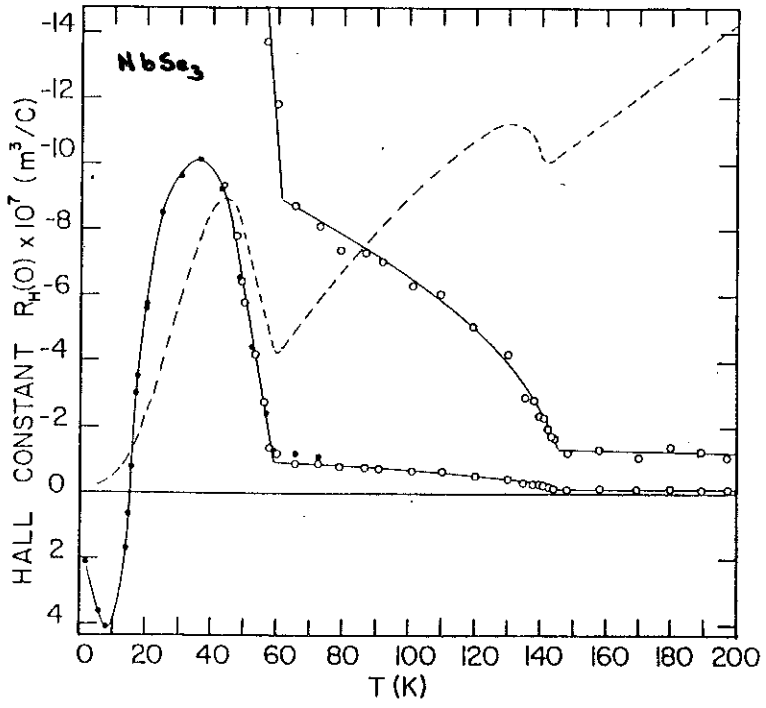


Figure 16

Plus récemment, Bardeen[32] a suggéré que la conduction non-linéaire dans $NbSe_3$ est probablement due à la conductivité de Fröhlich qui apparait lorsque l'onde de densité de charge se déplace. Il considère un modèle à deux fluides. Le champ électrique interagit avec les électrons normaux et avec les électrons condensés, mais il y a un couplage entre les deux fluides qui est proportionnel à $\rho_n\rho_s$, où ρ_n et ρ_s sont respectivement la densité des électrons normaux et condensés. Près de T_c il y a peu d'électrons condensés, et il n'y a pas d'entraînement sur l'onde de densité de charge. A une température beaucoup plus basse que T_c, une grande portion de la surface de Fermi est affectée par les gaps de Peierls et il ne reste que peu d'électrons normaux, donc l'entraînement est à nouveau faible sur l'onde de densité de charge. L'entraînement maximal entre les deux fluides apparait donc lorsque $\rho_s = \rho_n$, où le champ électrique nécessaire pour bouger l'onde de densité de charge doit être minimum. Avec ce modèle, Bardeen explique qualitativement la dépendance expérimentale de E_o avec la température : la divergence à T_c et à basse température, et le minimum de E_o.

Ong et Monceau[29] ont aussi mesuré la conductivité hyperfréquence à 9,3 GHz (figure 15). L'anomalie à T_2 est pratiquement (dans la précision de la mesure) supprimée et l'anomalie à T_1 n'a plus qu'une très petite amplitude.

Dans un travail postérieur, Ong et Monceau[33] montrent la variation de la constante de Hall R_H de $NbSe_3$ avec la température elle croît brusquement à T_1 et T_2 et à 15 K change de signe (figure 16). De plus Ong et Brill[34] ont mesuré la conductivité transverse, qui est vingt fois plus faible que celle trouvée sur l'axe b. Monceau et Briggs[35] ont extensivement étudié les oscillations Schubnikov - de Haas d'un cristal de $NbSe_3$ jusqu'à des champs magnétiques de 180 kG. D'après eux, il existe deux ou peut-être trois branches de fréquences d'oscillations. Sa première branche, qui est la mieux définie, correspond approximativement à une surface ellipsoïdale avec ses trois axes principaux suivant a^*, b et c. Sa dimension la plus courte est le long de l'axe b et la plus longue sur l'axe c. Ong[36] récapitulant ces travaux a proposé un modèle simple à deux bandes entre 4 K et 58 K. Ce modèle indique que la contribution des électrons est pratiquement constante entre 4 K et 58 K tandis que la contribution de trous diminue fortement à la transition T_2.

Récemment, diverses analyses de la structure près de T_1 et T_2

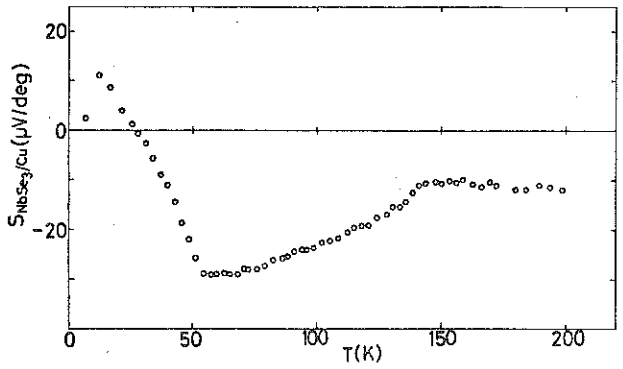


Figure 17

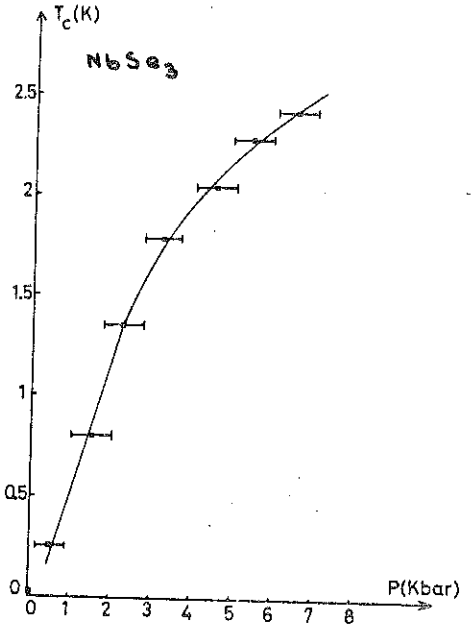


Figure 18

ont confirmé l'existence de deux superstructures qui prennent naissance à chacune de ces températures.

Tsutsumi et al.[37] ont trouvé par diffraction électronique des satellites à T_1 correspondant à un vecteur k (0 ; 0,244 ; 0), incommensurable avec le réseau réciproque de $NbSe_3$, dont la structure correspondrait à a' = a, b' ≅ 4,1 b et c' = c. Ils notent qu'au-dessus de T_1 existent des raies qui bien en dessous de T_1 deviennent des points, ce qui indiquerait l'existence de fluctuations unidimensionnelles. Pourtant Hodeau et al.[38] qui ont étudié le diagramme de diffraction électronique avec plus de précision (chaque 3 K) ne trouvent pas ces raies caractéristiques de fluctuations, ce qui avec l'étude de la structure qu'ils ont faite conduit à dire que la structure de $NbSe_3$ est plutôt bidimensionnelle.

Récemment, Takagaki et al.[39] ont mesuré le pouvoir thermoélectrique de $NbSe_3$ (figure 17). Ils observent une transition vers des valeurs plus négatives à T_1, ce qui confirme la supposition de que cette transition a lieu sur la surface des trous, mais à T_2 il devient plus positif et une interprétation est difficile.

Fleming et al.[40] ont aussi trouvé les deux superstructures aux rayons X, et pour celle à T_2 ils obtiennent (0,5 ; 0,263 ; 0,5). Ils ont aussi étudié l'effet d'un champ électrique suffisamment fort pour diminuer de 60 % l'amplitude de l'anomalie associée à l'onde de densité de charge qui apparaît à T_2, et ils n'ont trouvé aucune perturbation mesurable sur l'amplitude de l'onde de densité de charge ni sur son vecteur d'onde.

Enfin Dee et al.[41] ont mesuré le pouvoir thermoélectrique sous champ électrique en dessous de 59 K. Au fur et à mesure que le champ électrique supprime l'anomalie, la valeur absolue du pouvoir thermoélectrique augmente et à $E \to \infty$, elle est égale à ce qu'on attendrait s'il n'y avait pas d'onde de densité de charge. Pourtant, par analogie aux supraconducteurs, si le condensat d'ondes de densité de charge se déplaçait, il ne pourrait porter de l'entropie, et donc le pouvoir thermoélectrique devrait diminuer contrairement à ce qui est observé.

Monceau et al.[42] ont mesuré la susceptibilité sous pression jusqu'à 50 mK. A pression atmosphérique, $NbSe_3$ ne présente pas d'effet Meissner. Mais sous pression, on trouve un effet Meissner progressif avec un T_c qui croît avec la pression avec la pression avec une pente initiale dT_c/dP=0,6 K/Kbar (figure 18), et un T_c de 2,5 K pour environ 6 K/bar.

C H A P I T R E II

STRUCTURE DES TRICHALCOGENURES DES METAUX DE TRANSITION DU GROUPE VB

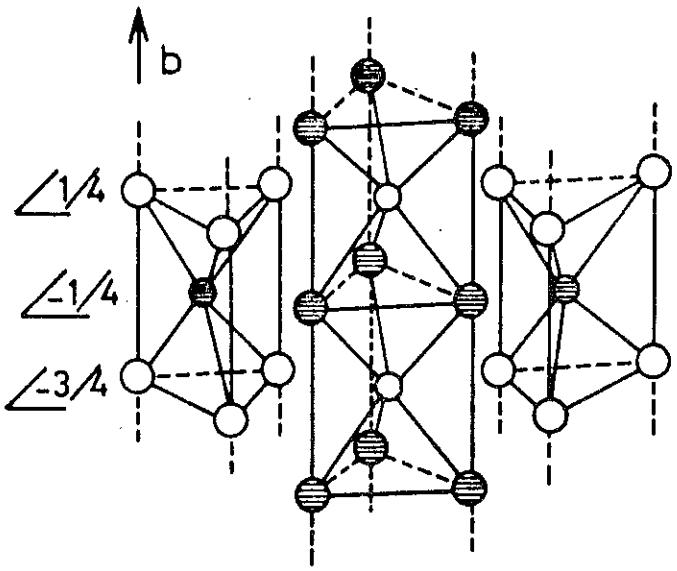


Figure 19

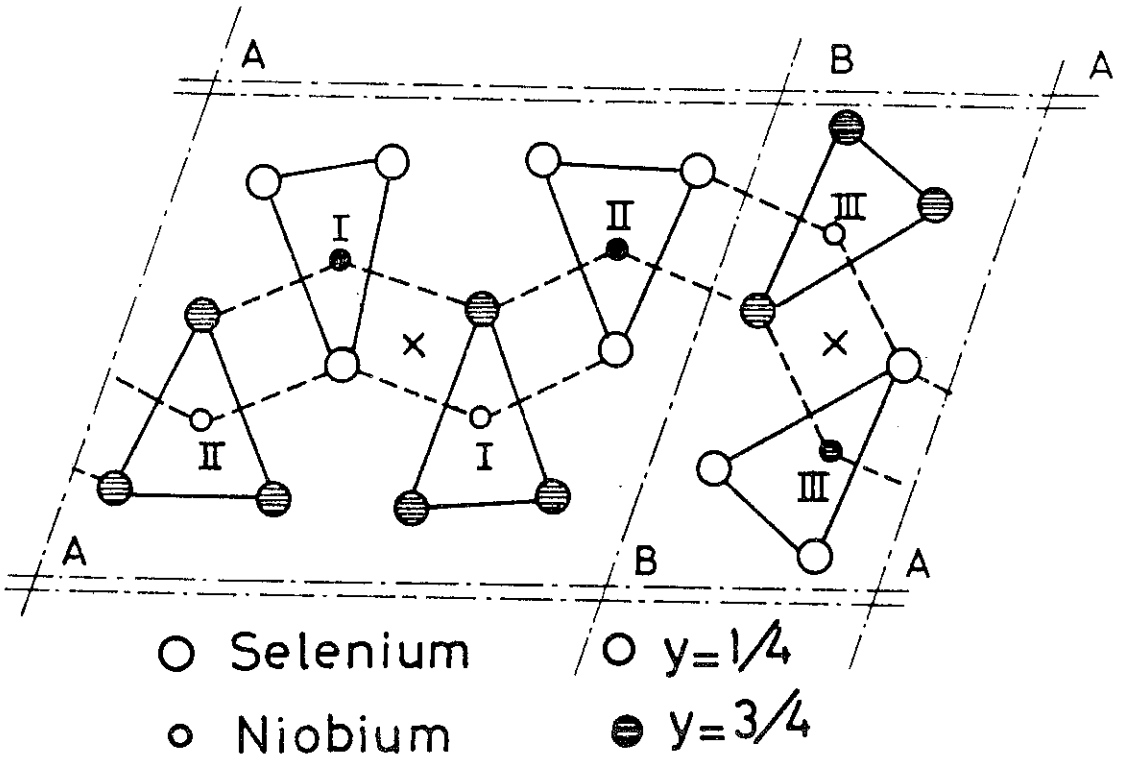


Figure 20

Structure des trichalcogénures des métaux de transition du groupe VB :

Ces composés peuvent être qualifiés de composés linéaires, en ce sens que les structures sont des groupes de chaînes parallèles entre elles avec plus ou moins d'interactions selon le composé. Et c'est en raison de l'existence de ces chaînes que l'on s'attend à ce que ces composés présentent des propriétés quasi-unidimensionnelles.

La structure générale consiste en chaînes infinies de prismes trigonaux empilés les uns sur les autres, le long des faces triangulaires (figure 19). Les atomes du métal de transition (Nb ou Ta) sont placés près du centre du prisme. La disposition relative de ces chaînes, et la dimension des prismes, ainsi que la position du métal de transition dans les prismes varient d'un composé à l'autre, donnant des propriétés électroniques différentes qui vont de l'état semiconducteur ou isolant (NbS_3) à un assez bon métal anisotrope ($TaSe_3$), en passant par des composés présentant des distorsions structurales (TaS_3 et $NbSe_3$).

I - STRUCTURE $NbSe_3$

$NbSe_3$ a été préparé pour la première fois par Meerschaut et Rouxel[9] qui en ont déterminé la structure. Celle-ci a été raffinée par Hodeau et al.[38] qui ont fait aussi la structure à 77 K. $NbSe_3$ est monoclinique avec comme paramètres de maille a = 10,009 Å, b = 3,4805 Å, C = 15,629 Å, β = 109,47 Å; cette structure appartient au groupe spatial $P2_1/m$ et il y a six motifs $NbSe_3$ par maille.

Un schéma de la structure est représenté sur la figure 20. Dans ce cas-là, les chaînes trigonales prismatiques sont parallèles à l'axe b. On peut voir dans la projection de la structure perpendiculaire à l'axe b que les chaînes sont connectées ensemble pour faire des lamelles infinies parallèles au plan bc.Ces lamelles ont l'épaisseur de deux prismes et sont réliées ensemble par de faibles forces de Van Der Waals. Dans les lamelles on trouve deux sortes d'unités, la première composée de quatre chaînes tandis que seulement deux chaînes appartiennent à la deuxième unité. Dans les unités de quatre chaînes chacune d'elles est déplacée de b/2, avec une rotation de 180°. La même

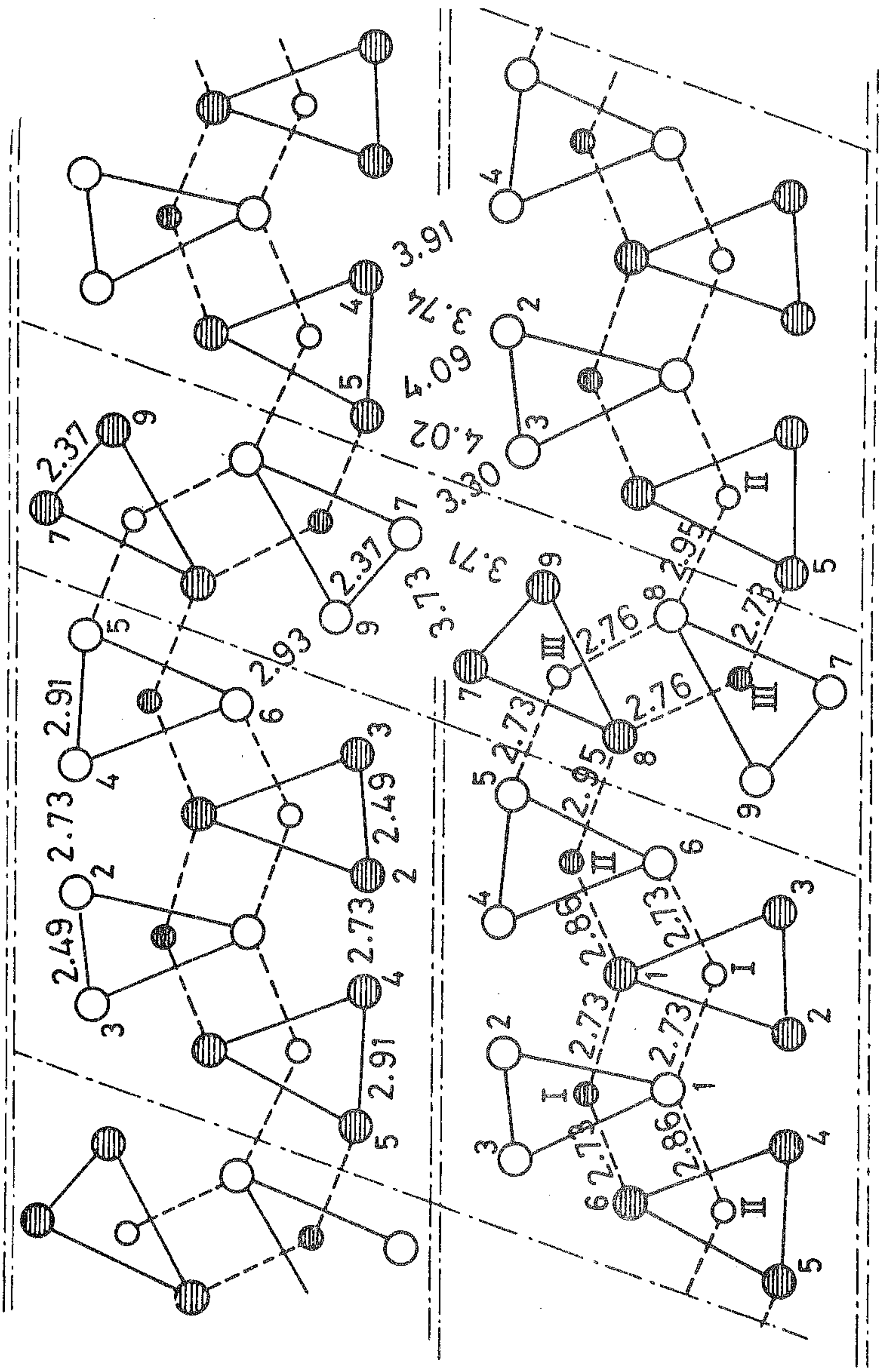


Figure 21

○ Selenium ○ y = 1/4
o Niobium ◍ y = 3/4

chose est vraie pour les unités de deux chaînes.La quatrième chaîne de la première unité est reliée à la première chaîne de la seconde unité par un déplacement de b/2 et une rotation de seulement 40° environ. La même relation existe entre la seconde chaîne de la seconde unité et la première chaîne de la première unité. Comme dans cette structure tous les atomes sont situés à b = 1/4 ou à b = 3/4, une conséquence de ce déplacement et de cette rotation est que chaque atome de niobium présente une coordination avec deux autres atomes de sélénium.

$NbSe_3$ crystallise sous forme de fibres avec l'axe b parallèle à l'axe de la fibre. Les dimensions typiques sont 5 x 0,02 x 0,005 mm^3. Une fibre ressemble davantage à un ruban qu'à un tube cylindrique. Généralement la plus petite dimension se trouve le long de l'axe a, tandis que la dimension intermédiaire est le long de l'axe c. Les cristaux ont deux axes de clivage facile : l'un parallèle au plan bc, l'autre parallèle au plan ab. C'est à cause de ces clivages que l'on peut réduire les rubans jusqu'à de très minces fibres, dont la plus petite dimension est de quelques microns seulement.

Les échantillons ont été préparés par une réaction directe de Nb et Se en proportion stoechiométrique. Le mélange est placé dans un tube de quartz fumé sous vide, chauffé à 700°C durant 15 jours, et trempé ensuite. La composition chimique a été déterminée avec une sonde de Castaing qui a donné Nb = 28,61 % et Se = 71,39 % à comparer à la composition théorique Nb = 28,17 % et Se = 71,83 %.

La structure perpendiculaire à l'axe b est représentée sur la figure 21 avec toutes les distances interatomiques. Toutes les distances Nb-Se d'un prisme sont très près d'une valeur moyenne égale à 2,67 Å. Les faces triangulaires des prismes de Se sont des triangles isocèles distordus. Ils ont deux côtés presque égaux et un autre plus court. Le fait que certaines de ces distances Se-Se soient proches de celles du Se solide (2,32 Å), semble indiquer que la formule chimique vraie est $Nb^{4+}(Se_3)^{-}Se^{--}$.

L'étude de la structure à 77 K par des rayons X classiques n'a pas fait apparaître de variations autres que celles dues à la contraction thermique.

En ce qui concerne la vraie dimensionalité de $NbSe_3$, toujours d'après Hodeau et al., il semble être un vrai composé bidimensionnel. Les liaisons Nb-Se courtes entre chaînes adjacentes sont de nature

Figure 22

$TaSe_3$

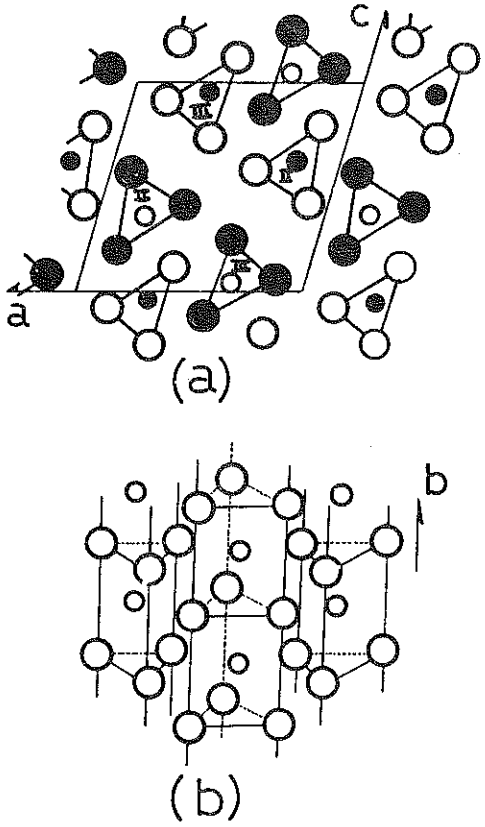
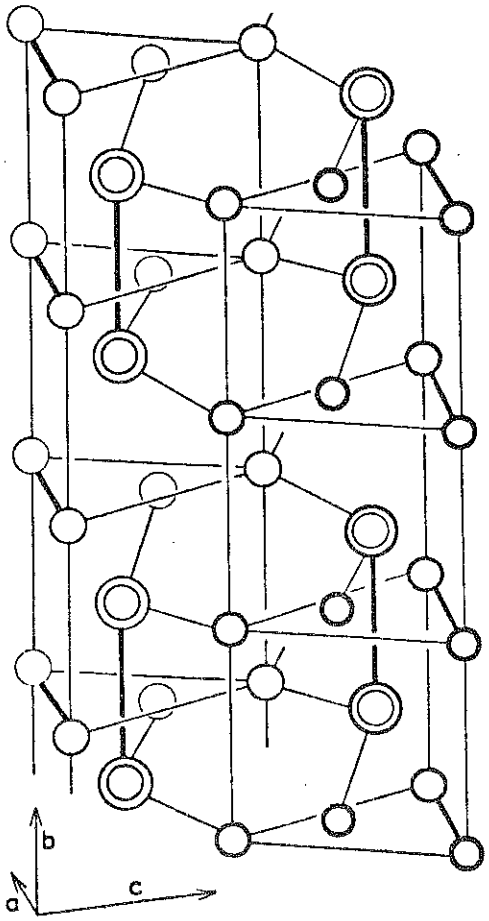


Figure 23

NbS_3



ionique - covalente et leur variation (2,73 à 2,95 Å) conduit à un clivage facile mais pas à un composé unidimensionnel (cf fig. 21).

II - STRUCTURE DE $TaSe_3$

Comme $NbSe_3$, $TaSe_3$ a une structure monoclinique [43] qui appartient au groupe spatial P21/m, les dimensions de la cellule unité sont a = 10,402 Å, b = 3,495 Å, C = 9,829 Å et β = 106,26°. A la différence de $NbSe_3$ la cellule unité ne compte que quatre chaînes. D'une chaîne à l'autre, les positions atomiques sont translatées par b/2 le long de l'axe b. Sur la figure 22 nous voyons la projection selon le plan ac de la structure.

$TaSe_3$ est préparé par la réaction directe de Ta et Se en proportions stoechiométriques à 700°C dans un tube de silice sous vide pendant 14 jours, et ensuite trempé jusqu'à la température ambiante.

III - STRUCTURE DE NbS_3

La structure de NbS_3 a été déterminée récemment par Rijnsdorp et Jellinek [44]. Ces auteurs ont trouvé que le composé est triclinique, le groupe spatial étant P1 et les paramètres de maille a = 4,963 Å, b = 6,730 Å, c = 9,144 Å, α = 90°, β = 97,17° et γ = 90°.

La structure de NbS_3 est représentée sur la figure 23. De la même façon que dans $NbSe_3$, les atomes de métal sont entourés par 8 atomes de métalloïde en formant des prismes trigonaux. D'ailleurs, les liaisons Se-Se ne sont pas toutes égales, ce qui suggère, comme pour $NbSe_3$, que la formule de NbS_3 peut être écrite : $Nb^{4+}(S_2)^{2-}S^{2-}$.

Une caractéristique unique de NbS_3, parmi les composés étudiés, est que les atomes de métal sont déplacés de 0,16 Å par rapport aux pseudo-plans de symétrie des polyhèdres de coordination, ce qui conduit à la formation de paires Nb-Nb ; cela donne à ce composé un comportement semiconducteur.

T A B L E I

Paramètre de maille pour TaS_3 avec cellule unité orthorhombique.

a = 36.804 Å

b = 15.173 Å

c = 3.340 Å

V = 1865.15 $Å^3$

Z = 24

Groupe spatial $C222_1$

T A B L E II

Paramètre de maille pour la nouvelle phase monoclinique de TaS_3.

Groupe spatial $P\,2_{1/m}$

a = 9.5152 (17) Å

b = 3.3412 (4) Å

c = 14.9123 (20) Å

β = 109°.99 (2)

V = 445.5 $Å^3$

Z = 6

IV - STRUCTURE DE TaS_3

La structure de TaS_3 n'est pas connue, à part les paramètres de maille de deux phases, l'une orthorhombique, et l'autre monoclinique (tables I et II). La détermination de la structure de la première phase, qui comporte 24 motifs par maille, présente des problèmes complexes. La phase monoclinique, qui vient d'être découverte à la suite des mesures décrites ci-dessous, est probablement isostructurale de $NbSe_3$, avec 6 motifs par maille.

TaS_3 est préparé par réaction directe de Ta et S en proportions stoichiométriques à $\sim$ 800°C, dans un tube de silice fermé sous vide, pendant plusieurs jours, et ensuite refroidi lentement. Différentes proportions TaS_x, avec $2,6 < x < 3,4$, et différentes vitesses de refroidissement ont donné des mélanges des deux phases en différentes proportions chaque fois.

Analyse cristallo-chimique des structures :

Wilson [45] a proposé récemment une interprétation cristallo-chimique des propriétés électroniques de ces composés. Il considère d'abord le composé prototype $ZrSe_3$ (figure 23I). Dans ce composé il y a une paire de sélénium très rapproché (comme dans le sélénium solide), formant une liaison Se_2^{2-}. C'est-à-dire, le Zr donne tous ses électrons aux Se et la bande "d" plus inférieure est vide, ce qui rend le composé semiconducteur.

Pour NbS_3, la situation reste à peu près la même, sauf que, étant donné que nous avons maintenant un électron de plus par atome les bandes "d" ne sont plus vides. Mais il apparait alors un couplage cation-cation très fort que localise cet électron et sépare une sous-bande "d" rendant à nouveau le composé semiconducteur.

Dans $TaSe_3$, nous trouvons deux types de prismes, avec des liaisons Se-Se plus longues que dans les composés antérieurs. Cet écartement des séléniums fait descendre l'énergie de la bande "p" antiliants, permettant son occupation par les électrons excédentaires du Ta, qui devient Ta^{5+}. Cependant, pour le premier type de chaînes (III, figure 22), la séparation n'est pas suffisante et les Ta restent encore tétravalents, et pour le deuxième type (II, figure 22) de chaînes il existe une superposition entre bandes "d" et "p" qui rend ces tantales presque hexavalents. C'est-à-dire, nous avons deux types de chaînes; le premier type avec un certain nombre d'électrons et un deuxième type presque vide de porteurs.

La structure de $NbSe_3$ est encore plus compliquée avec trois types de chaînes, un premier type semblable aux prismes de $ZiSe_3$ et les deux autres comme celles de $TaSe_3$. Nous avons une chaîne avec très peu de porteurs (type II de la figure 20) et deux autres avec des bandes "d" faiblement remplies. Ce sont ces deux-là que Wilson rend responsables pour chacune des transitions d'onde de densité de charge. En effet, nous pouvons attribuer la transition à $T_1 = 145$ K aux chaînes du type III, car le vecteur d'onde de la distorsion est bien dans un plan déterminé par les chaînes de ce type seulement. La longueur de la distorsion peut s'expliquer en supposant un couplage de quatre cations répété neuf fois, jusqu'à une discommensuration qui apparaîtrait à cause de l'addition d'un cation non couplé ($\lambda = \frac{37}{9} \simeq 4,10$ = longueur d'onde mesurée). Pour une déformation de ce type nous devons avoir un peu moins des

0,25 électrons par atome. Similairement les chaînes du type I seraient responsables de la transition à 59 K. Le vecteur d'onde de cette distorsion est situé dans un plan déterminé par ces chaînes, et son module serait donné par la même unité de quatre cations couplés répétés cinq fois jusqu'à un défaut d'un cation ($\lambda = \frac{19}{5} \simeq 3{,}80$ longueur d'onde mesurée). Dans ce type de chaînes il y aurait un peu plus de 0,25 électrons par atome (figure 23.II.b). D'après Wilson[45], le comportement non-ohmique en dessous des transitions T_1 et T_2 s'expliquerait par un facile déplacement des discommensurations.

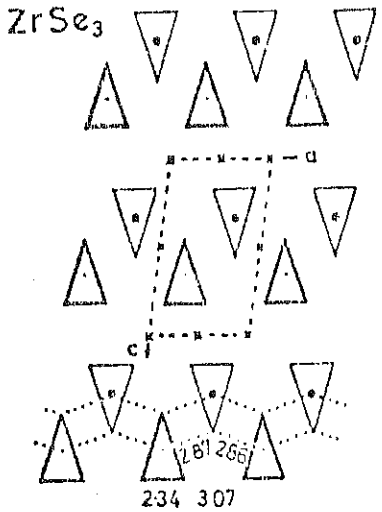


Figure 23 I

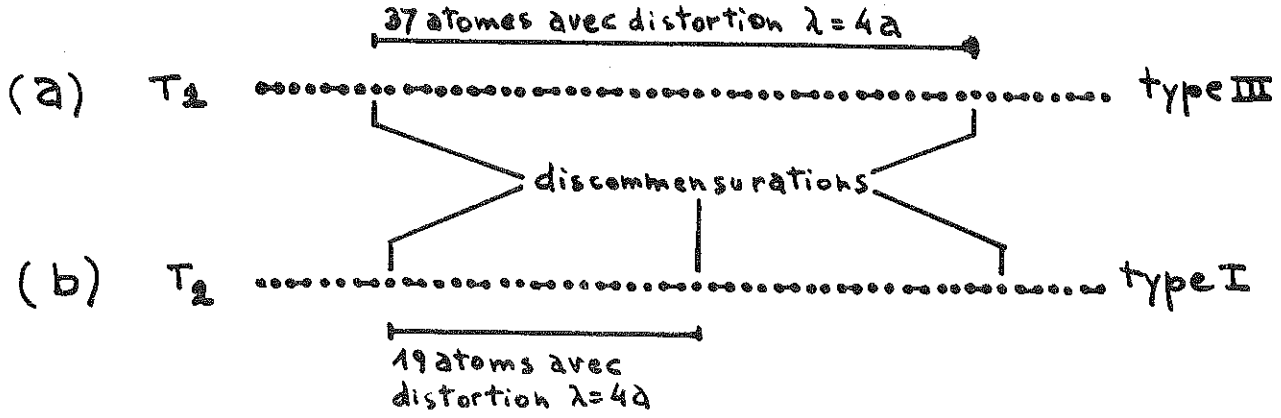


Figure 23 II

CHAPITRE III

NbS_3 et TaS_3

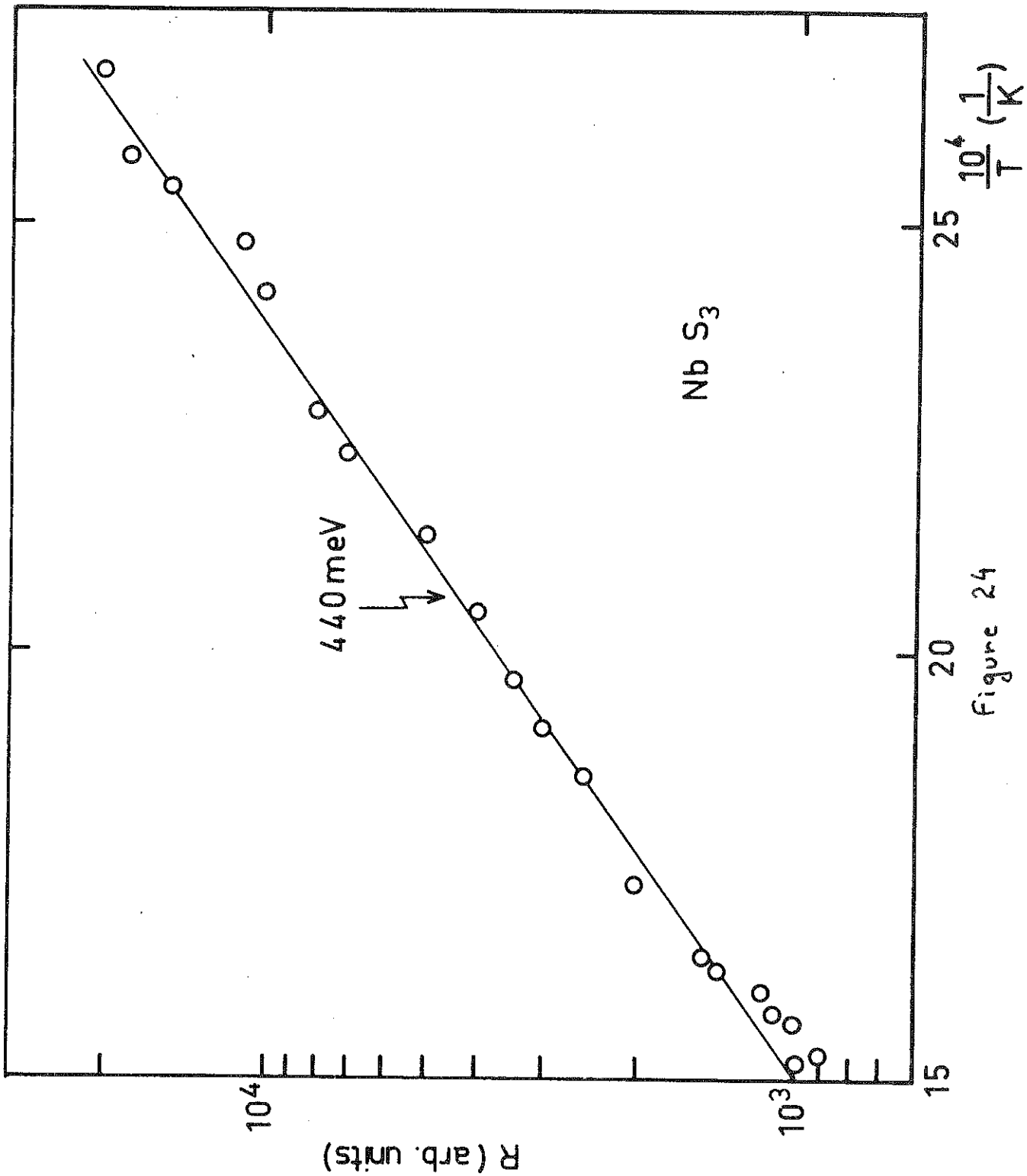

R (arb. units)
10^4
10^3
15
20
25
$\frac{10^4}{T}\left(\frac{1}{K}\right)$
440 meV
Nb S_3

Figure 24

I - MESURES EFFECTUEES SUR NbS_3

L'existence de paires d'atomes de niobium dans ce composé suggère fortement l'existence, déjà à l'ambiante, d'une distorsion permanente de réseau, c'est-à-dire, que NbS_3 est un isolant de Peierls.

Nous avons fait des mesures de résistivité entre l'ambiante et 300°C, qui confirment cette hypothèse car les courbes (figure 24) montrent très bien le comportement semiconducteur des échantillons, suivant une loi en $\exp\left[-\frac{E_o}{2kT}\right]$ avec une énergie d'activation E_o de 0,41 eV pour l'un et de 0,44 eV pour l'autre.

Nous n'avons pas observé la transition isolant-métal que l'on peut s'attendre à trouver au-dessus de 300°C. Mais au-delà de cette température nous assistons à une destruction des contacts ou de l'échantillon dues sans doute aux impuretés contenues dans l'argon gazeux, qui servait d'atmosphère dans le four.

Cette distorsion statique (0,15 Å) est trop importante pour être supprimée thermiquement dans la zone de stabilité de l'échantillon.

II - TaS_3

A) Propriétés.

L'existence du trichalcogénure TaS_3 a été indiquée pour la première fois par Biltz et Köcher [46]. Bjerkelund et Kjekshus [47] ont établi la symétrie, les paramètres de la maille de la phase orthorhombique et sa résistivité en fonction de la température, qu'ils ont attribué à un comportement semiconducteur extrinsèque dû aux impuretés présentes.

Plus récemment, Sambongi et al. [48] ont repris l'étude de ce composé, et ils ont trouvé une transition métal-semiconducteur à

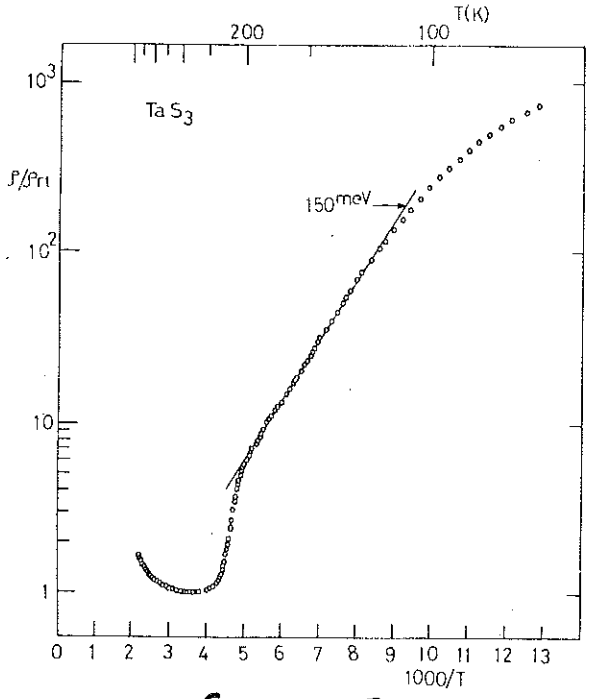


Figure 25

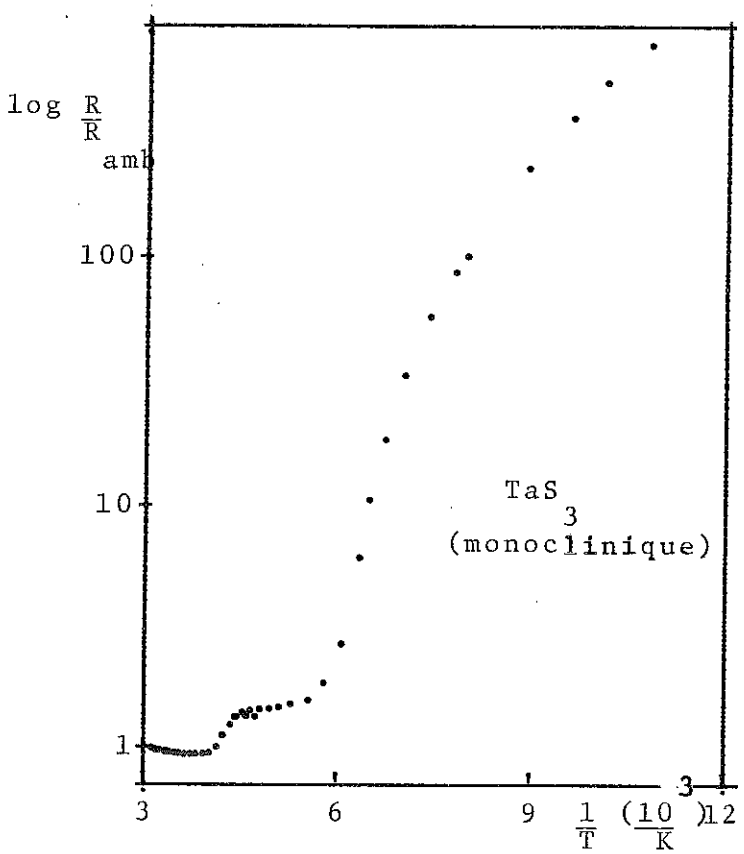


figure 26 c

$\sim$ 210 K (figure 25), qu'ils ont attribué à une transition de Peierls Cette supposition est appuyée par l'observation de taches de surstructure dans les photos de diffraction électronique en dessous de la transition avec la projection 0,25 c^*. Van Tendeloo et al.[49] et Tsutsumi et al.[50] confirment ce résultat et donnent les valeurs suivantes des périodes de la surstructure commensurable avec le réseau : $a' = 2a$, $b' = 8b$ et $c' = 4c$. L'unidimensionnalité de TaS_3 est bien mise en évidence dans les mesures de diffraction électronique par l'obtention de lignes diffuses à l'ambiante avec la même projection que les taches de surstructure qui apparaissent en dessous de 210 K.

B) Mesure de la résistivité de TaS_3.

Nous avons mesuré plusieurs échantillons de TaS_3 entre 30 K et 600 K. Les échantillons ont été fournis par Meerschaut et Rouxel du laboratoire de Nantes et C. Hermann du laboratoire T.J. Watson d'IBM. Comme les autres trichalcogénures, TaS_3 donne des cristaux en forme d'aiguille, mais très minces. Nous avons donc mesuré la résistivité des paquets de fils et de filaments individuels.

La figure 26a représente la variation du logarithme de la résistivité d'un cristal de la phase monoclinique de TaS_3 (les rayons X n'avaient donné sur ce cristal que les raies correspondant à cette phase). On observe aisément deux transitions, l'une vers 160 K ($\sim 6 \times 10^{-3} \frac{1}{K}$) et l'autre vers 250 K ($\sim 4{,}6 \times 10^{-3} \frac{1}{K}$). La première de ces transitions est d'une ampleur beaucoup plus grande que la deuxième. La variation devient à peu près linéaire vers les plus basses températures, c'est-à-dire que ρ suit une loi en $\exp\left[- \frac{E_o}{2kT} \right]$ avec $E_o = 114$ meV. Sur la figure 26b et 26c nous avons tracé les courbes correspondant à d'autres échantillons faits par Meerschaut et Rouxel, mais avec un mélange des deux phases. On remarque que les températures de transition ne varient pas, mais les amplitudes de transition varient d'un échantillon à l'autre et l'énergie d'activation E_o également. Sur la figure 26b, nous avons superposé en pointillés la courbe mesurée par Sambongi et al.[48]. Nous pouvons voir sur les figures 27a et b les courbes correspondant à deux échantillons préparés par Meerschaut et Rouxel, et qui ont donné, aux rayons X, la structure orthorhombique. Dans ces cristaux la transition à 160 K est presque absente, ce qui indique que cette transition correspond à la phase monoclinique. Il reste une petite

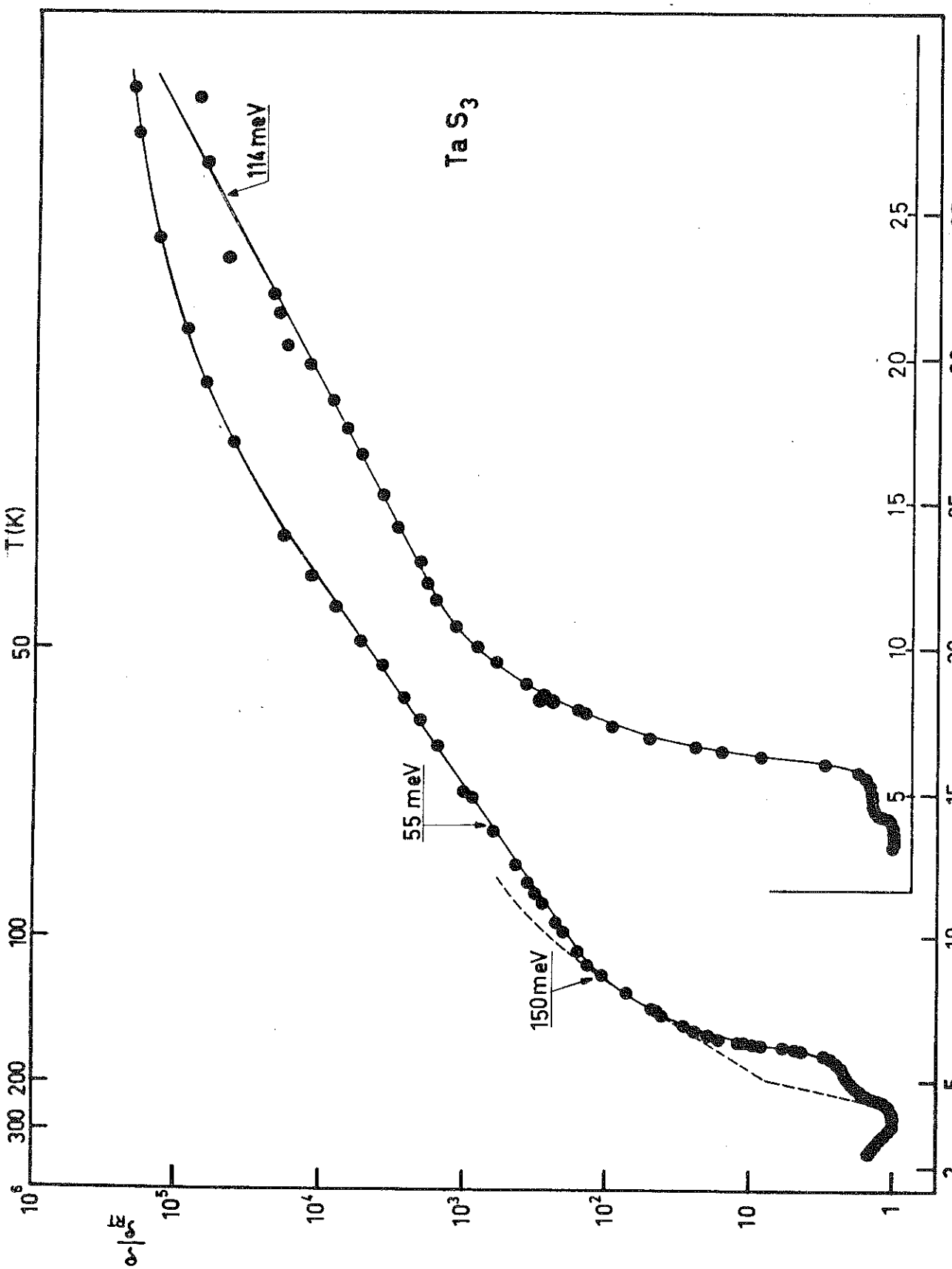

Ta S3
114 meV
55 meV
150 meV
T(K)
300 200 100 50
10⁶ 10⁵ 10⁴ 10³ 10² 10 1
σ/σ_RT
2 5 10 15 20 25 30 35
1000/T (1/K)
5 10 15 20 25

Figure 26

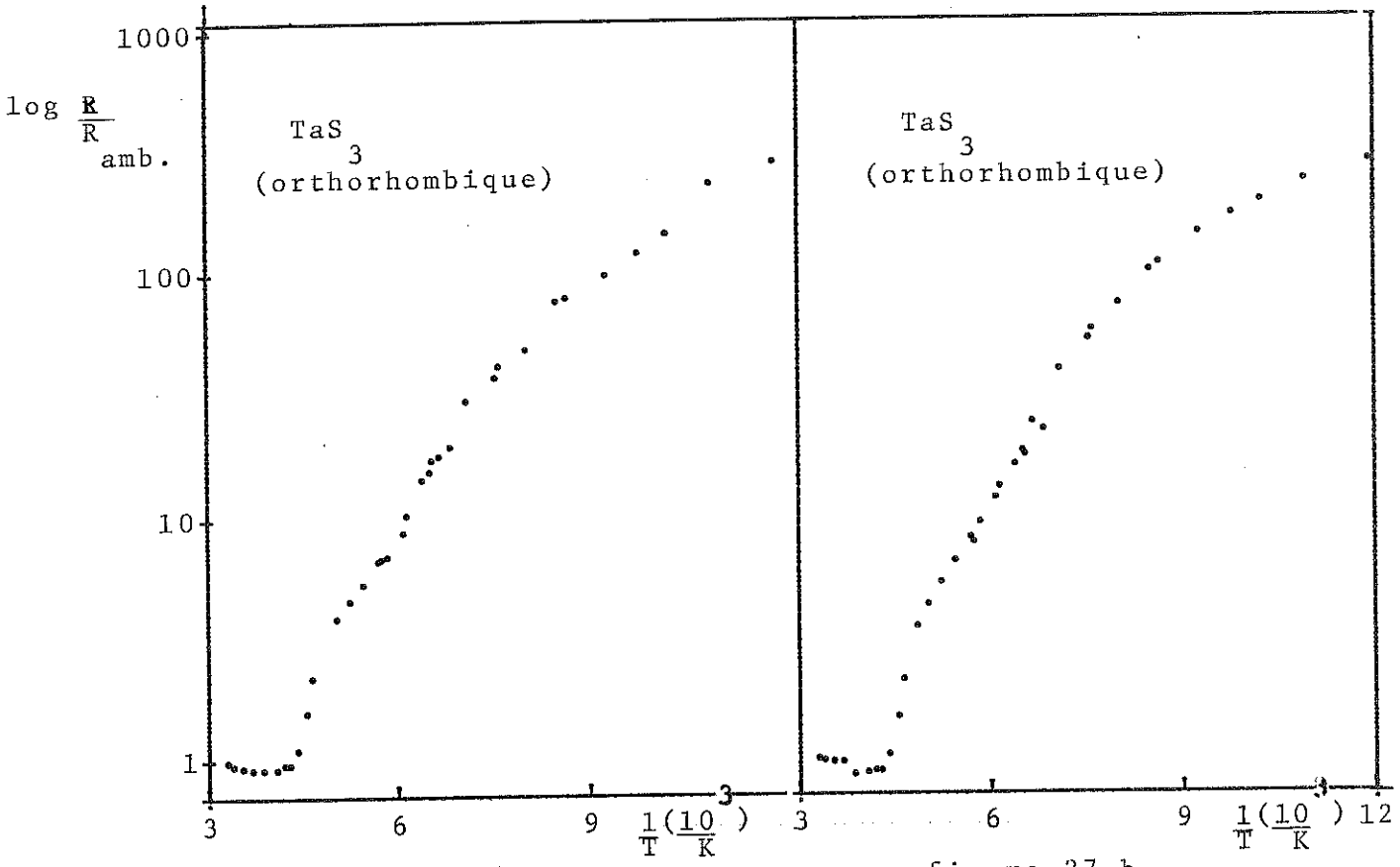


figure 27 a

figure 27 b

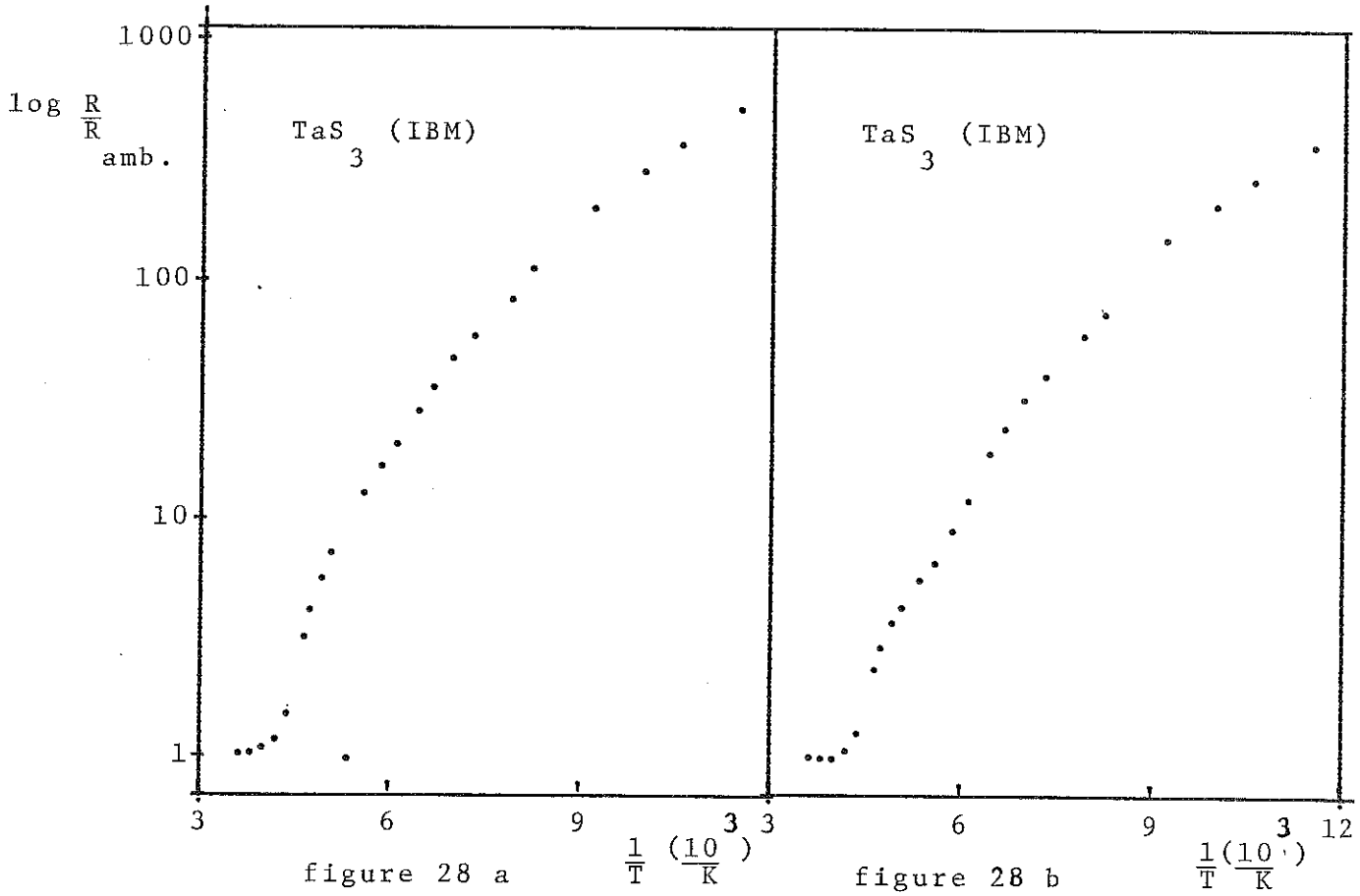


figure 28 a

figure 28 b

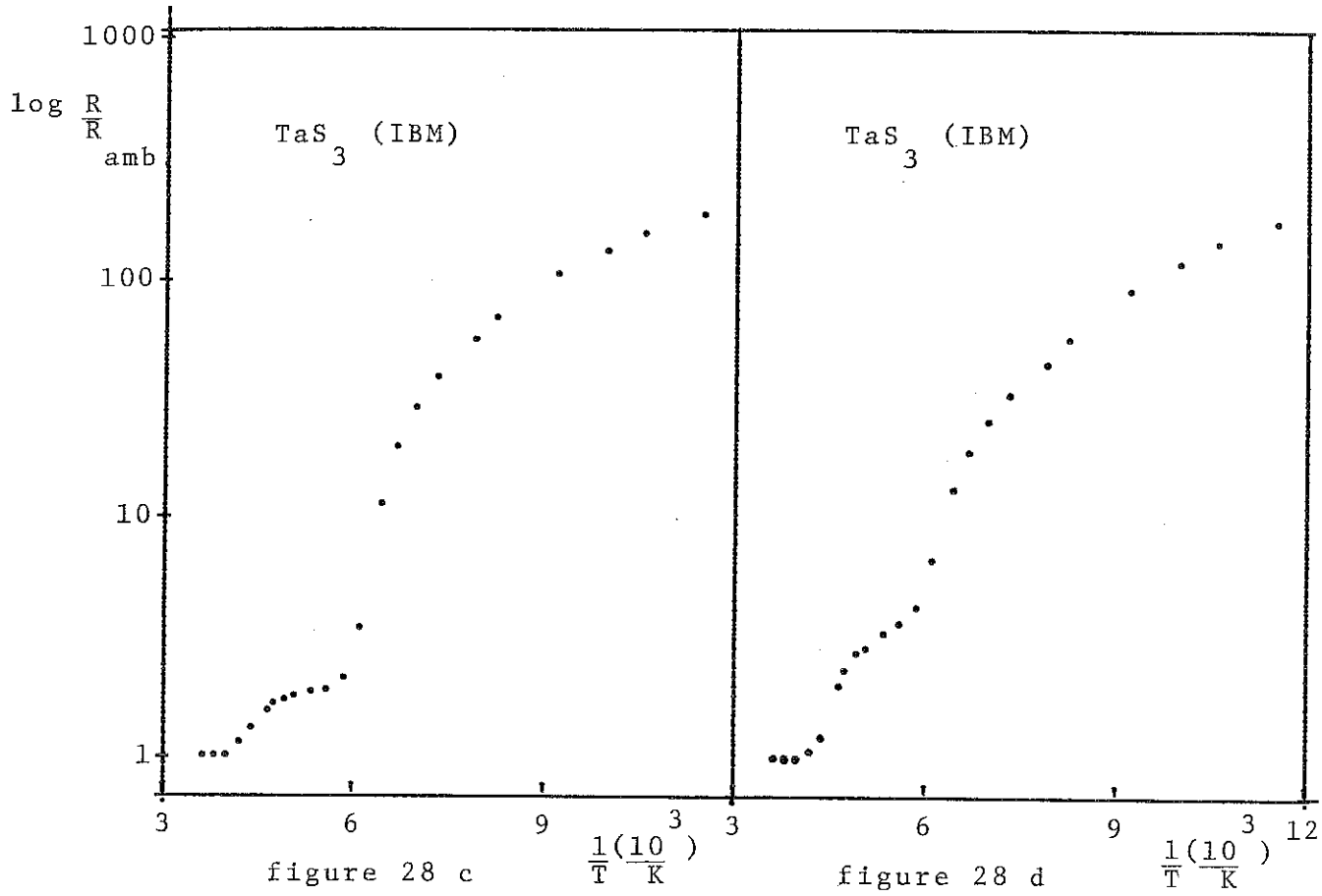


figure 28 c

figure 28 d

déviation vers 160 K, que nous pouvons associer à la présence d'un peu de phase monoclinique dans l'échantillon. De façon analogue nous pouvons considérer la petite transition à 210 K, sur la figure 26a, comme due à un petit pourcentage de phase orthorhombique dans cet échantillon. La figure 28 montre les courbes obtenues sur des échantillons préparés à IBM. L'échantillon de la figure 28a qui possède une seule transition à 210 K est évidemment orthorhombique, tandis que les autres correspondent à différents mélanges de deux phases.

D'après Meerschaut et Rouxel la phase orthorhombique peut être considérée comme plus riche en soufre que la phase monoclinique, mais en l'absence de dosages précis et de structures bien déterminées cette affirmation reste à confirmer.

Il y a, pourtant, un argument qui pousse à croire que la phase monoclinique est la phase stoechiométrique de TaS_3 : Meerschaut et Rouxel ont chauffé sous vide statique à 180°C le composé TaS_{3+x} préparé à 600°C dont la structure était orthorhombique. Une partie du soufre; qui correspond à $x = 0,1487$, s'est échappée du composé. Ce dernier a été ensuite chauffé à 350°C et 500°C, et on a observé une transformation partielle de la phase orthorhombique en phase monoclinique.

Mais il faut tenir compte du fait que, en général, dans les sulfures, la non-stoichiométrie se manifeste par un défaut de soufre. Dans ce cas-là, la phase orthorhombique serait la phase stoechiométrique TaS_3, et la monoclinique deviendrait $TaS_{2,85}$.

Un autre problème est celui des deux transitions : est-ce que chaque phase possède une température caractéristique (210 K pour l'orthorhombique et 160 K pour la monoclinique) ou est-ce que, par contre, la monoclinique a deux transitions, à 210 K et 160 K. En principe, dans tous les échantillons mesurés il existe toujours la transition à 210 K, mais il faut tenir compte du fait que la résistivité de la phase orthorhombique est environ 10 fois plus grande que celle de la monoclinique entre 160 et 210 K. Donc, dans un échantillon monoclinique, une petite quantité de la phase orthorhombique peut bien être la cause du petit palier de résistivité observé entre ces deux températures. Un mélange de phases nous expliquerait aussi les différentes énergies d'activation trouvées pour les différents échantillons à basse température.

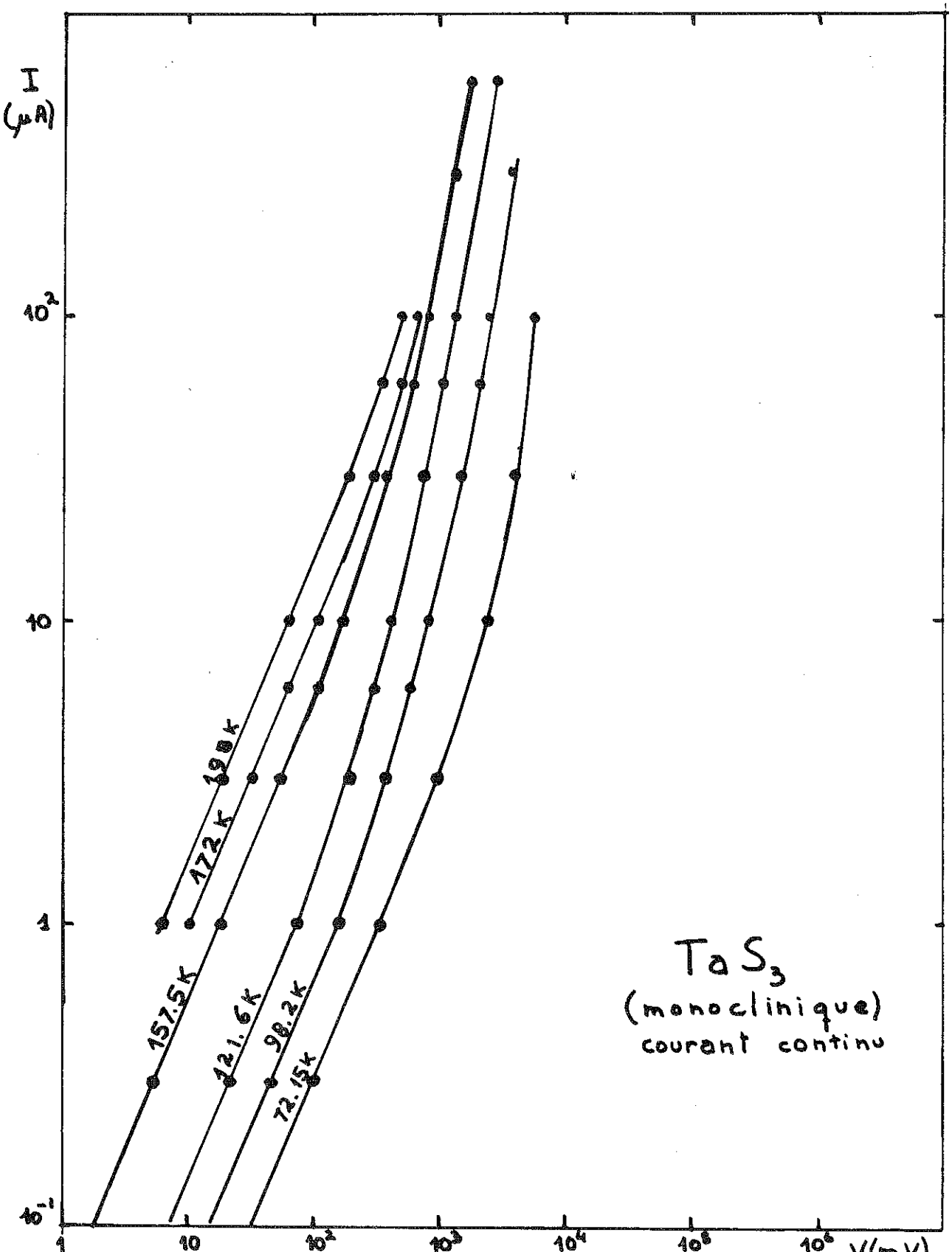

I
(μA)
10²
10
1
10⁻¹
1
10
10²
10³
10⁴
10⁵
10⁶
V(mV)
157.5K
121.6K
98.2K
72.15K
Ta S₃
(monoclinique)
courant continu

Figure 29

Donc la première interprétation (une seule transition à 160 K pour la phase monoclinique) semble être plus valable malgré que l'autre (2 transitions), soit plus tentante à cause des analogies qu'elle entraînerait entre $NbSe_3$ et la phase monoclinique, qui lui est isotypique.

C) Effets non-linéaires.

Les mesures faites montrent une non-linéarité de l'intensité en fonction de la tension, c'est-à-dire, une non-ohmicité de l'échantillon. En premier lieu, nous avons entrepris l'étude systématique de ce phénomène pour toutes les températures pour lesquelles les contacts de tension étaient peu résistifs (T > 77 K), en mesurant la caractéristique I-V en courant continu (figure 29). Evidemment, pour un matériel comme TaS_3, semiconducteur en dessous de l'ambiante, la pente $\partial\rho/\partial T$ est négative. On peut s'attendre, donc, à ce que le chauffage par effet joule produise une baisse de la résistance, et attribuer la non-linéarité à cet effet. Pour être capable de discerner l'importance du chauffage, nous avons réalisé un système de mesure à courant pulsé décrit dans l'appendice.

Malgré des problèmes techniques (mauvaise tenue des circuits intégrés à basse température), nous avons réussi à faire un certain nombre de mesures. Nous sommes sûrs que la non-linéarité n'est pas due au chauffage (figure 30), car nous pouvons déterminer sur l'écran de l'oscilloscope la longueur de l'impulsion pour laquelle l'échantillon commençait à chauffer. Sur la figure 31, nous voyons un cas typique. Nous envoyons une impulsion de courant dans l'échantillon et nous mesurons la tension correspondante sur l'oscilloscope. Si la durée de l'impulsion est trop longue (figure 31a) l'échantillon chauffe au bout d'un certain temps et sa résistance diminue. Mais si la longueur de l'impulsion est suffisamment courte (figure 31b), l'échantillon ne chauffe pas et nous mesurons sa vraie résistance.

Il reste aussi la possibilité d'un contact ayant une résistance non ohmique, mais comme nous avons fait nos mesures avec quatre contacts, cet effet doit être négligeable, car il n'y a pas de problèmes avec les contacts de courant, parce que nous mesurons directement le courant d'entrée. Et pour ce qui concerne les contacts de tension,

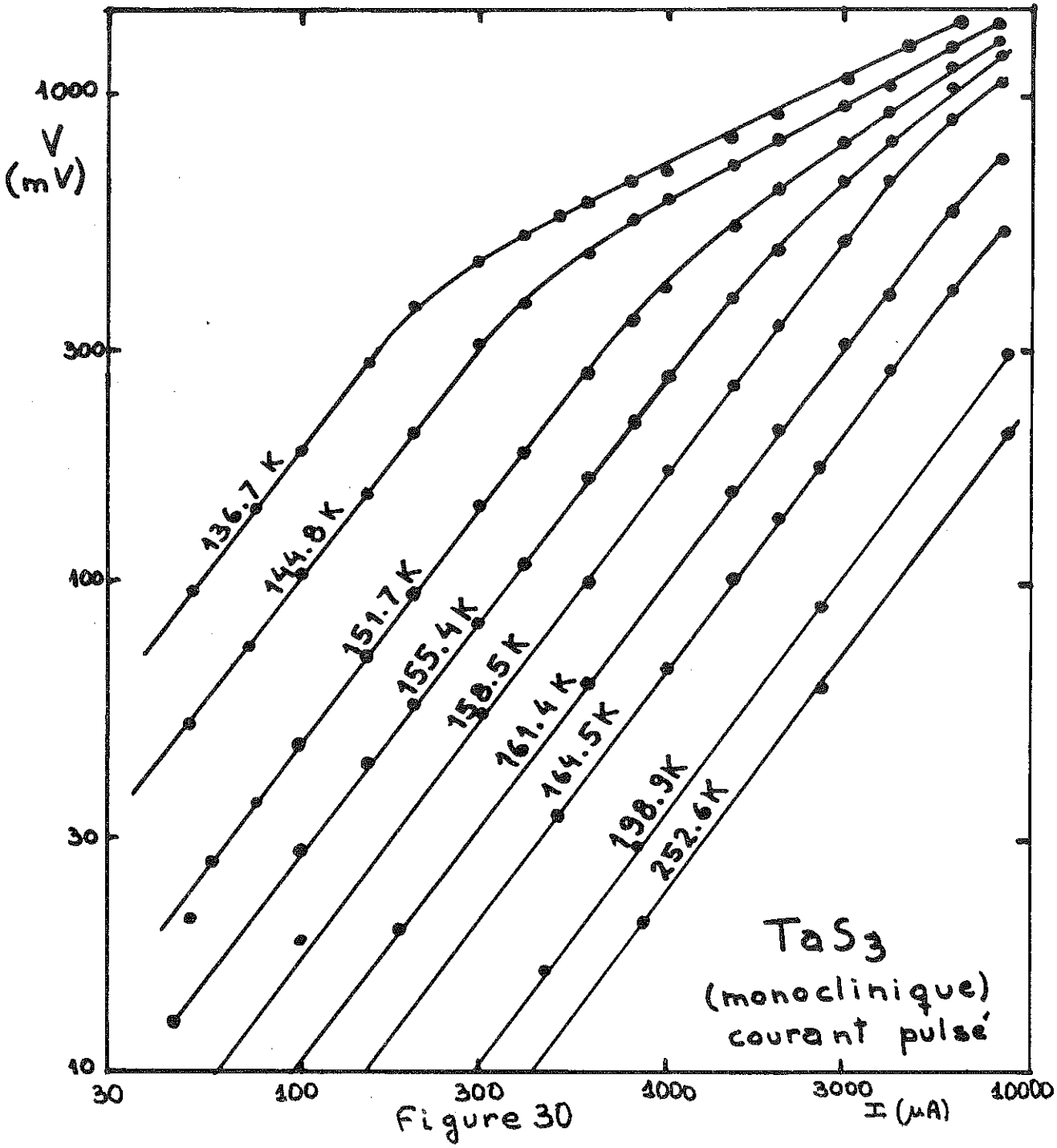


Figure 30

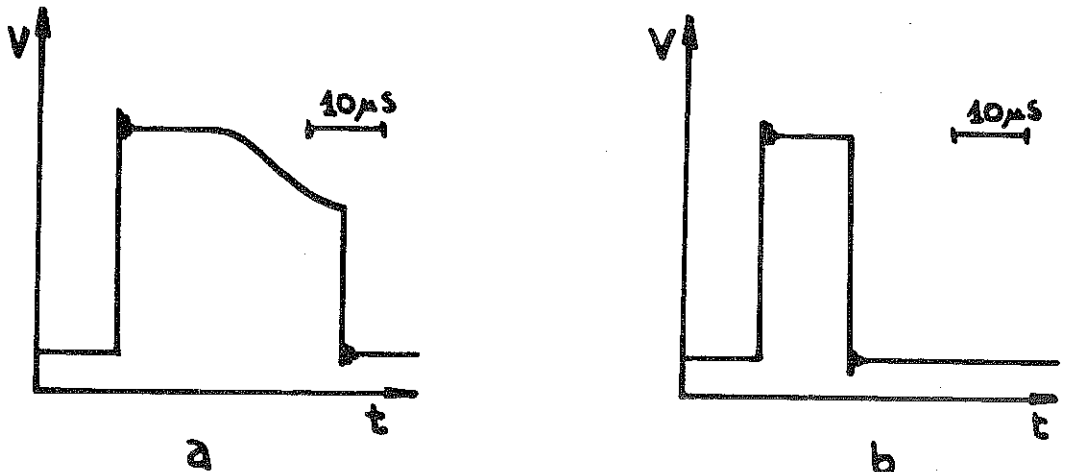


Figure 31

comme l'impédance du voltmètre est supérieure à $10^{10}\ \Omega$, et la résistance de l'échantillon est au plus de $10^{6}\ \Omega$, la fraction du courant qui passe par le voltmètre est seulement de 10^{-4} ; donc une non-ohmicité des contacts de tension ne doit pas être importante. Nous concluons que l'effet observé est intrinsèque à l'échantillon.

On peut attribuer ces non-linéarités principalement à trois causes. Deux d'entre elles sont des effets très communs dans les semiconducteurs et sont dus soit à l'ionisation de particules par le champ électrique, soit à l'ionisation par impact des particules chargées. Une autre explication est l'excitation de défauts (solitons) dans la structure de l'onde de densité de charge qui est piégée sur le réseau cristallin[24].

Le potentiel de piégiage est nécessairement périodique et dans sa forme la plus simple $V = V_o(1 - \cos \phi)$. D'autre part, le courant porté par l'onde de densité de charge dépend du mouvement cohérent de sa phase par rapport au réseau stationnaire. L'équation de mouvement de l'onde de densité de charge avec la phase comme coordonnée généralisée a été obtenue par Rice et al.[51] et est

$$\ddot{\phi} - C_o^2 \nabla_x^2 \phi + \omega_F^2 \frac{d[V_o(1 - \cos \phi)]}{d\phi} = 0$$

où C_o^2 est la vitesse de phase caractéristique et ω_F est la fréquence de piégiage. Cette équation est du type de Sine-Gordon et donc il existe une classe de solutions exactes non-linéaires, solitons, qui correspondent à des sauts de la phase de $\pm 2\pi$ localisées dans une longueur d $d \sim \frac{C_o}{\omega_F}\left(1 - \frac{v^2}{C_o^2}\right)^{1/2}$ et qui se propagent avec une vitesse v_o. Ces sauts de la phase peuvent être considérés comme des quasi-particules chargées avec une masse en repos M_ϕ et une énergie en repos de $M_\phi C_o^2$. Dans la limite des champs électriques nuls, ces particules peuvent être thermiquement excitées avec une énergie d'excitation de l'ordre de $M_\phi C_o^2$. La conductivité serait alors donnée par

$$\sigma_o = \sigma_o(T)\, e^{-\frac{M_\phi C_o^2}{T}} = \sigma_o(T)\, e^{-\frac{\Delta}{T}}$$

Qualitativement, le champ électrique fait diminuer le potentiel de piégiage, et par conséquence l'énergie d'excitation Δ des solitons. Nous donnerons alors des conductivités électriques différentes pour des champs électriques différents, c'est-à-dire, des effets non-linéaires.

C H A P I T R E IV

$TaSe_3$

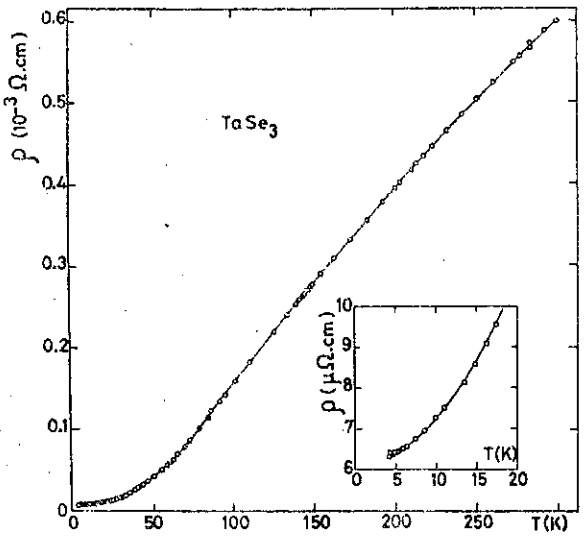


Figure 32

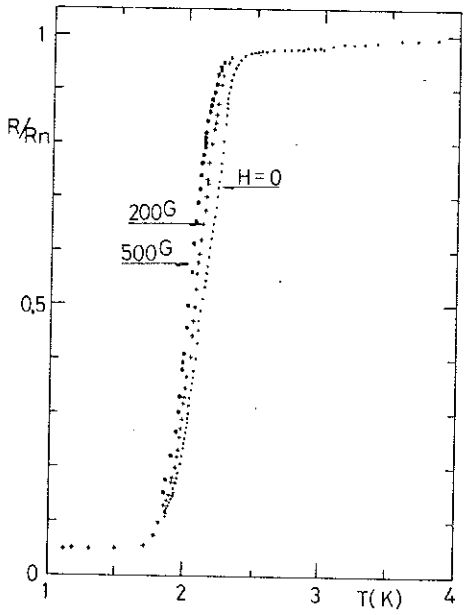


Figure 33

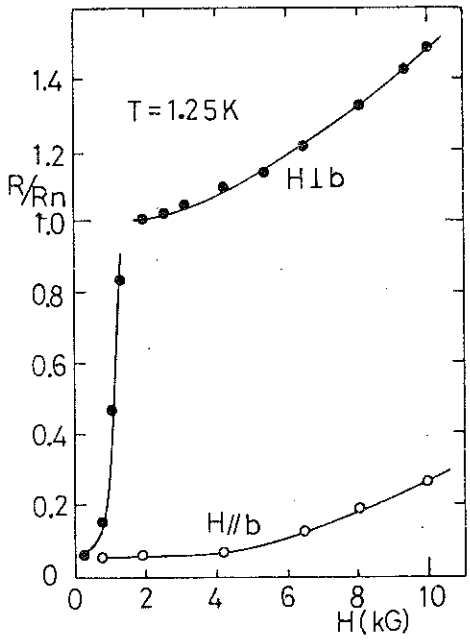


Figure 34

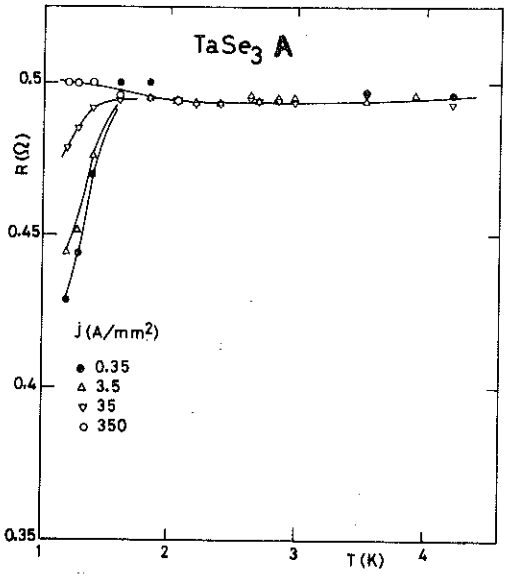


Figure 35

I - PROPRIETES DE $TaSe_3$

Les premières mesures faites sur ce composé ont été publiées par Haen et al. [26] (figure 32). Ils ont trouvé une variation monotone avec la température, métallique jusqu'à 4 K. La résistivité à la température ambiante est d'environ 6×10^{-4} Ωcm. Sambongi et al. [52] ont mesuré la résistivité en dessous de 4 K, et trouvé une transition supraconductrice à 2,1 K (figure 33). L'anisotropie des champs critiques est très marquée (figure 34). Monceau et al.[42] ont mesuré la susceptibilité en fonction de la pression et de la température jusqu'à 50 mK et n'ont pas trouvé, pourtant, d'effet Meissner jusqu'à $\sim$ 6 Kbar ; ceci exclut la possibilité d'état supraconducteur massif dans $TaSe_3$. Fleming et al. [53] ont étudié les oscillations Schubnikov - de Haas et ils ont trouvé environ 20 fréquences différentes. La branche ayant la fréquence la plus basse montre relativement peu d'anisotropie dans le plan ac (de l'ordre de 1 à 3) tandis que l'anisotropie entre le plan ac et l'axe b a une valeur d'au moins 8. Ce comportement général montre qu'une partie de la surface de Fermi est constituée d'ellipsoïdes allongés dont l'axe principal est situé selon l'axe b.

II - RESISTIVITE DE $TaSe_3$

A) Mesures en dessous de 4,2 K.

Indépendamment de Sambongi et al. [52], nous avons entrepris l'étude de la résistivité en dessous de 4,2 K, qu'il avait été jusqu'à ce moment-là impossible de faire à cause de l'oxydation des contacts. Nous avons effectué une nouvelle série de mesures avec des contacts améliorés : fils d'or noués sur l'échantillon et contacts renforcés par de la peinture d'argent, l'échantillon étant tenu seulement par ces fils d'or afin d'éviter des contraintes uniaxiales dues aux contractions différentes de l'échantillon et du support. Deux de ces échantillons, A et B, ont montré une chute supraconductrice à 1,5 K (figures 35 et 36).

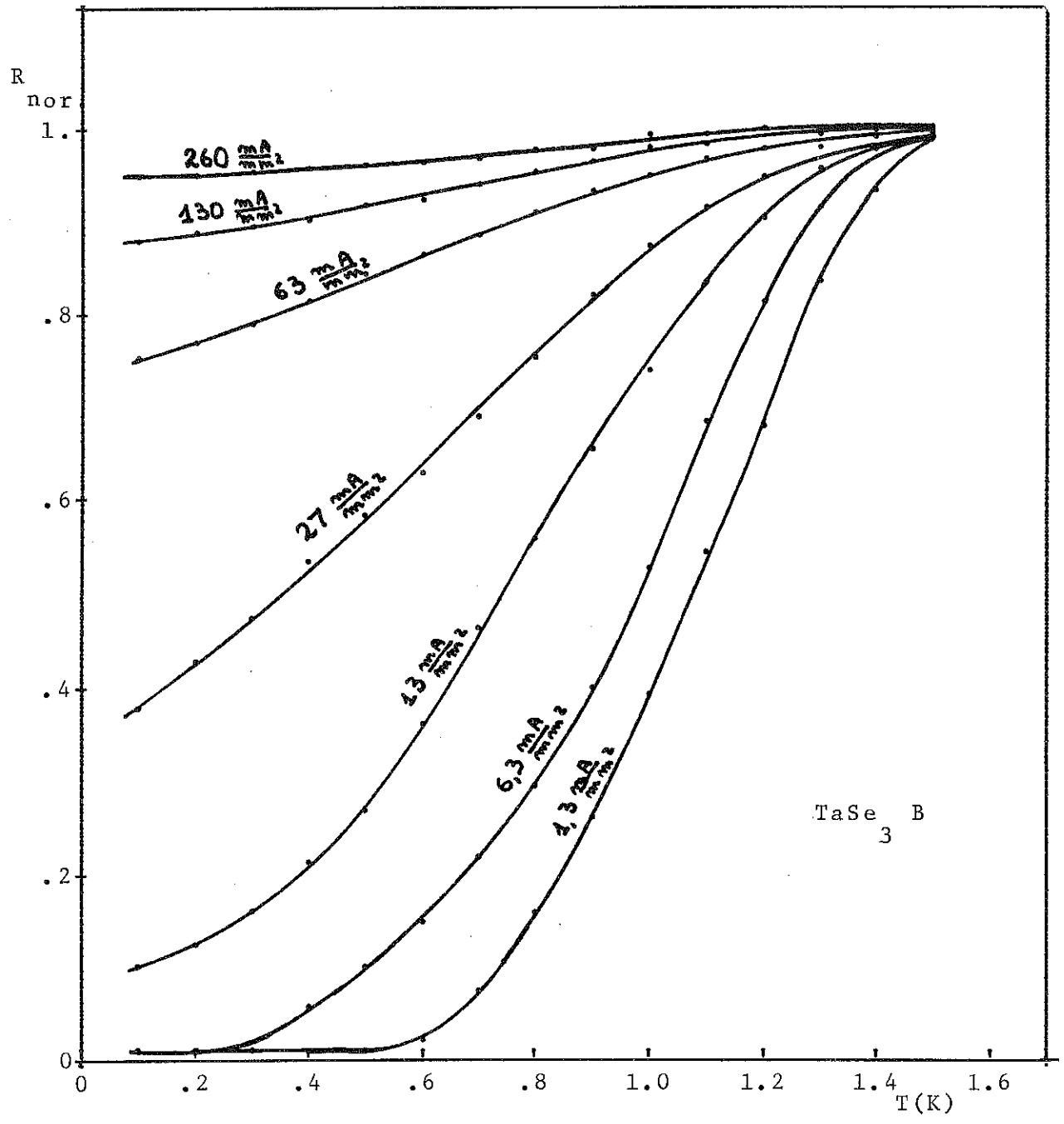

R
nor
1.
.8
.6
.4
.2
0
260 mA/mm²
130 mA/mm²
63 mA/mm²
27 mA/mm²
13 mA/mm²
6,3 mA/mm²
1,3 mA/mm²
TaSe3 B
0
.2
.4
.6
.8
1.0
1.2
1.4
1.6
T(K)

figure 36

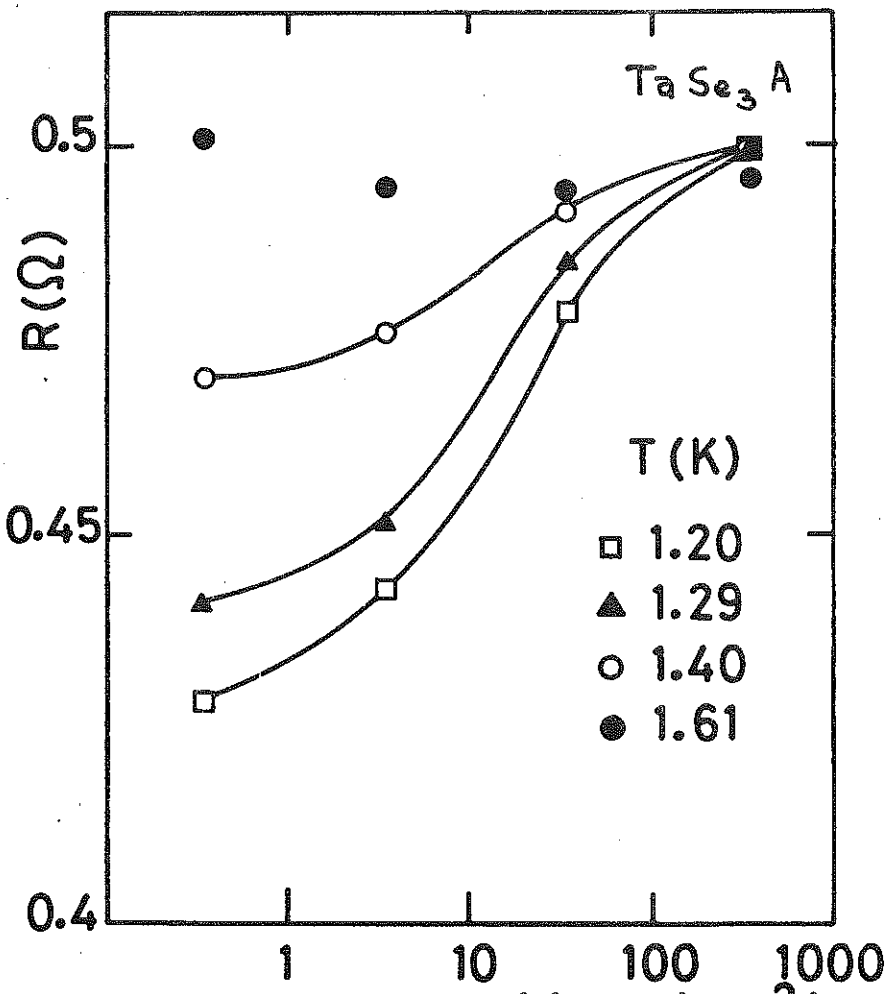


Figure 37a

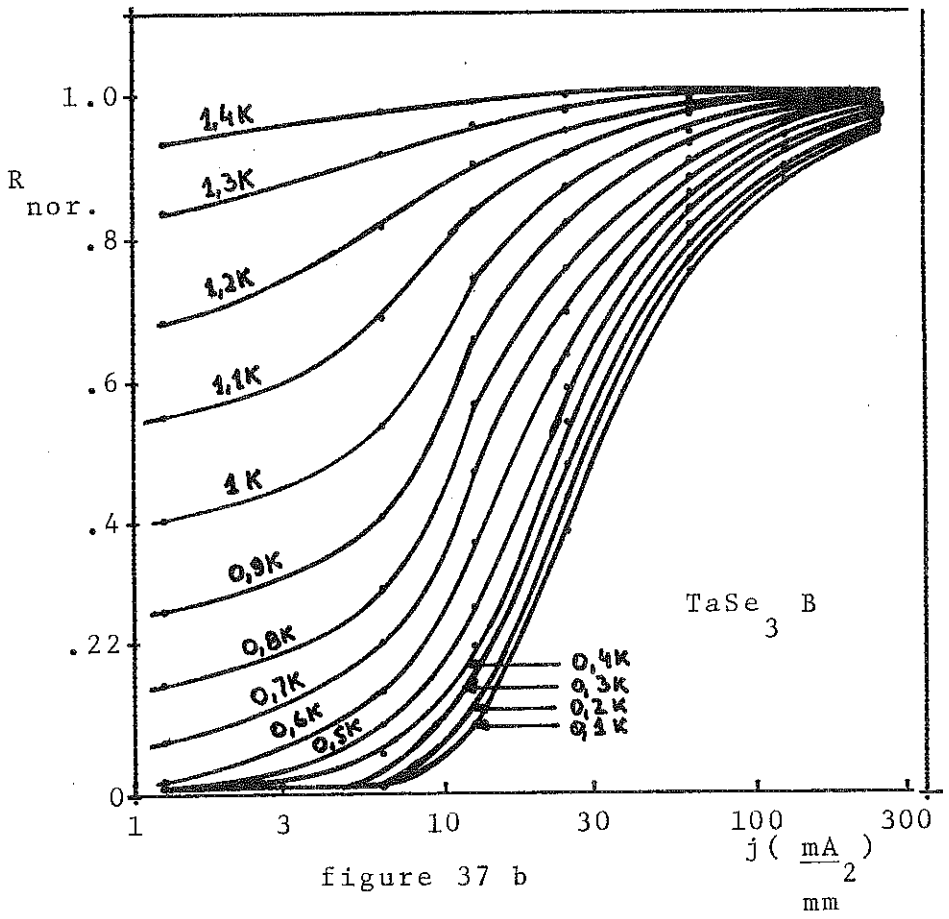


figure 37 b

Cette température est inférieure à celle trouvée par Sambongi et al.[52].

A 1,2 K, la chute est d'environ 90 % par rapport à la résiduelle à 4,2 K, et dans le cas de l'échantillon B, la mesure faite par Mignot, Lapierre et Haen, dans un appareil à dilution jusqu'à 7 mK donne une résistance négligeable dans la limite de précision(fig.36). Nous observons aussi un effet non-linéaire avec le courant, c'est-à-dire (qu'au-dessous de la température) de transition, la résistance mesurée dépend du courant utilisé (figures 35 et 36). Nous pouvons porter sur un graphique la variation de la résistance par rapport au courant avec la température comme paramètre (figures 37a et b). Si sur les courbes de la figure 37b, nous définissons pour chaque température une densité de courant critique, j_c, (comme étant celle pour laquelle la résistivité est la moitié de la valeur entre celle à faible courant et celle à fort courant)nous observons que la dépendance avec la température de cette j_c est proportionnelle à exp[-AT] (figure 38). Nous verrons plus tard que la même dépendance existe pour $NbSe_3$.

B) Mesures entre 4,2 K et 600 K.

La résistivité de $TaSe_3$ entre 4,2 K et 300 K avait déjà été mesurée par Haen et al.[25] (figure 32) mais les problèmes de contacts mentionnés précédemment avaient suscité de nombreuses difficultés : la tension de l'échantillon changeait brusquement au cours de l'expérience, ce qui imposait des raccordements de portions de courbes et rendait difficile une interprétation des résultats. Nous avons mesuré la résistivité de nouveaux échantillons, et trouvé la même variation en température (figure 39), sauf qu'entre 200 K et 300 K la courbure est plus forte que celle qu'avaient mesuré Haen et al.[25].

La dépendance de la résistivité avec la température peut être décrite par la règle de Matthiessen $\rho(T) = \rho_o + \rho_i(T)$, où, ρ_o est la résistivité résiduelle différente pour chaque échantillon et $\rho_i(T)$ est le terme intrinsèque, fonction de la température, que l'on obtient simplement par soustraction. La variation de $\rho_i(T)$ est portée sur la figure 40a en coordonnées log-log en fonction de la température, en même temps que les valeurs obtenues par Haen et al. Nous pouvons aisément voir une dépendance en $T^{2,2}$ pour les deux échantillons entre 2 K et $\sim$ 75 K, sauf dans la région 20-30 K, où nous observons un petit écart dans les deux échantillons. Malgré les vérifications et efforts, nous n'avons pas pu déterminer l'origine de cet écart.

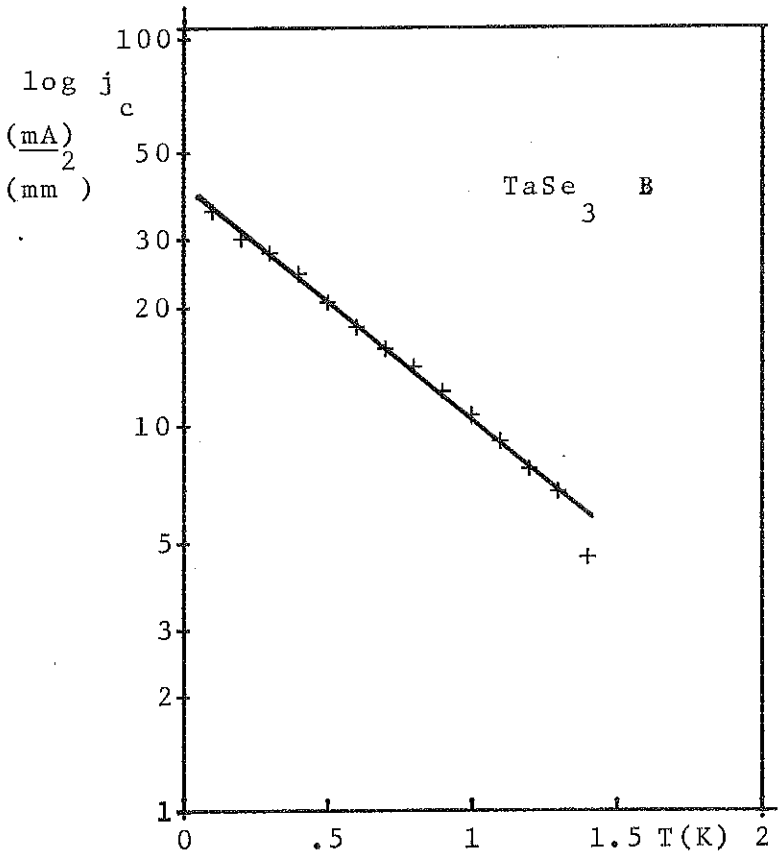


figure 38

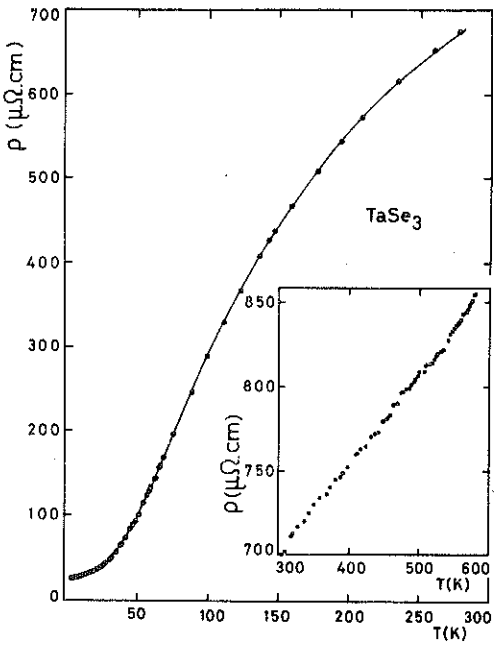


Figure 39

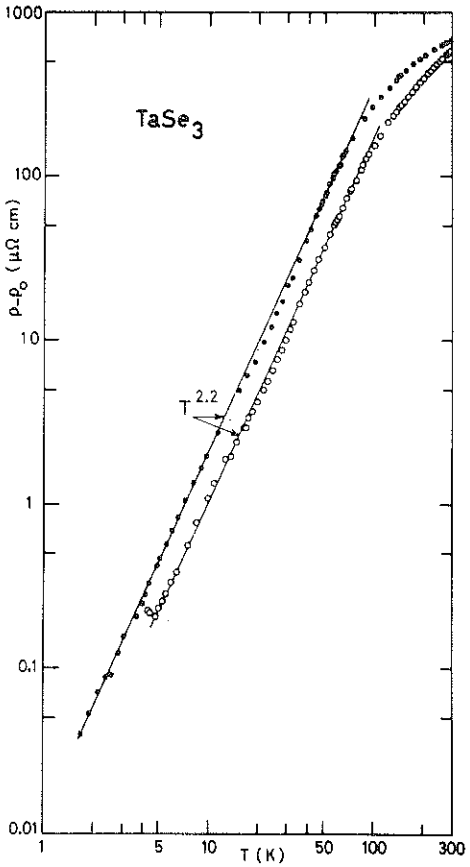


Figure 40a

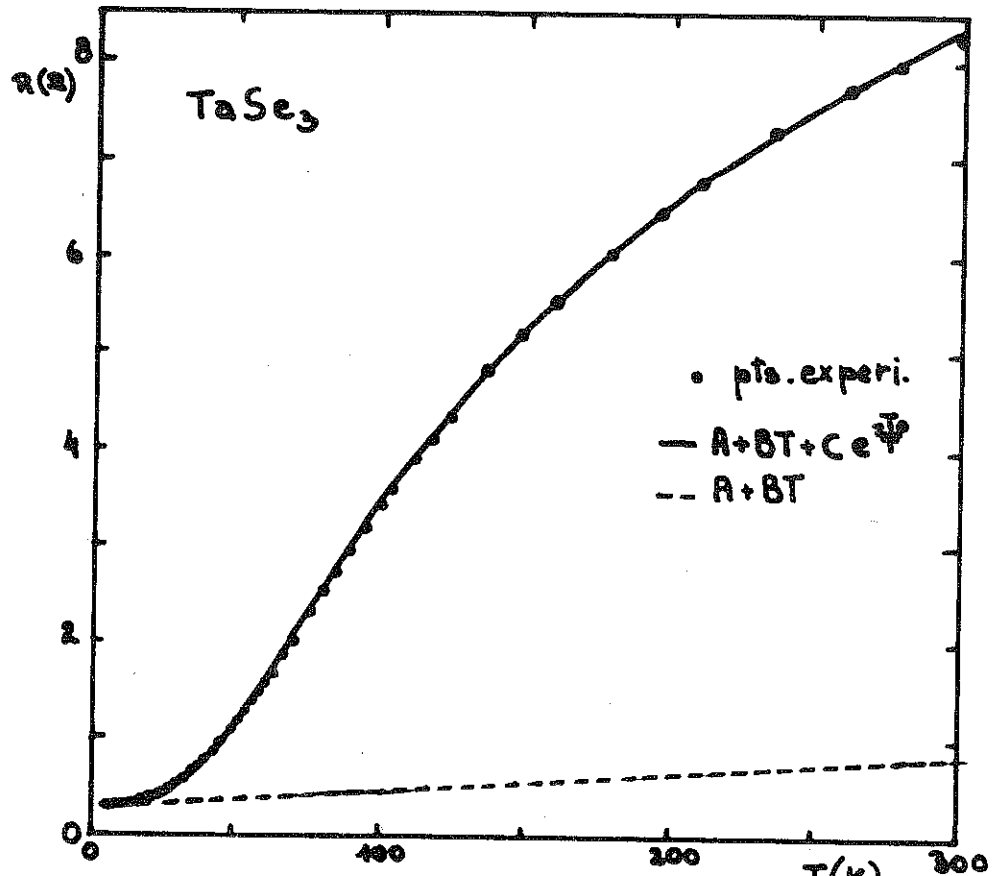


Figure 40b

D'autre part, nous avons ajusté la courbe de résistivité avec une fonction du type $A + BT + Ce^{-\frac{T_o}{T}}$, formule qui est très bien suivie par les résistivités des composés A15 à haute température. Nous voyons sur la figure 40b le résultat de cet ajustement, qui s'avère presque parfait pour un jeu de paramètres A = 0,3096, B = 2,826 x 10^{-3}, C = 11,435 et T_o = 132,6 K, semblables à ceux obtenus pour les A15 (par exemple, $T_o \sim 170$ K pour V_3Si et ~ 130 K pour Nb_3Ge).

Nous avons aussi mesuré la résistivité de $TaSe_3$ au-dessus de 300 K et jusqu'à 600 K, à l'aide du four décrit dans l'appendice. Nous avons dû prendre un échantillon différent du précédent, à cause de la nature destructive de l'expérience : nous augmentions la température jusqu'à la décomposition de l'échantillon. Les contacts étaient faits seulement avec des fils d'or noués, car les hautes températures détruisent rapidement les contacts à la laque d'argent. Les résultats obtenus montrent (encadré de la figure 39) que $TaSe_3$ reste métallique jusqu'à sa décomposition.

Donc nous n'avons pas pu, dans $TaSe_3$, mettre en évidence une transition analogue à celle de $NbSe_3$.

$TaSe_3$ reste ainsi le plus métallique des composés étudiés, c'est-à-dire, reste normal sans aucun type de transition jusqu'à ce qu'il devienne supraconducteur à basses températures. Notre température de transition de 1,5 K est plus faible que celle de 2 K de Sambongi et al., ce qui peut être attribué à la présence d'impuretés magnétiques (nous pouvons même observer un petit minimum vers 2 K dans notre figure 35, attribuable à un effet Kondo), qui peuvent être responsables de la faible composante paramagnétique, qui, à bas champs correspond à 50 ppm de fer dans les courbes d'aimantation [42]. Néanmoins, l'anisotropie doit être assez grande comme le montrent les mesures faites par Yamamoto [54]. Il a trouvé une large anisotropie de H_{c_2} dans le plan contenant l'axe b et perpendiculaire au ruban de $TaSe_3$ (plan 201) avec la valeur maximale de H_{c_2} le long de l'axe b. H_{c_2} est aussi anisotrope dans le plan perpendiculaire à l'axe b avec un maximum le long de l'axe c. Il en a déduit un rapport de masses effectives $m \perp (201)/m_{// b} \sim 700$.

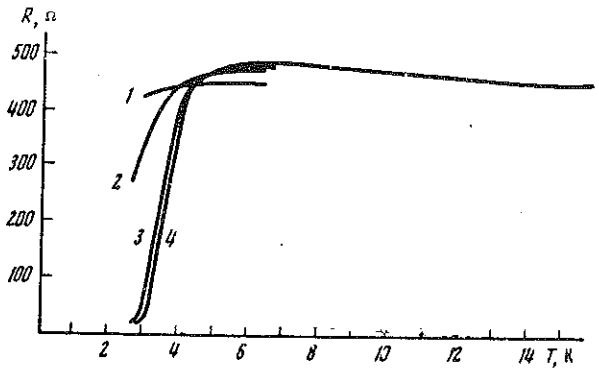


Figure 41 a

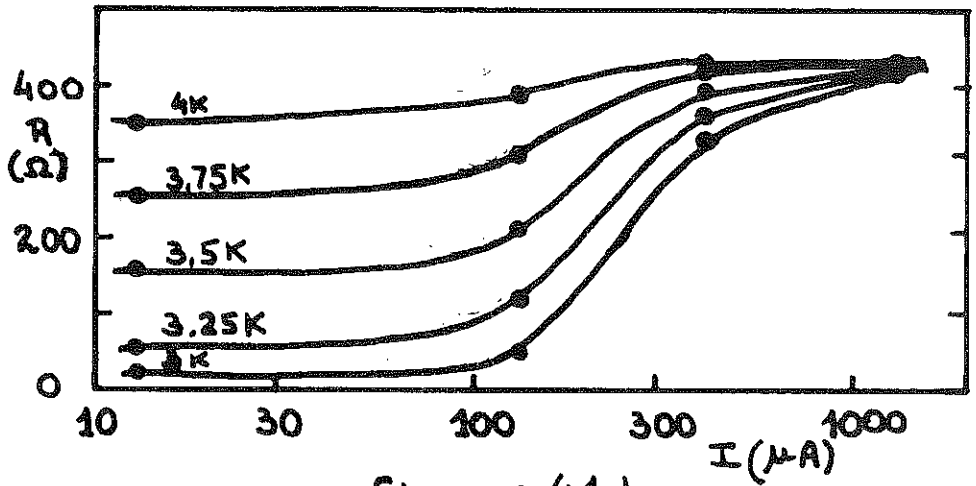


Figure 41 b

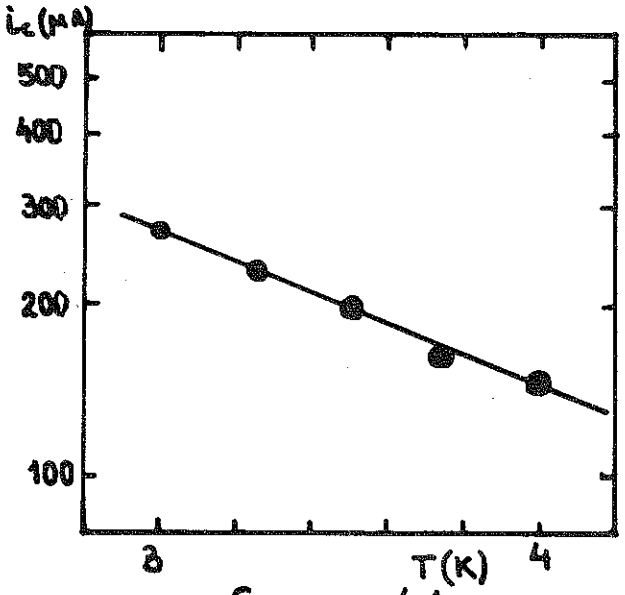


Figure 41c

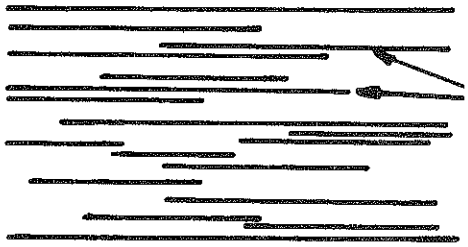


Figure 42

La non-linéarité dans la transition à 1,5 K ainsi que l'absence d'effet Meissner jusqu'à 50 mK est difficile à expliquer. Il existe, pourtant, un cas où des non-linéarités en fonction du courant analogues, à $TaSe_3$ ont été observées. Bogomolov et Kumzerov [56] ont réussi à former des filaments de mercure très fins ($\sim$ 20 Å) dans une matrice d'amiante. Ces filaments sont séparés d'une distance d'environ 200 Å. Ils ont mesuré la résistivité. La transition supraconductrice du mercure à $\sim$ 4 K existe encore, mais il y a un effet du courant sur la transition semblable à celui de $TaSe_3$ (voir figure 41). En analysant leurs résultats, nous avons trouvé que le courant critique avait le même comportement en e^{-AT} comme pour nos échantillons. Ce fait, l'absence d'effet Meissner et la très forte anisotropie des champs critiques donnent poids à la supposition que $TaSe_3$ est un supraconducteur filamentaire, mais l'origine de ces filaments est difficile à expliquer. Néanmoins, comme les échantillons que nous avons mesurés n'ont pas été étudiés cristallographiquement, nous ne connaissons pas leur qualité cristalline. Les échantillons se clivant très facilement selon l'axe b, il est possible qu'il existe des fissures le long de cet axe, en transformant notre échantillon massif dans un faisceau de petits filaments ($d < 1\ \mu$) qui peuvent être à l'origine du comportement anormal.

Nous pouvons penser que notre échantillon ait une structure du type de celle de la figure 42, c'est-à-dire formé à partir de petits filaments de différents longueurs et diamètres provoqués par la fissuration due aux manipulations, refroidissements, etc... Dans chaque région il y aurait un filament de courant critique plus faible, qui ferait transiter tous les filaments en parallèle avec lui au moment où ce courant critique serait atteint. Nous aurions donc des résistances en série qui donneraient des courbes de résistance en fonction de la température pour différents courants de la même allure que les courbes mesurées. Il faut supposer, néanmoins un courant critique de chaque petit filament de la forme $j_c = j_{c_o}\ e^{-AT}$, qui semble être intrinsèque à des filaments de quelques distances interatomiques d'épaisseur, et aussi une certaine longueur de transition pour tenir compte du fait que, à une température donnée, nous n'obtenons pas une résistivité nulle même avec des courants très faibles. Cette dernière condition est tout à fait acceptable, car certaines études [57,58] montrent que les fluctuations thermiques sur des filaments minces ($\xi > d$) donnent une largeur de transition non-négligeable.

L'analogie entre les résistivités des matériaux A15 et celle de $TaSe_3$ attire l'attention parce que, comme les tricholcogénures, ils présentent des transitions structurales. Beaucoup de modèles qui essayent d'expliquer la transition martrusitique dans V_3Si, par exemple, prennent base dans le caractère unidimensionnel de chacune des trois chaînes orthogonales des métaux de transition dans ces composés. Dans $TaSe_3$, nous avons aussi des chaînes de tantale, dont le couplage interchaînes est mal connu. L'analogie peut être donc portée plus loin, et le fait de n'avoir pas trouvé encore signe d'une transformation structurale dans la résistivité ne doit pas surprendre, car il est bien connu qu'il est très difficile de mettre en évidence la transformation dans la résistivité de V_3Si.[55] La recherche d'une transformation structurelle dans $TaSe_3$ mérite donc d'être continuée par d'autres moyens comme pourrait être la mesure des constantes élastiques, ou de la chaleur spécifique, qui se sont révélés plus puissants pour étudier les composés A15.

CHAPITRE V

$NbSe_3$

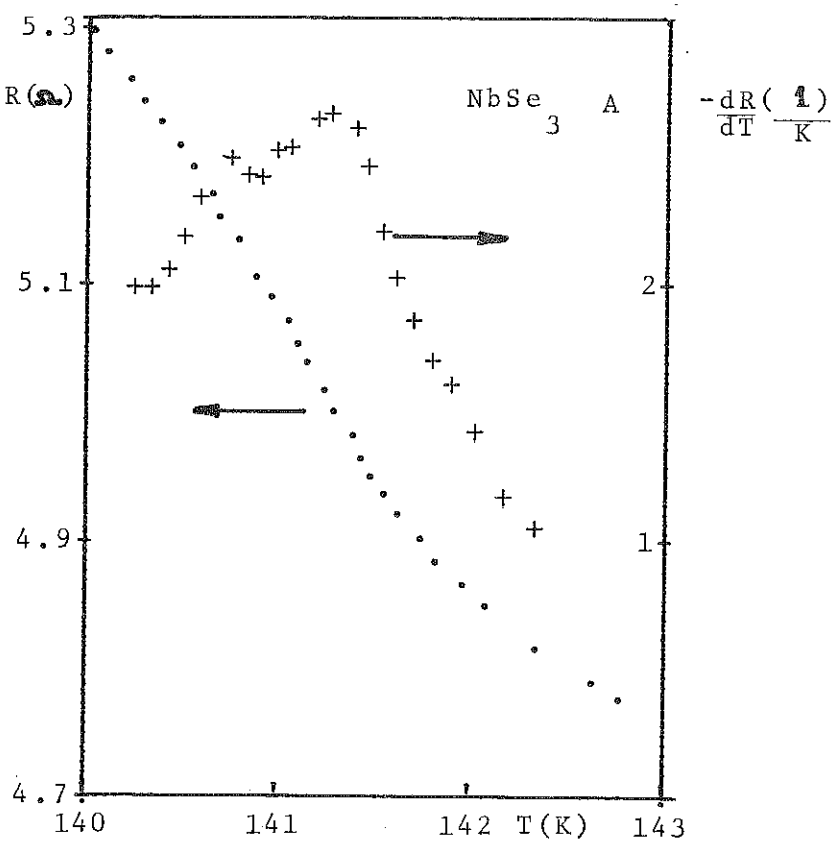


figure 43a

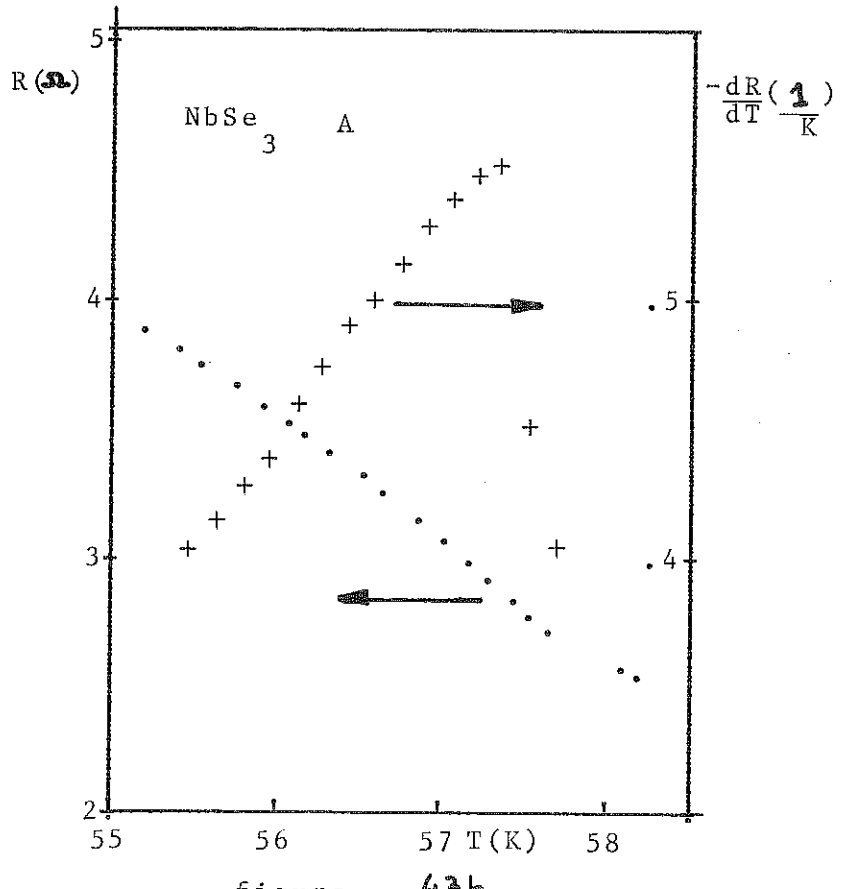


figure 43b

I - DETERMINATION DES TEMPERATURES T_1 ET T_2 D'APPARITION DES ONDES DE DENSITE DE CHARGE DANS LA RESISTIVITE

Des mesures précises de la résistivité sur les ferromagnétiques près de la température de Néel ont montré que la dérivée de la résistivité diverge à ce point là. Plus récemment, des expériences analogues faites par Horn et Guidotti [59] ont montré aussi que la dérivée de la résistivité diverge à une certaine température. Dans ce cas là, il est supposé que la température de la divergence est la température critique, car cette dérivée suit une loi de puissance en fonction de la variation T/T_c près de T_c.

Dans le but de déterminer plus exactement les températures de transition des deux ondes de densité de charge dans $NbSe_3$, nous avons soigneusement mesuré la résistivité de $NbSe_3$, à faible champ électrique, près des deux transitions.

Nous avons enregistré la tension de l'échantillon pendant qu'un chauffage régulier faisait monter la température, à peu près uniformément dans le cryostat décrit dans l'Appendice. Tous les 0,1 K environ, nous avons noté la valeur de la température et de la résistivité correspondante.

Le calcul de la dérivée est fait, en considérant six points consécutifs et en calculant la pente moyenne par moindres carrés sur ces points ; la température attribuée à cette pente est la température moyenne de ces 6 points.

Sur la figure 43a nous voyons la dérivée de R(T) au voisinage de T_1. Nous notons plutôt un pic de $-dR/dT$ qu'une divergence. Mais si nous supposons que la température du pic est la température de transition, nous avons donc $T_1 = 141,3 \pm 0,2$ K. Pour l'autre température (figure 43b), la situation est analogue et nous obtenons $T_2 = 57,3 \pm 0,2$ K.

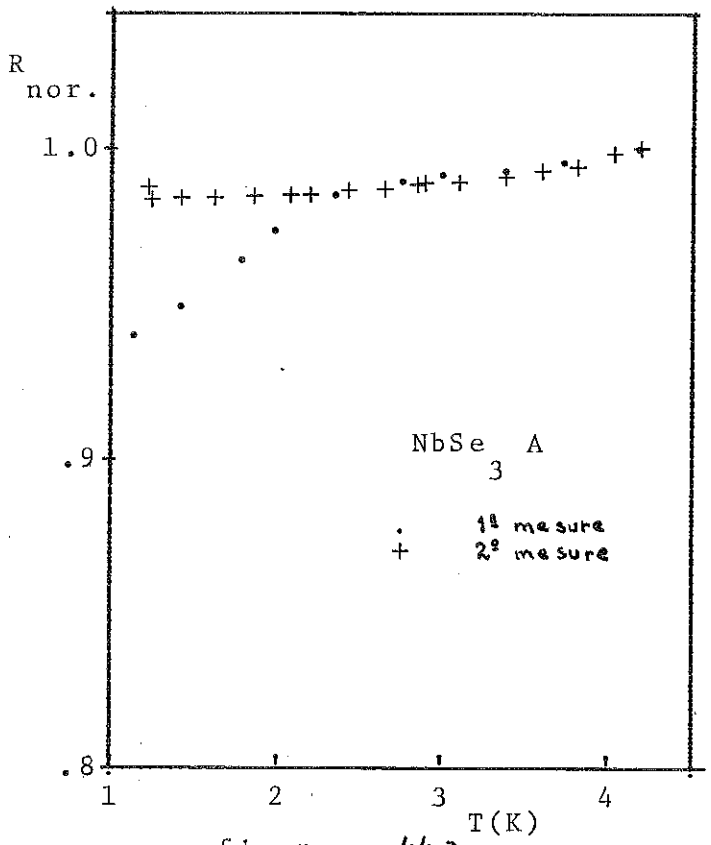


figure 44 a

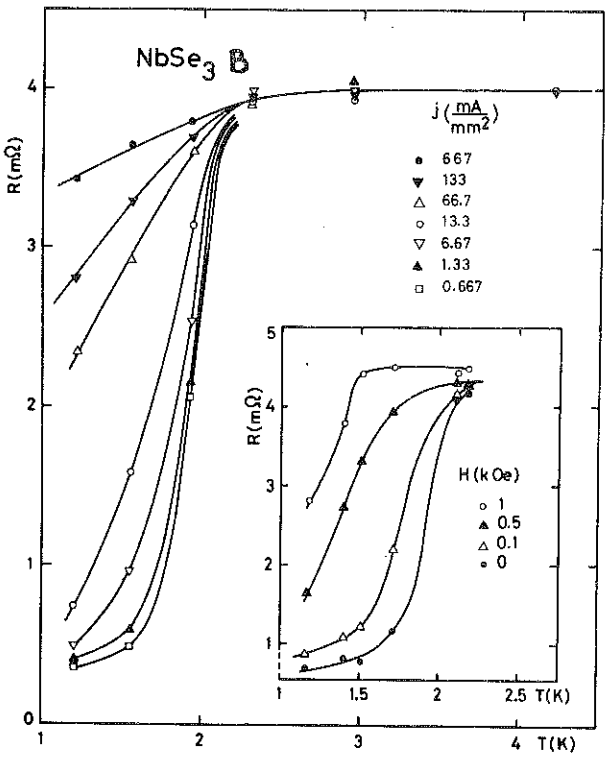


Figure 44 b

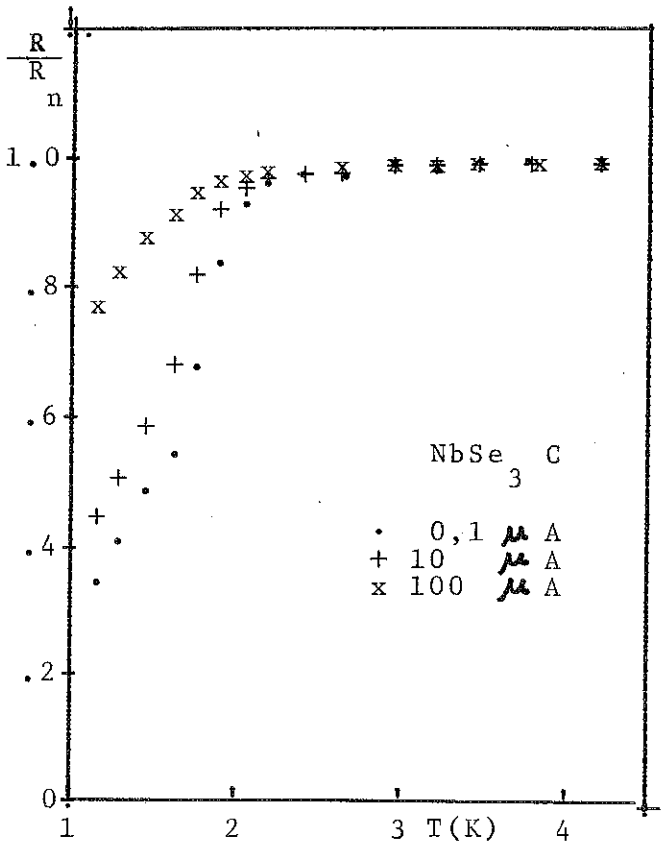


figure 45 a

II - MESURES EN DESSOUS DE 4,2 K

A) Résistivité.

La résistivité en dessous de 4,2 K jusqu'à 1 K avait déjà été mesurée par Haen et al.[20]. Mais, tous les échantillons utilisés n'avaient pas montré le même comportement : certains d'entre eux avaient une sorte de chute vers 3 ou 2 K. Il était nécessaire donc d'entreprendre une étude plus précise du comportement de la résistivité en dessous de 4 K.

Plusieurs échantillons ont été mesurés. Celui que nous appellerons A montrait une chute vers 2 K. Mais après avoir été démonté et remonté (nous avons dissout les contacts de laque à l'argent avec de l'acétone pour en coller de nouveaux), cet échantillon ne présentait plus de chute (figure 44a). Nous nous sommes donc rendu compte de l'importance de la manipulation de ces échantillons délicats. Nous avons aussi pensé que la transition pouvait être provoquée par la nature des contacts utilisés. Afin de tester ceux-ci, nous les avons améliorés. Les contacts ont été faits cette fois avec des fils d'or noués autour de l'échantillon, sans ajouter de laque à l'argent (échantillon B). D'autre part, nous avons pris un fil de cuivre et un de constantan et nous avons collé quatre contacts avec de la laque à l'argent afin de pouvoir observer le comportement des contacts sur des échantillons connus. L'échantillon B de $NbSe_3$ monté de la façon qui vient d'être décrite montre clairement (figure 44b) une chute d'environ 80 % de la valeur à 4,2 K vers une température de 2,2 K, tandis que la variation de la résistivité des échantillons témoins de cuivre et de constantan était tout à fait normale. Mais cet échantillon B, constitué d'un paquet de filaments, avait été collé aux deux extrêmités (amenées de courant) sur sa plaquette-support. Il était donc possible que cette plaquette et l'échantillon se contractent différemment, provoquant une tension uniaxiale sur ce dernier ; sachant que $NbSe_3$ devient supraconducteur sous pression[42], nous avons préparé plusieurs échantillons soit très fins, soit polycrystallins provenant de différentes préparations, tenus seulement par les quatre fils d'or, qui, serrés par un noeud autour de l'échantillon, servaient de contacts. Les échantillons C, D et E (figures 45 a - c) présentaient

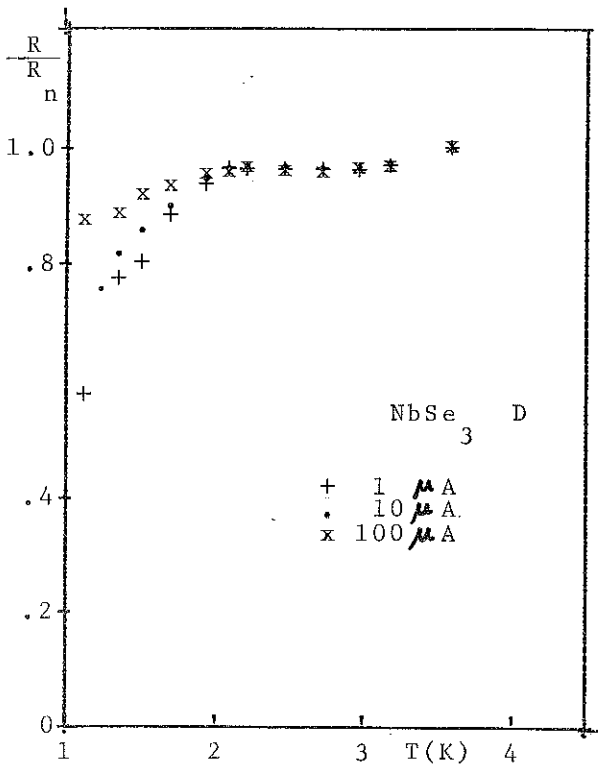


figure 45 b

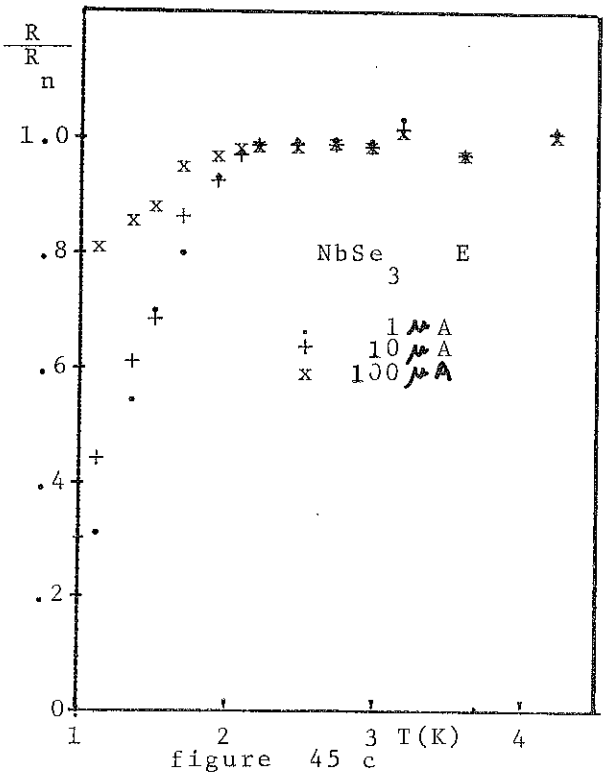


figure 45 c

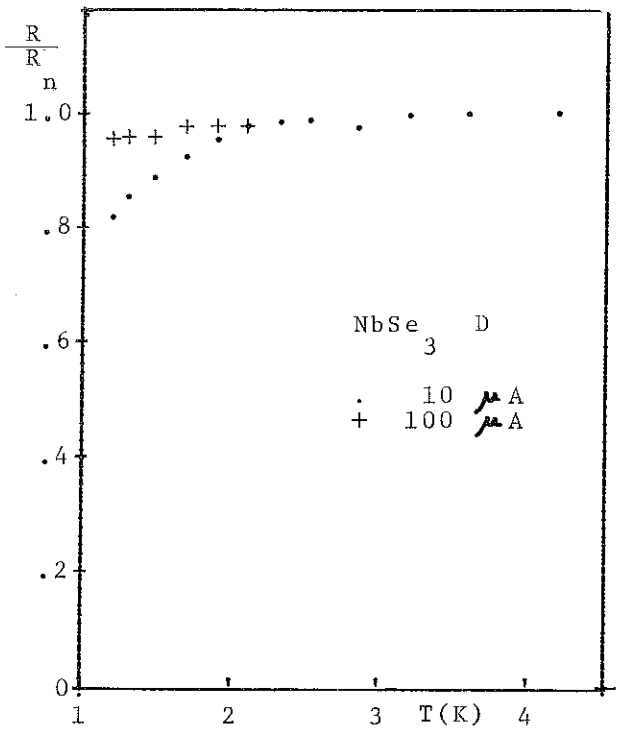


figure 45 d

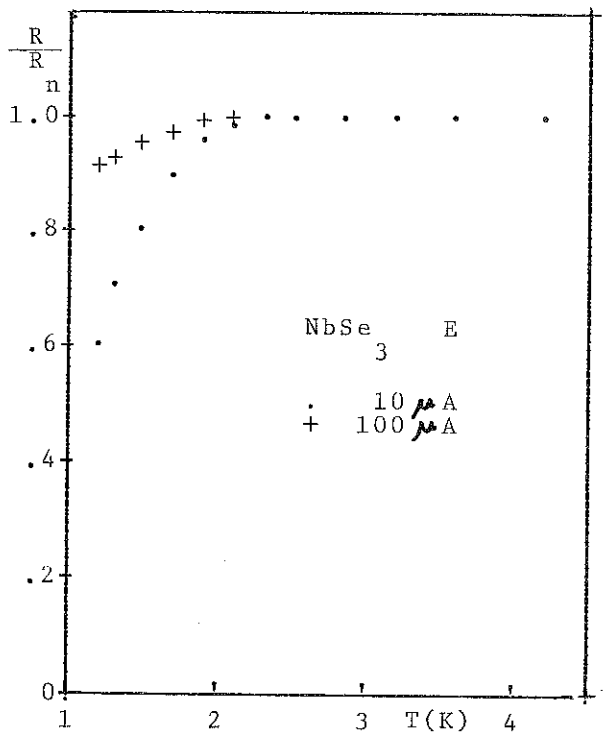


figure 45 e

tous la même chute vers ∿ 2,2 K (voir table I). L'existence de cette transition était donc parfaitement démontrée.

T A B L E I

Echantillon	RRR	T_c	Ampl. transition
A	67,5	2,9	9 %
B	75	2,2	80 %
C	33	2,2	70 %
D	27,3	2,1	55 %
E	15,85	2,2	70 %
F	36	1,8	30 %
G	7	1,7	50 %

Nous avons vérifié que la manipulation de l'échantillon (décollage et recollage, cassure à divers endroits) ne changeait pas les caractéristiques essentielles de la transition, en remesurant les échantillons D et E après manipulation (figures 45 d et e).

Les mesures faites sur l'échantillon B avaient mis en évidence la non-ohmicité de la transition, c'est-à-dire qu'à température donnée, l'amplitude de la chute de résistivité devenait de plus en plus faible au fur et à mesure que l'on augmentait le courant dans l'échantillon, et même disparaissait à une certaine densité de courant (figure 44b). Ce n'est pas ce qu'on attendrait d'un supraconducteur normal.

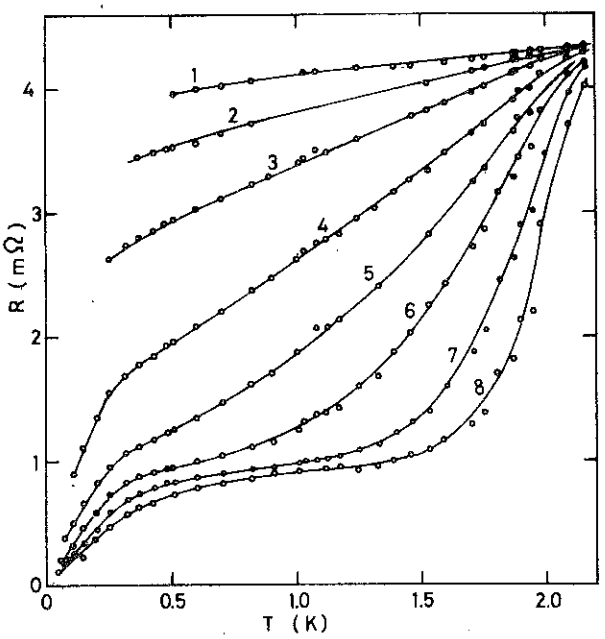


Fig.46: Resistance of $NbSe_3$ (sample B =bundle of threads, $R_{300}/R_{4.2}$ = 80) vs. temperature for different current densities. From 1 to 8, j(A/mm^2) = 0.52 ; 0.26; 0.13 ; 0.052; 0.026; 0.013; 0.0052; 0.0013.

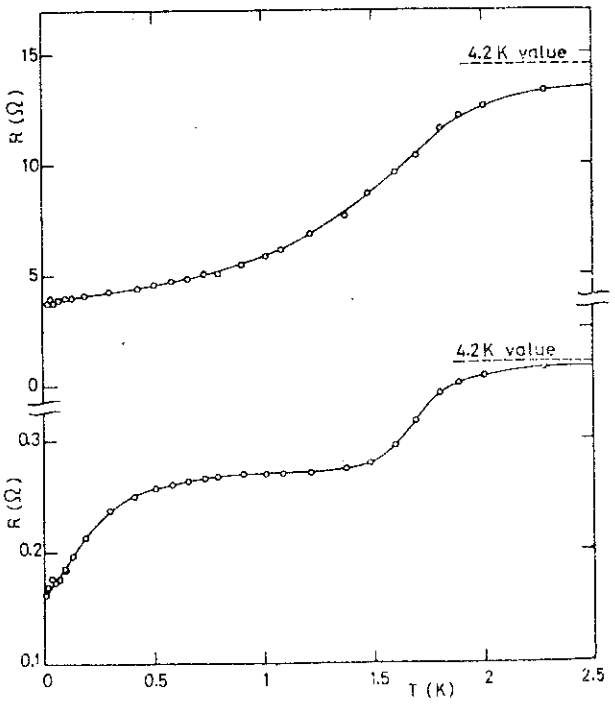


Fig.47: Resistance of two $NbSe_3$ monocrystals vs.T for the low current density limit ($j < 10^{-3}$ A/mm^2) Lower curve:sample B ($R_{300}/R_{4.2}$ = 30). Upper curve: sample C ($R_{300}/R_{4.2}$ = 7).

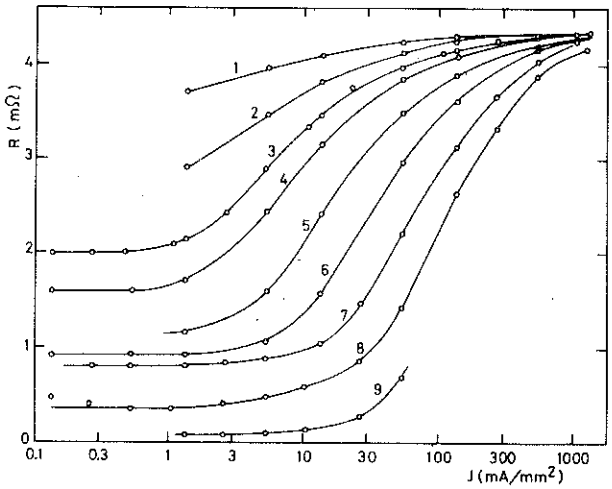


Fig.48: Semi-log plot of the resistance of sample B vs. the current density, at different temperatures. From 1 to 9, T(K) = 2.09; 1.99; 1.90; 1.81; 1.60; 1.245. 0.697. 0.206; 0.042.

Afin de déterminer la résistivité au-dessous de cette transition, J.M. Mignot, F. Lapierre et P. Haen ont mesuré l'échantillon B et deux autres échantillons F et G, dans un appareil à dilution. Nous avons alors observé (figures 46 et 47) sur les échantillons B et F l'existence d'une deuxième transition vers 0,6 K, au-dessous de laquelle la résistivité décroît linéairement et tend vers une certaine valeur à T = 0 (quasi-nulle pour B). Dans l'échantillon F dont le rapport de résistivité est faible, nous voyons que les impuretés ont effacé cette deuxième transition.

Comme pour $TaSe_3$, nous avons étudié la variation de la résistivité avec la densité de courant à température donnée (figure 48). Si nous définissons une densité de courant critique j_c, comme pour le cas de $TaSe_3$, et regardons la variation de cette j_c avec la température, nous trouvons une dépendance proportionnelle à exp [- AT], comme pour $TaSe_3$, mais cette fois avec deux régimes correspondant à chacune des deux transitions (figure 49).

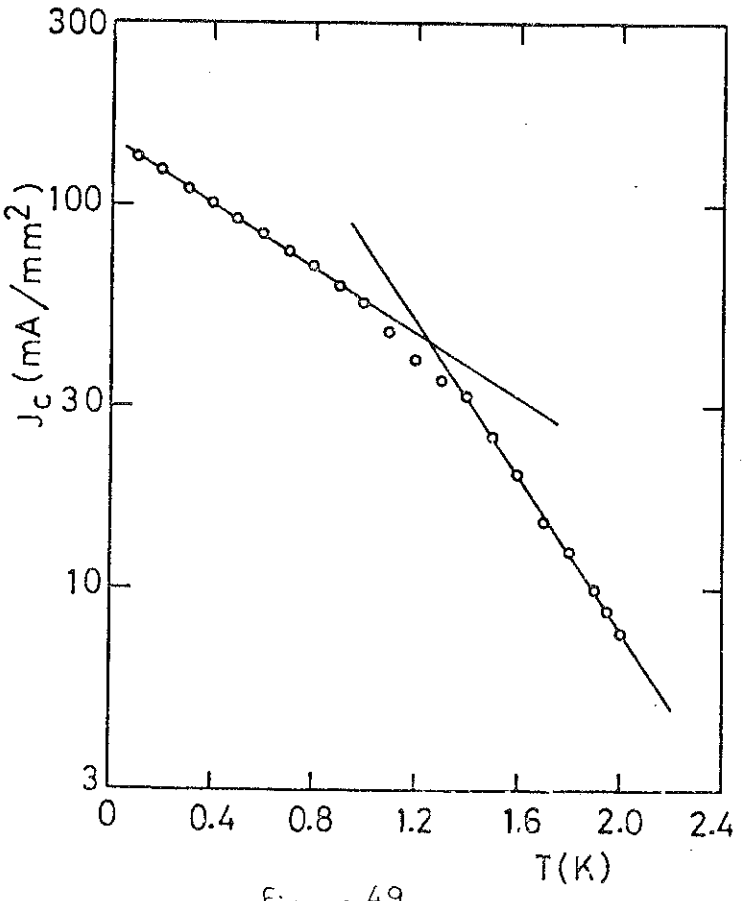


Figure 49

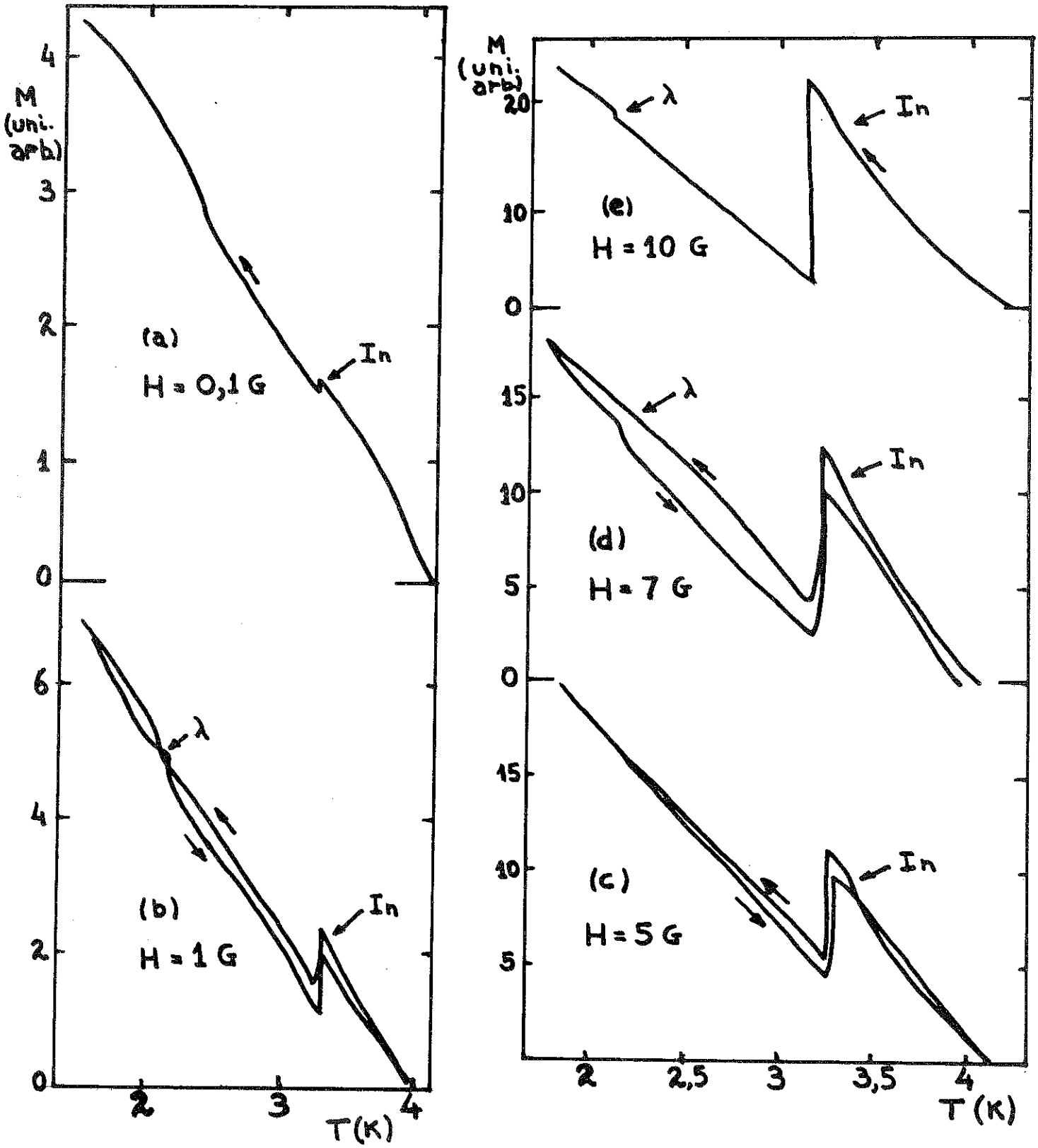


Figure 50

B) Mesures d'aimantation.

Comme nous avions déterminé l'existence d'une transition vers un état "supraconducteur" à 2,2 K, à la pression ambiante, et que Monceau et al. [42] n'avaient pas observé d'effet Meissner en mesurant l'aimantation par une méthode d'extraction, nous avons essayé un appareil beaucoup plus sensible pour détecter un éventuel diamagnétisme.

Nous pouvons nous attendre à un très faible effet dans $NbSe_3$, car ce matériau est fait de très petites fibres, d'environ 10 μ de diamètre. Donc, même si l'échantillon devient supraconducteur, le diamagnétisme ne sera pas parfait, parce que le champ pénétrera dans une partie appréciable de l'échantillon. Une simple application de l'équation de London nous donne un facteur de réduction de l'aimantation de $1/32\ (d/\lambda)^2$. D'où l'importance d'augmenter la sensibilité de l'appareil de mesure.

En collaboration avec H. Godfrin, nous avons construit l'appareil utilisant un SQUID décrit dans l'appendice (§ IV),et nous avons entrepris des mesures systématiques de l'aimantation entre 1,5 K et 4, 2 K, même à champ très faible, car nous attendions un très petit champ H_c pour $NbSe_3$.

1) Analyse des résultats :

Nous avons mesuré l'aimantation de l'échantillon de $NbSe_3$ en fonction de la température entre 1,5 K et 4,2 K sous différents champs magnétiques (0,1 G ; 1 G ; 5 G ; 7 G ; 10 G)(figures 50 a - e). La transition supraconductrice du morceau d'indium témoin (voir l'appendice) est observée avec netteté sur toutes les courbes. Un faible écart entre la température de transition mesurée et la valeur exacte du T_c de l'indium est attribuable à une petite erreur systématique dans l'étalonnage de la résistance de carbone. Nous notons aussi, dans le cas où il y a des courbes dans les deux sens de variation de la température, une légère différence entre les deux valeurs,ce qui est dû à un gradient thermique différent entre les deux mesures (le remplissage par l'impédance n'étant pas suffisant, il y a davantage d'hélium lorsqu'on descend que quand on monte la température).

Nous observons aussi un signal paramagnétique important, à peu

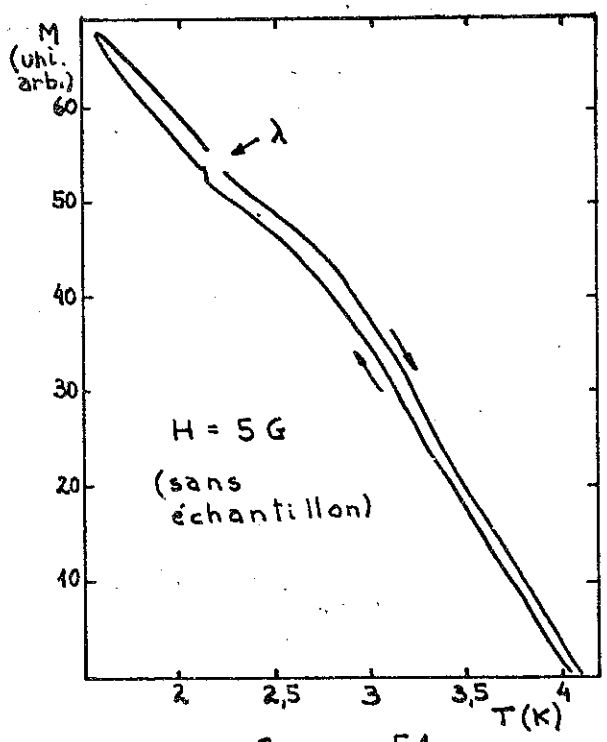


Figure 51

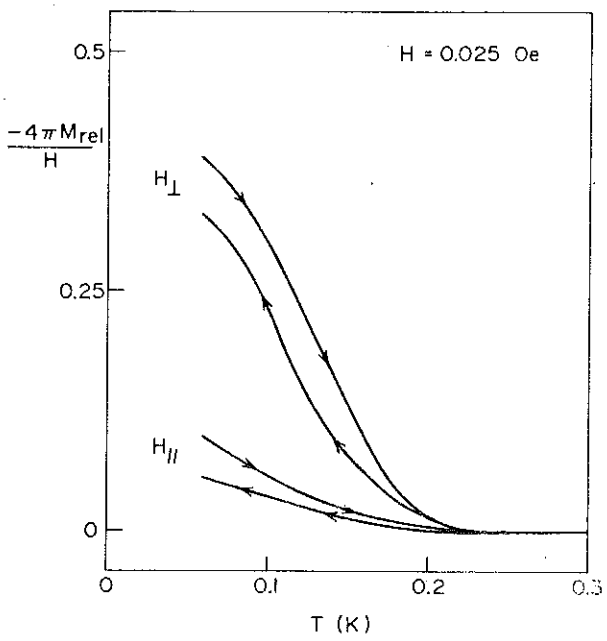


Figure 53

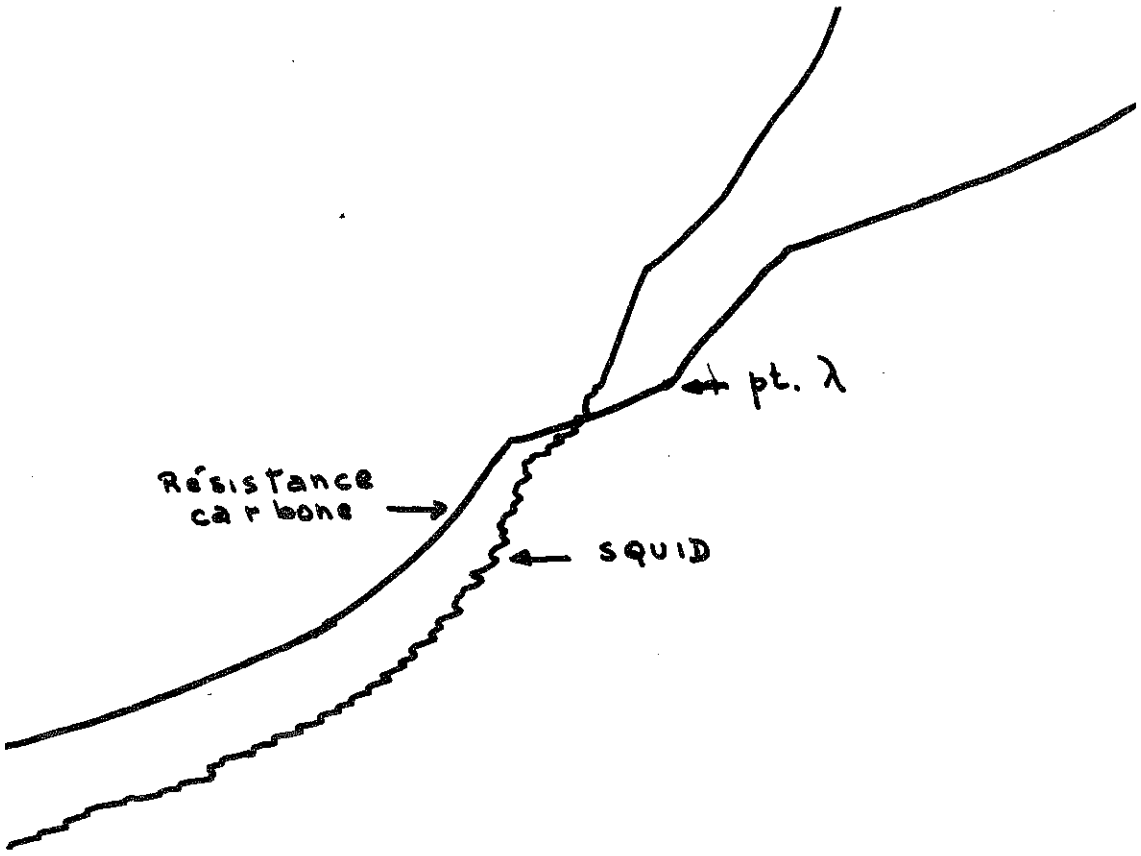


Figure 52

près linéaire, qui est vraisemblablement dû à la résine époxy que nous avons utilisée pour construire l'enceinte de mesure. Pour être sûr que ce signal n'était pas dû à l'échantillon, nous avons enlevé ce dernier et nous avons mesuré l'aimantation du porte-échantillon vide (figure 51). La courbe mesurée est analogue, pour la même intensité du champ, à la courbe obtenue avec l'échantillon.

Nous pouvons remarquer également, une certaine forme de la courbe, qui s'écarte d'une trajectoire linéaire et ondule, et pour les courbes faites avec le plus fort champ nous voyons aussi, vers 2,2 K, une petite transition paramagnétique. En plus, au-dessus de 2,2 K, on remarque sur l'enregistrement correspondant à l'aimantation des petites oscillations (figure 52). Tous ces phénomènes sont expliquables et attribuables à l'hélium liquide contenu dans la boîte à 1 K, et dans le porte-échantillon.

Calculons donc la quantité de flux captée par le SQUID due à l'hélium contenu dans l'une des bobines. La susceptibilité de $1'^4He$ est , en unités CGS, $\chi 4_{He} = -6,1 \times 10^{-8}$. En prenant les formules 1 et 2 du § 4 de l'appendice, pour un champ magnétique de 1 G et une bobine de 3 mm de diamètre, nous obtenons dans le SQUID un flux, $\phi_{SQUID} = -0,34 \times 10^{-8}$ G cm^2, qui comparé au signal de l'Indium pour le même champ est environ vingt fois plus faible, mais aisément mesurable. Considérons ce qui se produit lorsque le niveau d'hélium descend dans le porte-échantillon : lorsque ce niveau passe au-dessous de la première bobine, nous observons une contribution paramagnétique, et quand le niveau descend au-dessous de la deuxième bobine, qui est bobinée en sens inverse de la première, nous observons une contribution diamagnétique, contributions qui s'ajoutent au signal paramagnétique quasi-linéaire de l'époxy. Cela est illustré par exemple sur la figure 51. Au voisinage de 2,2 K (en réalité à 2,17 K, le point λ de $1'^4He$) ce que nous mesurons c'est la transition de l'aimantation de $1'^4He$, et des effets d'annulation des gradients thermiques dans le liquide. Et les petites oscillations de la figure 52 sont sûrement dues à des bulles d'hélium gazeux qui traversent les bobines, puisque au point λ, au-dessous duquel il n'y a plus de bulles dans le liquide, les oscillations s'arrêtent brusquement.

La forme générale des courbes obtenues peut être assez bien comprise en tenant compte du signal du porte-échantillon de $1'^4He$ et d'une faible contribution monotone para- ou dia-magnétique, que nous n'avons pas pu déterminer exactement, car nous ne connaissions pas la

valeur absolue du signal de fond, peu reproductible. Nous n'avons pas observé une transition brusque de l'échantillon vers un état supraconducteur, ni des petits signaux dus aux filaments de $NbSe_3$ qui composaient l'échantillon.

Dans la table II, nous donnons les sensibilités pour différents champs. S_{In} est le signal d'aimantation de l'indium (en u.e.m.). ΔM est le signal minimum détectable (supposé graduel en fonction de la température, car la sensibilité pour un petit saut brusque est 10 fois plus forte) et Vs/V est la proportion maximale du volume supraconducteur Vs qui pouvait exister sans être détecté dans cette expérience (en supposant un diamagnétisme parfait) par rapport au volume de l'échantillon Λ.

T A B L E II

H(G)	S_{In}(u.e.m.)	ΔM(u.e.m.)	Vs/V
0,1	3×10^{-7}	$\sim 10^{-6}$	5×10^{-4}
1	3×10^{-8}	$\sim 10^{-8}$	5×10^{-5}
10	3×10^{-9}	$\sim 10^{-10}$	5×10^{-6}

En ce qui concerne le blindage du champ magnétique terrestre, nous avons fait un essai sans champ magnétique, c'est-à-dire, avec seulement le champ qui pouvait pénétrer à travers le μ-métal. Avec le SQUID à la sensibilité maximale nous n'avons pas observé la moindre trace de la transition supraconductrice des échantillons témoins d'indium, ce qui nous donne une valeur maximale de champ rémanent de 0,005 G.

2) Comparaison avec $(SN)_x$:

Il est intéressant de comparer cette expérience avec celle réalisée par Dee et al.[60]. Ils ont mesuré l'aimantation d'un échantillon de $(SN)_x$ et ont trouvé une transition vers un état supraconducteur à 230 mK. Les caractéristiques de $(SN)_x$ ont une certaine analogie

avec celles de $NbSe_3$. Les cristaux sont fibreux (mais ne sont pas des fibres indépendantes) et le diamètre de chaque film du cristal donne une pénétration du flux magnétique dans l'échantillon beaucoup plus forte que dans le cas d'un cristal massif. Les courbes de transition supraconductrice de $(SN)_x$ mesurées par aimantation sont très douces (figure 53), et de plus, l'effet est plus petit si l'on refroidit sous champ magnétique, car une partie du flux est piégée dans l'échantillon.

Si l'on cherche dans les courbes d'aimantation de $NbSe_3$ une transition "douce" semblable à celle de $(SN)_x$ on ne la trouve pas avec la sensibilité que nous avons utilisée (table II). Mais il faut rappeler que (a) nous ne pouvions pas mettre le champ magnétique à froid, et nous devions refroidir avec le champ magnétique, ce qui peut réduire de 50 % le signal diamagnétique, à cause du flux piégé au cours du refroidissement et, (b) si nous prenions comme température de transition, d'après les courbes de résistivité, 2,2 K, nous ne sommes peut-être pas allés suffisamment bas en température (T/T_c = 0,7 contre T/T_c = 0,25 de Dee et al.). En plus, il n'a pas été possible de mesurer la résistivité de l'échantillon (les fibres étant tassées et coupées), et donc nous ne sommes pas sûrs que 2,2 K soit la véritable température de transition de cet échantillon. Il faut cependant tenir compte du fait que l'échantillon sur lequel est effectué la mesure d'aimantation, est constitué par de nombreuses fibres.

En conclusion, nous n'avons pas observé d'effet Meissner dans un échantillon de $NbSe_3$ entre 1,5 et 4,2 K, malgré une sensibilité permettant de détecter un signal diamagnétique parfait d'environ 10 ppm de l'échantillon (table II).

La poursuite de ces mesures exige un appareillage plus sophistiqué, permettant d'atteindre des températures plus basses, avec un signal de fond plus faible, et la possibilité de faire varier et stabiliser le champ lorsque l'échantillon est à la température minimale.

C) Mesures de la transition à 2,2 K sous champ magnétique.

Pour comprendre un peu mieux cette transition à 2,2 K avec l'effet anormal du courant et l'absence d'effet Meissner détectable, nous avons regardé l'effet que le champ magnétique jusqu'à 8 KG avait sur les échantillons.

Nous avons pris l'échantillon B avec les meilleurs contacts, et la chute de résistivité la plus marquée. Malheureusement, il était

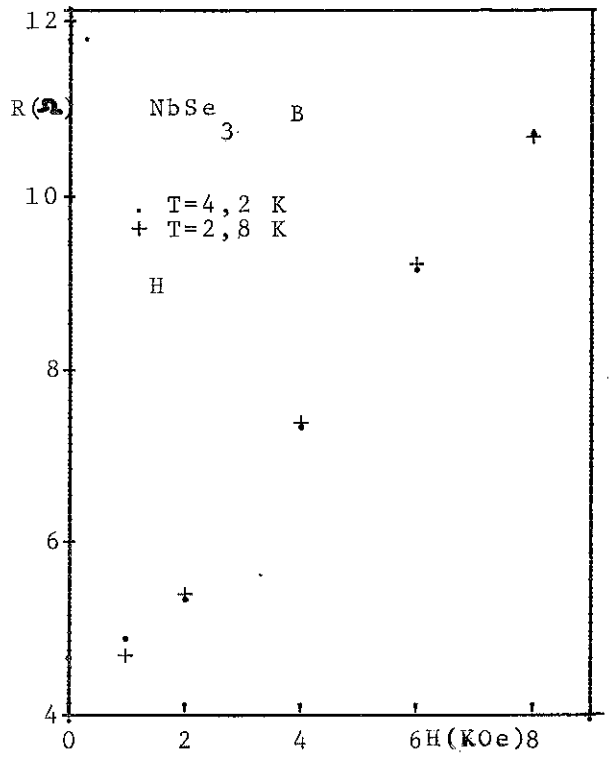


figure 54

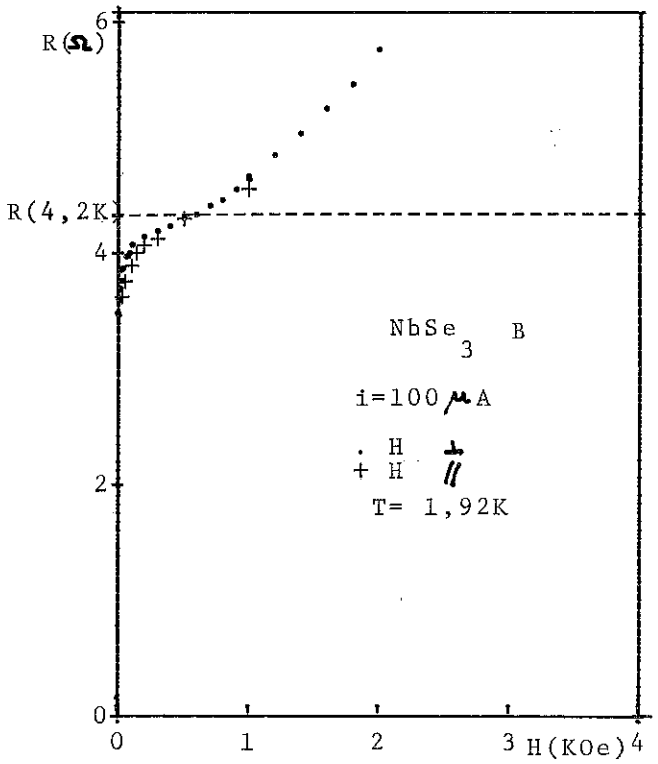


figure 55a

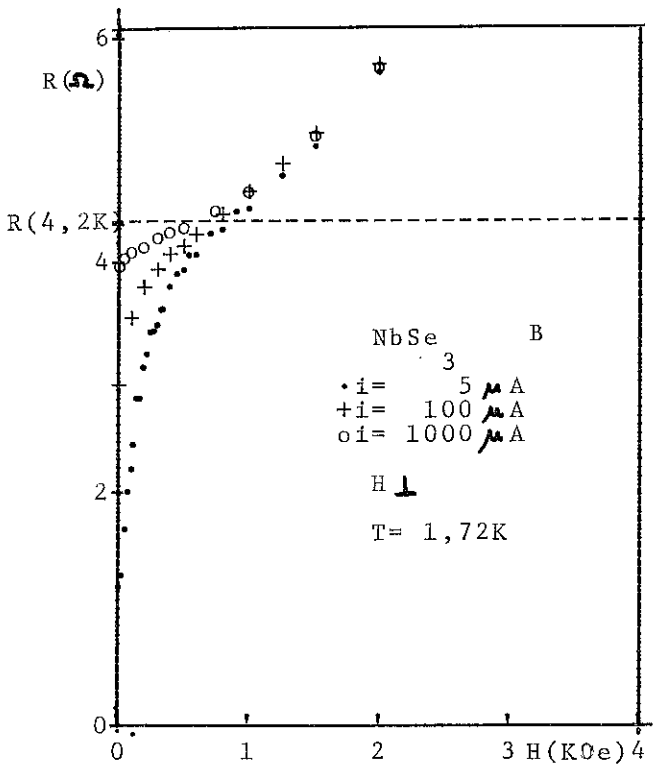


figure 55b

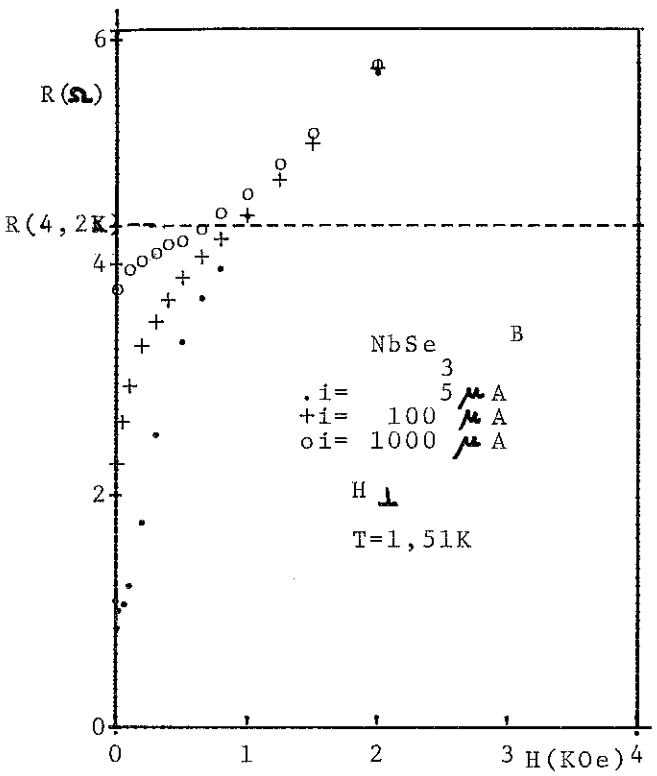


figure 55c

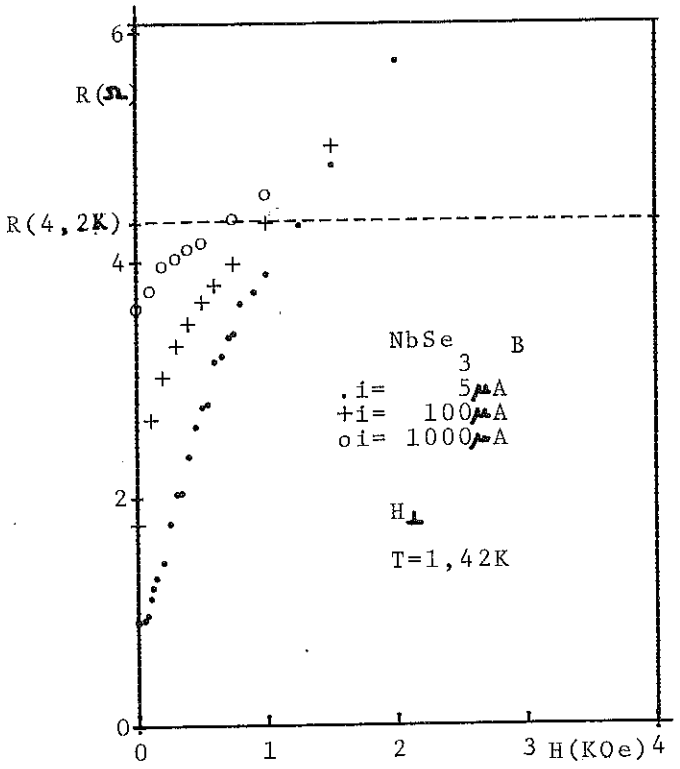


figure 55 d

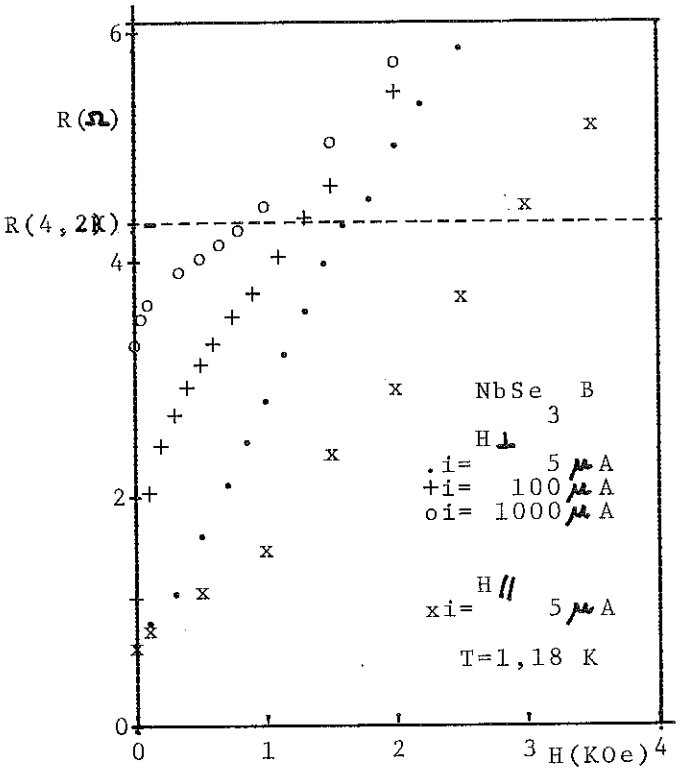


figure 55 e

constitué d'un paquet de filaments, ce qui a rendue très inexacte l'étude des propriétés anisotropes.

Nous avons mesuré la résistivité de l'échantillon à différentes températures, différents courants, et différents champs perpendiculaires et parallèles.

Nous observons sur la figure 54 que, au-dessus de 2,2 K, la résistivité suit approximativement une loi en H^2. De plus, nous ne voyons pas d'effet remarquable d'anisotropie. Mais pour les températures inférieures à 2,2 K (figures 55 a-e) nous voyons que la chute de la résistivité au-dessous de 2, 2 K est totalement annulée par le champ magnétique. Nous observons même, que pour chaque courant différent l'allure des courbes est différente. A la température la plus basse que nous avons atteinte, nous notons une assez forte anisotropie du champ critique (définie comme le champ qui amène la résistivité à sa valeur résiduelle à 4,2 K) : pour le même faible courant, $H_{c2\perp}$ = 1,65 KG et $H_{c2\parallel}$ = 2,95 KG. Néanmoins, il ne faut pas oublier que comme l'échantillon était fait d'un nombre considérable de fibres qui n'étaient pas tout à fait parallèles, ces mesures d'anisotropie n'ont qu'un caractère indicatif.

Nous avons tracé les $H_{c2\perp}$ en fonction de la température (figure 56) et nous notons qu'ils suivent, en première approximation, une loi linéaire qui par extrapolation nous donne une température critique de $\sim$ 2,3 K.

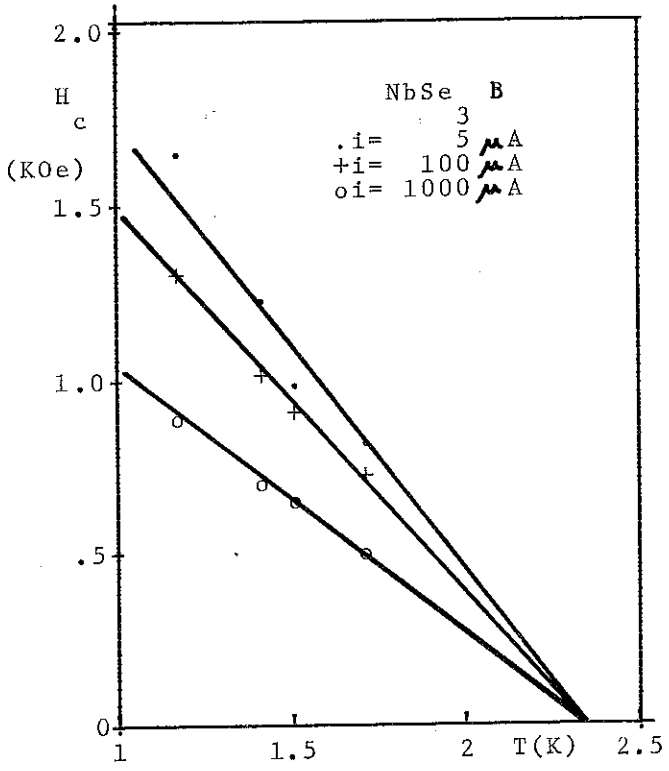


figure 56

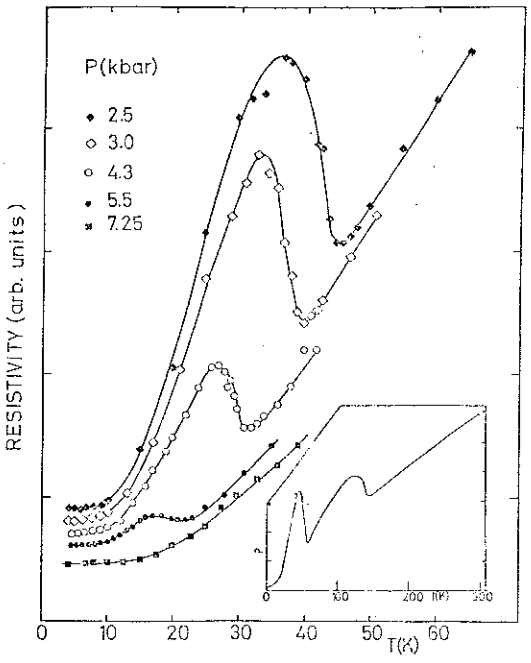


Figure 57

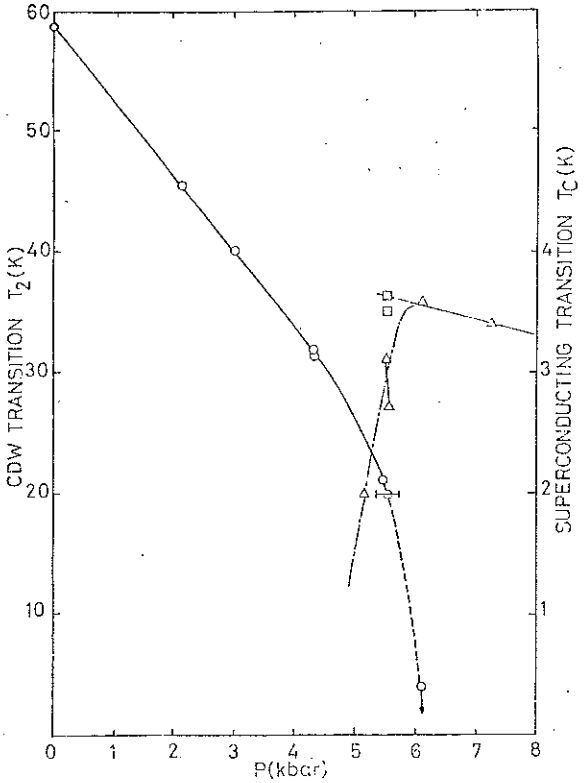


Figure 58

III - EFFET DE LA PRESSION SUR LES TRANSITIONS DE $NbSe_3$

Pour étudier exactement la corrélation entre la transition d'onde de densité de charge à T_2, la supraconductivité à caractère massif trouvée sous pression, et la transition à 2 K, nous avons entrepris l'étude systématique de l'influence de la pression sur tous ces phénomènes. Deux échantillons, H et I, ont été mis dans une enceinte à pression (voir appendice § II) et nous avons mesuré à différentes pressions la résistivité entre 1 K et 77 K, ces expériences étant complémentaires de celles des champs critiques entre 1 K et 4 K faites par J. Richard et de l'effet Schubnikov - de Haas aux mêmes pressions faites par A. Briggs et P. Monceau. De cette façon nous pouvions observer la variation de tous les paramètres : T_{CDW}, $T_{c\ supra}$, H_c et surface de Fermi pour chaque pression.

A) Transition d'onde de densité de charge T_2.

La figure 57 représente la variation de la résistivité avec la température pour différentes pressions. Les mesures étaient faites avec seulement deux contacts sur les échantillons. Les courbes de la figure 57 sont tracées de façon arbitraire le long de l'axe des résistances à cause des résistances de contacts qui changeaient d'une expérience à l'autre et ne permettaient pas de connaître la résistance de l'échantillon de façon absolue. La température de transition T_2 décroît rapidement avec la pression, avec une pente initiale $\frac{dT_2}{dP} = -6{,}25\ \frac{K}{kbar}$. L'amplitude de l'anomalie résistive est fortement diminuée et presque inobservable à 5,5 kbar. Nous avons porté la variation de T_2 avec la pression sur la figure 58. A 6,1 kbar nous n'observons pas de transition du type onde de densité de charge jusqu'à 1 K. Entre 5,5 et 6 kbars, la dépendance de T_2 avec la pression est extrêmement rapide. D'autres expériences sont en cours pour déterminer l'ordre de la transition avec une détermination plus précise de la pression.

B) Transition supraconductrice.

Nous voyons sur la figure 59 la variation de la résistance de l'échantillon H avec la température pour différentes pressions. Les

courbes ont été décalées légèrement le long de l'ordonnée, pour que toutes aient la même valeur à 4,2 K. Nous notons qu'à 7,2 kbar $NbSe_3$ a une transition supraconductrice très raide. La résistance résiduelle que nous observons correspond à la résistance des contacts, qui varie entre 3,2 Ω et 4 Ω pour différentes pressions. La largeur de la transition entre 10 % et 90 % de la valeur à l'état normal est de 0,1 K. Nous pouvons remarquer aussi que la température de transition décroît au fur et à mesure qu'on monte la pression. L'allure des courbes varie en fonction de la pression. Ainsi nous observons qu'à 6,10 kbar la température de transition définie par le changement initial de pente est 3,6 K mais que la résistance décroît après continument jusqu'à 1 K. A 5,5 Kbar

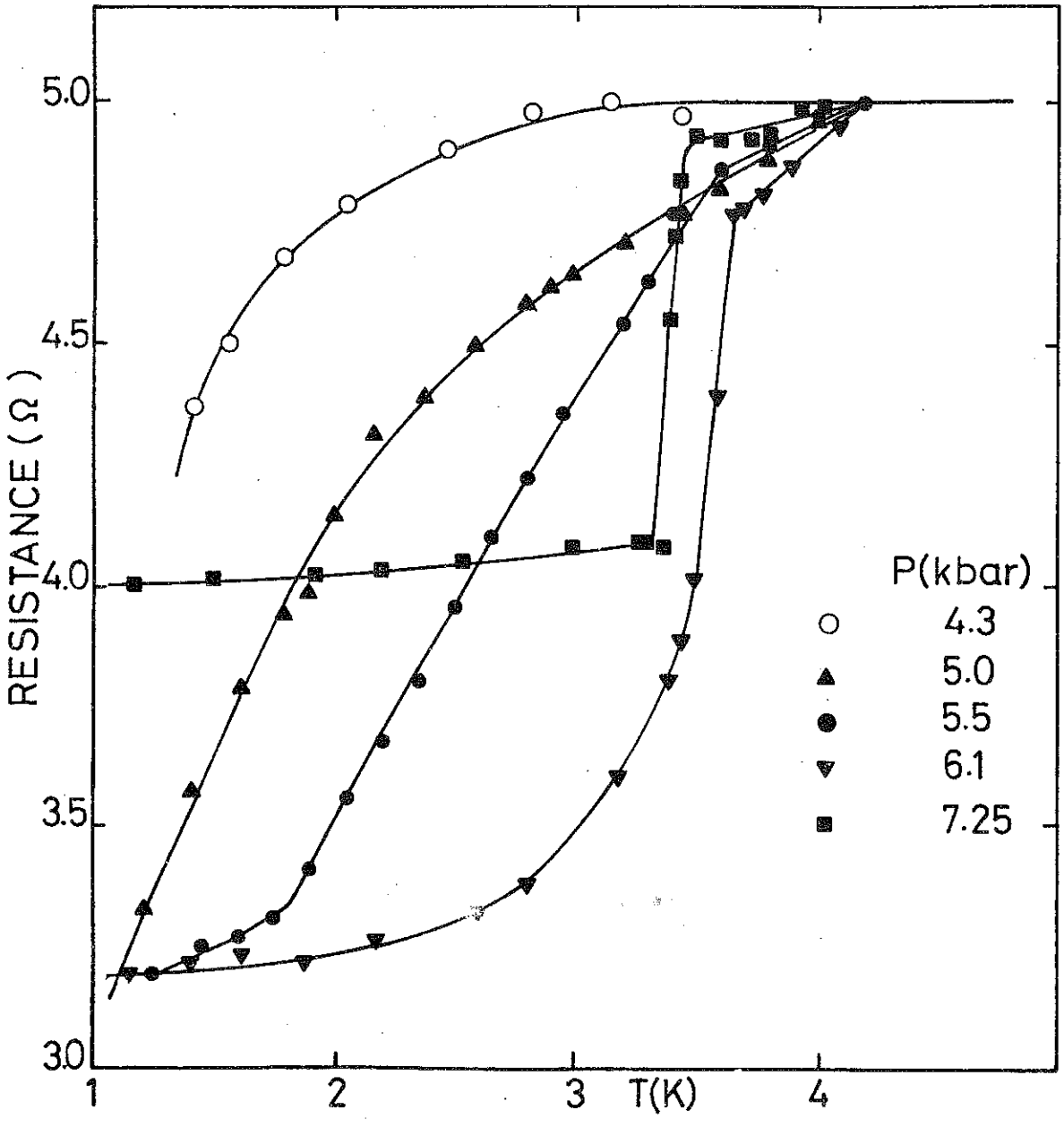


Figure 59

nous voyons une cassure de la variation de la résistance à 3,5 K suivie d'une descente continue de la résistance jusqu'à la température la plus basse. Ces transitions très larges sont probablement dues à des gradients de pression dans la bombe, qui feraient transiter différents morceaux de l'échantillon à différentes températures. Evidemment ces largeurs de transition posent le problème de la définition de la température de transition. Nous avons pris comme critère, dans le cas où la transition n'est pas très large, de choisir comme valeur de T_c la valeur à la moitié de transition résistive, et dans le cas où la largeur est importante nous avons extrapolé la variation de H_{c_2} en fonction de la température[61] pour obtenir T_c. Ces deux valeurs ne coïncident pas nécessairement. Par exemple, pour la courbe de pression p = 5,5 kbar, la T_c obtenue par la première définition est de 2,9 ± 0,1 K et la deuxième de 3,5 ± 0,1 K. Nous avons porté sur la figure 58 la variation des T_c obtenues avec ces deux critères. Nous pouvons observer qu'à partir du moment où il n'y a pas d'onde de densité de charge, $NbSe_3$ devient supraconducteur avec une transition très nette, et au fur et à mesure que nous augmentons la pression, la température de transition diminue. Dans la région critique où T_2 varie rapidement, T_c varie également très vite, et nous ne pouvons pas détecter de transition supraconductrice en dessous de 5 kbar. Les mesures de T_2 et T_c sont faites dans des cryostats différents, ce qui implique un cyclage thermique, et une légère dispersion dans les valeurs de la pression de l'échantillon. Il faut aussi remarquer que la transition à 2,2 K observée à pression nulle n'a été retrouvée pour aucun des deux échantillons. Cette transition étant très sensible à l'état de l'échantillon, il est possible qu'elle ait été supprimée par les cyclages thermiques et pressurisations. Toutefois, nous pouvons voir sur la figure 3 que la courbe pour p = 4,3 kbar présente une petite concavité entre 4 et 2 K, qui pourrait être attribuée à cette transition à 2,2 K, mais ce point reste à clarifier.

Il est très intéressant de comparer le comportement résistif de la transition supraconductrice et le comportement magnétique (effet Meissner sous pression étudiée par P. Monceau, J. Richard et J. Peyrard). Leurs résultats sont montrés sur la figure 60. Nous pouvons observer que, mis à part les problèmes d'hystérésis en augmentant ou diminuant la pression, la température de transition supraconductrice est de 2,45 K au-dessus de $\sim$ 6 kbar et que celle-ci décroît régulièrement avec la pression en dessous de cette valeur; c'est-à-dire les températures de

transition mesurées par la résistivité (∿ 3,6 K) ne coïncident pas avec celles mesurées par aimantation (2,5 K). Il y a cependant, une différence importante entre ces deux expériences. Dans les mesures résistives, la pression est exercée par le liquide solidifié, tandis que dans l'autre cas la pression est transmise par du téflon, solide à température ambiante. C'est-à-dire, si nous prenons le modèle de l'échantillon fissuré comme pour $TaSe_3$ (figure 42), le liquide à température ambiante peut rentrer dans les fissures, et rester là quand il se solidife. L'échantillon reste dans ce cas composé de filaments isolés même à fortes pressions. Tandis qu'avec le téflon, après une certaine pression il n'y a plus de filaments isolés et nous avons un échantillon à caractère massif. La température de transition supraconductrice de l'échantillon massif serait donc plus basse que celle de l'échantillon filamentaire, ce qui expliquerait le fait que les chutes résistives à la transition supraconductrice soient moins marquées pour des échantillons cristallographiquement meilleurs (voir échantillons F et G monocristallins, figure 47, et échantillon B, paquet de poils, figure 46).

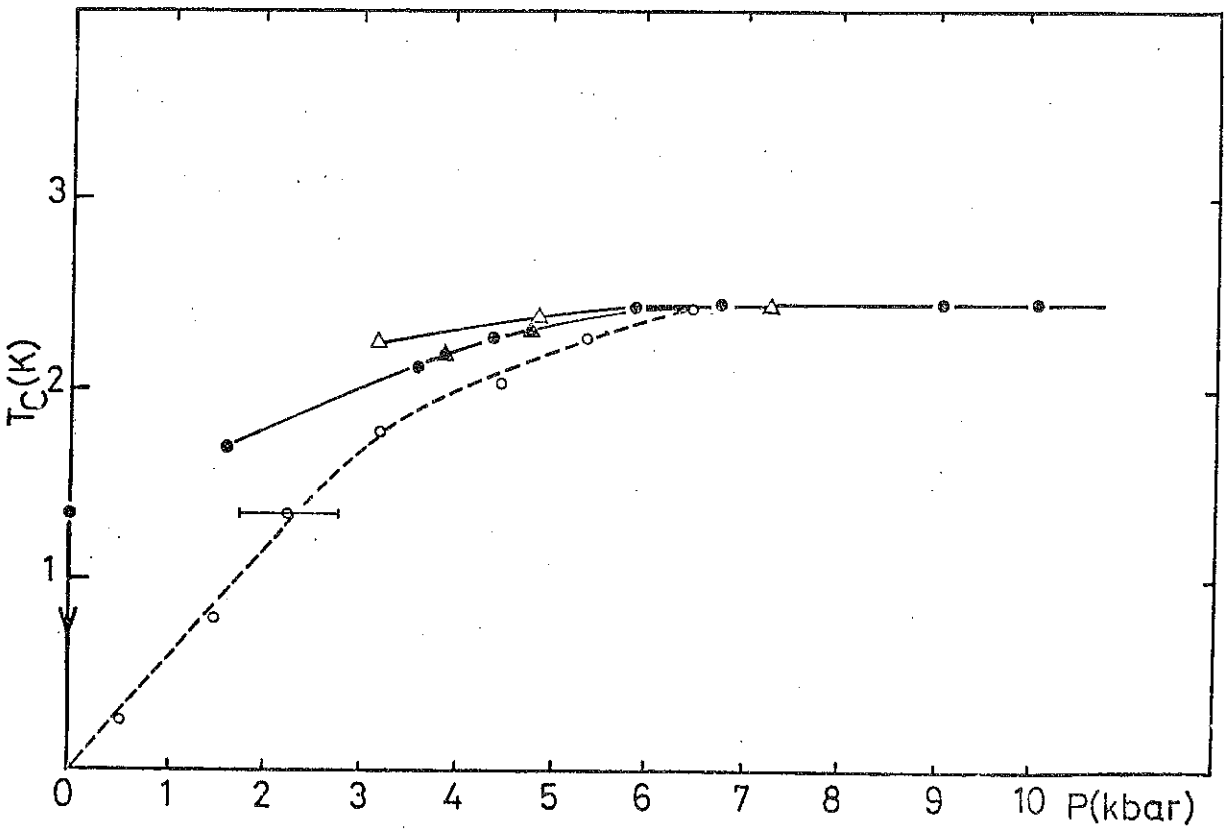


Figure 60

Il est aussi intéressant d'analyser la relation entre la transition supraconductrice et la transition d'onde de densité de charge. Toutes les discussions concernant la variation de T_c supraconductrice avec la pression considèrent la dépendence en température de la constante du couplage électron phonon

$$\lambda = \frac{N(E_F) < I^2 >}{M < \omega^2 >}$$ où $< I^2 >$ est la moyenne sur la surface de Fermi de l'interaction électron-phonon, $< \omega^2 >$ une moyenne des fréquences des phonons, $N(E_F)$ la densité d'états au niveau de Fermi. Friedel[62] propose que la pression en détruisant l'onde de densité de charge, libère des électrons pour la supraconductivité, et donne une augmentation de $N(E_F)$ et par conséquent de T_c. Le modèle du mode mou de Testardi[63] pour expliquer la variation de T_c avec la pression dans les A-15 semble aussi applicable dans $NbSe_3$. Le phonon mou associé à la distorsion structural peut décroître $< \omega^2 >$ tant que $T_{CDW} > T_c$ et doit être le plus efficace lorsque $T_{CDW} \sim T_c$. T_c doit avoir un maximum à cette pression. Effectivement nous observons que T_c est maximum pour une pression de 6 kbar et décroît au-dessus. Néanmoins des expériences par des méthodes de pressurisation plus sensibles sont nécessaires avant une analyse plus poussée des résultats.

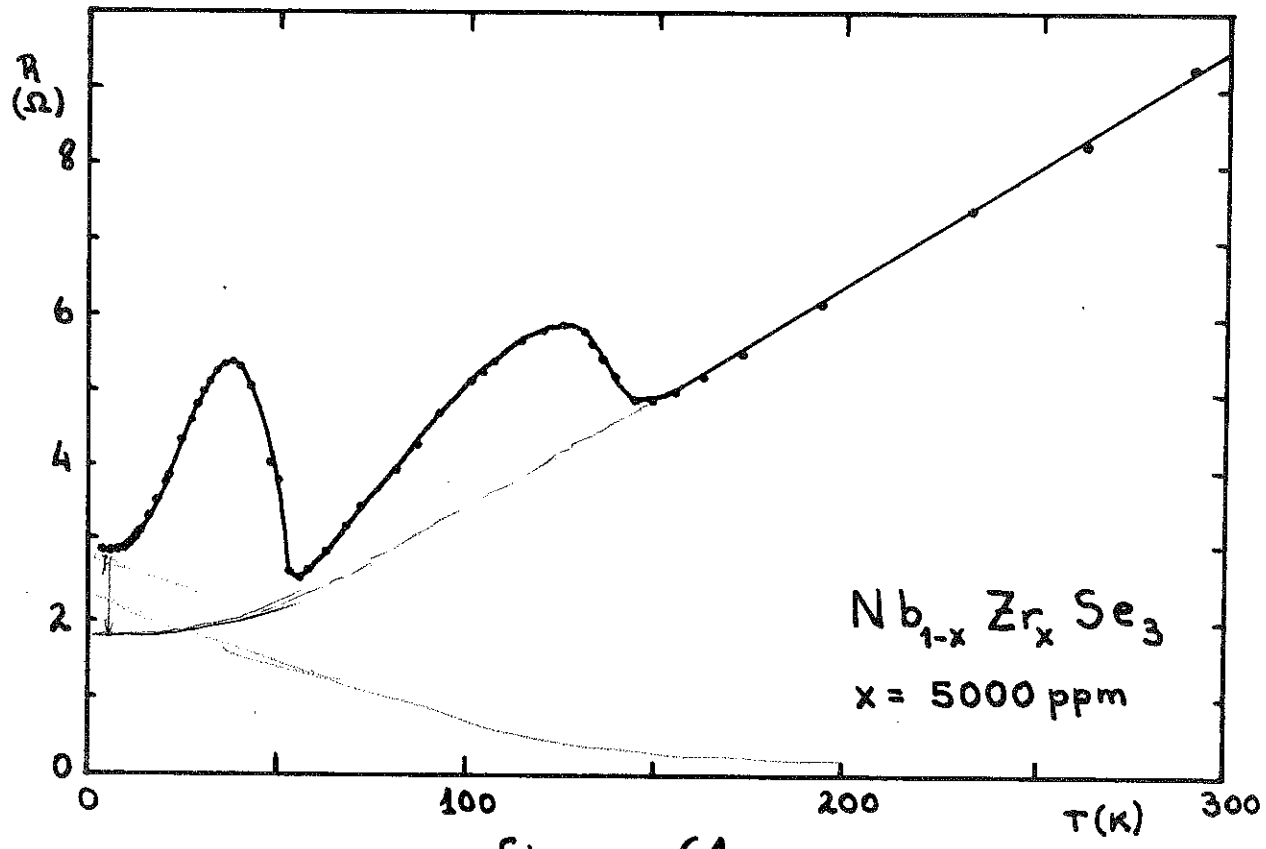


Figure 61

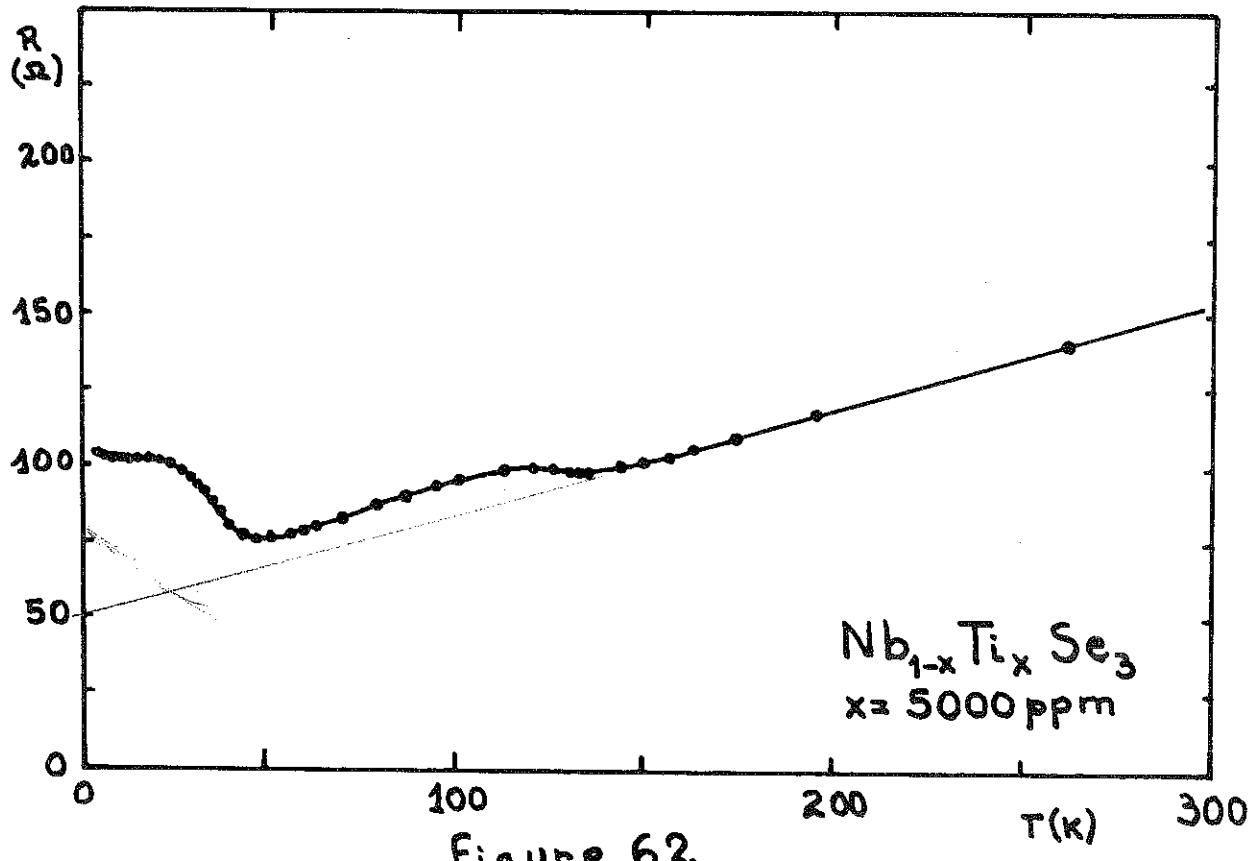


Figure 62

IV.A EFFET DES IMPURETES SUR LES TRANSITIONS DE $NbSe_3$

Les impuretés sont censées avoir deux effets importants sur les ondes de densité de charge : premièrement, elles peuvent changer la température et l'amplitude de la transition et deuxièmement, elles peuvent constituer un piège pour son déplacement. En tenant compte que les effets non linéaires dans $NbSe_3$ [33] sont attribués au déplacement de l'onde de densité de charge sous l'effet du champ électrique, il est intéressant d'étudier l'effet des impuretés sur $NbSe_3$.

Nous avons donc mesuré la résistivité des échantillons dopés au tantale à des concentrations de 250, 500 et 1 000 ppm, au titane à 2 000 et 5 000 ppm, et au zirconium à des concentrations 250, 500, 2 000 et 5 000 ppm.

Les résultats obtenus pour ces échantillons sont les suivants : le tantale à ces concentrations n'a guère d'effet sur les transitions, tandis que 500 ppm de zirconium baisse T_1 et T_2 de $\sim$ 1 K et $\sim$ 4 K (figure 61). Nous observons également un comportement anormal à basse température, la résistivité "résiduelle" est plus forte que celle à 57 K. C'est-à-dire, il semble qu'il y a une résistivité, que croît au fur et à mesure que la température descent, en s'additionnant à la résistivité normale. Pour les échantillons dopés au titanium, l'effet est encore plus manifeste, et T_1 et T_2 ont baissé de $\sim$ 9 K et $\sim$ 11 K respectivement. La transition à 2,2 K n'est pas affectée systématiquement et nous observons des effets non-linéaires semblables à ceux observés dans $NbSe_3$.

Le comportement à basse température en dessous des transitions est assez anormale. Nous pouvons nous attendre à ce qu'une résistivité résiduelle importante due au fort taux des impuretés non-magnétiques fasse aplatir la courbe, mais elle ne peut pas donner une remontée à basse température comme nous observons. D'autre part, il faut noter que la résistivité à l'ambiante était plus forte dans les échantillons dopés que dans $NbSe_3$.

Comme Wilson [45] a déjà remarqué, il n'y a pas de continuité structurale complète d'un composé à l'autre dans la famille des trichalcogénures, et donc la croissance des cristaux mixtes est rendue très difficile. Il était aussi évident par examination oculaire des préparations des échantillons dopés que le titanium n'était pas réparti

façon homogène. Il est alors possible que l'échantillon soit fait à partir de grains ou domaines, qui donneraient une résistivité plus forte à l'ambiante et une résistivité montant inversement avec la température, à basses températures, due à une certaine résistivité entre les grains.

B) Etude des échantillons frittés.

Nous avons donc entrepris l'étude des échantillons frittés de $NbSe_3$ pur à partir de la poudre très fine ou de filaments frités. Nous avons mesuré neuf échantillons différents (différents diamètres de la poudre ou différentes pressions de frittage). Nous voyons les courbes de résistivité normalisées à température ambiante dans la figure 63. Dans la table III, nous indiquons les caractéristiques de chaque échantillon, ainsi que sa résistivité à l'ambiante, son rapport de résistivité entre l'ambiante et 4,2 K et sa température de transition supraconductrice.

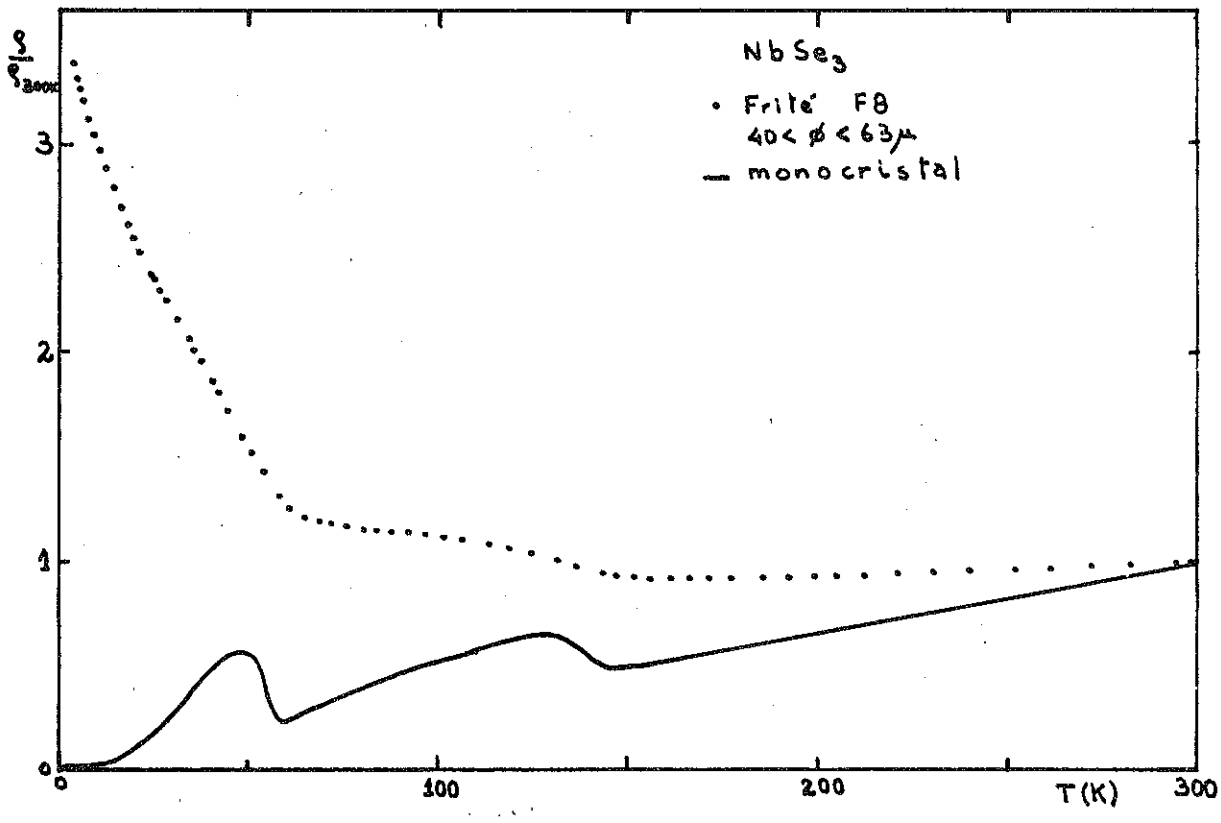


Figure 63a

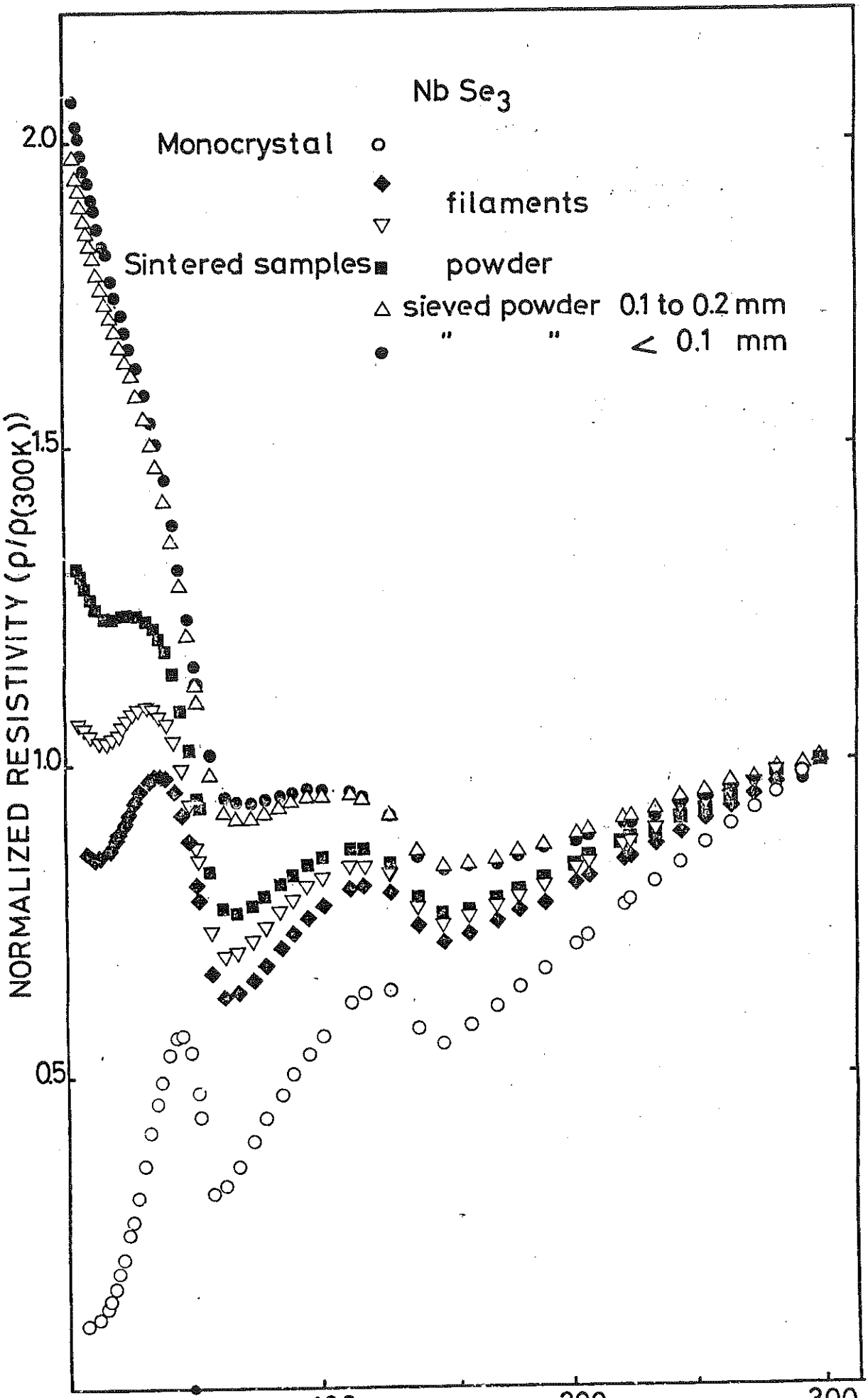

Nb Se3
Monocrystal
filaments
Sintered samples
powder
sieved powder 0.1 to 0.2 mm
" " < 0.1 mm
NORMALIZED RESISTIVITY (ρ/ρ(300K))
2.0
1.5
1.0
0.5
0
100
200
300
T(K)

Figure 63b

T A B L E III

	CARACTERISTIQUES	ρ (mΩ cm)	RRR	T_{csupra}	ρ_{cryst} (mΩcm)
F1	Filaments frittés	1,2	1,17	7,2 et 1,4	0,6
F2	Poudre frittée à 200 kbar	1,2	0,76	1,5	0,6
F3	Poudre frittée à 100 kbar	0,82	0,82	1,7	0,6
F4	Filaments frittés	-	0,80	7,2 et 1,4	0,6
F5	Poudre frittée $\phi \leqslant 112\ \mu$	3,7	0,48	1,4	0,6
F6	Poudre frittée $100\ \mu < \phi < 200\ \mu$	3,5	0,51	1,45	0,6
F7	Filaments frittés	-	0,94	7,2	0,6
F8	Poudre frittée $40\ \mu < \phi < 63\ \mu$	2,9	0,32	1,4	0,6
F9	Poudre frittée $\phi < 40\ \mu$	2,9	0,29	1,4	0,6
F10	Poudre Bi frittée $\phi < 25\ \mu$	0,69	0,43	-	0,125
F11	Poudre $NbSe_2$ frittée	0,67	9,3	7,2	0,150

La similitude de ces courbes à celles des échantillons fortement dopés est frappante. La seule différence remarquable est que les températures T_1 et T_2 d'apparition de l'onde de densité de charge sont les mêmes pour tous les échantillons, tandis que dans les échantillons dopés nous observons une diminution de ces paramètres. Nous avons observé aussi que tous les échantillons sont supraconducteurs, mais que la transition commence juste à la limite de notre région de mesure. Un échantillon a été mesuré en résistivité jusqu'à 0,3 K et on a observé une transition supraconductrice totale à 0,8 K, mais les mesures d'aimantation jusqu'à 50 mK ne montrent pas d'effet Meissner. Quelques échantillons faits à partir de filaments frittés ont une température de transition supraconductrice à 7,2 K, T_c de $NbSe_2$. Il était clair que ces échantillons étaient contaminés par cet autre composé. Pour être sûrs que l'effet observé était intrinsèque à $NbSe_3$, et non à $NbSe_2$ nous avons mesuré un échantillon de $NbSe_2$ fritté, qui présente un comportement normal (voir table III).

Différents explications ont été analysées pour clarifier la nature de l'effet tunnel observé. Abeles et al. [64] ont étudié des échantillons formés à partir d'un métal (Au, Cu, etc) et d'un isolant (Al_2O_3, SiO_2, etc...), mélanges pour obtenir des particules métalliques très fines, $\emptyset \sim 100$ Å, noyées dans une matrice isolante. La conductivité de ces systèmes est thermiquement activée avec une dépendance

$$\sigma = \sigma_o \, e^{-2\sqrt{\frac{C}{kT}}}$$

où σ_o et C sont caractéristiques de chaque échantillon. Nos échantillons frittés peuvent être considérés constitués par des particules de $NbSe_3$ avec une couche d'oxyde isolant. Une comparaison avec les échantillons d'Abeles et al. [64] peut être envisagée. Néanmoins, la résistivité de nos échantillons ne suit pas la loi précédente, ce qui écarte cette possibilité.

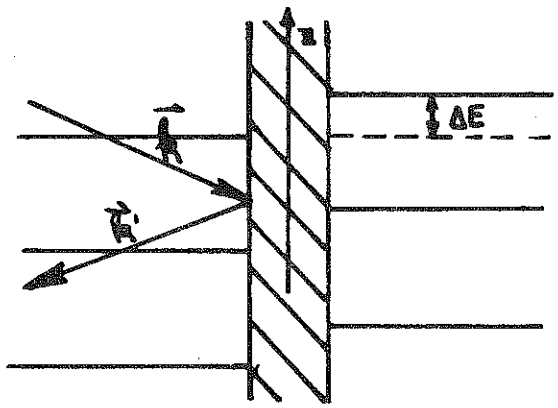


Figure 64

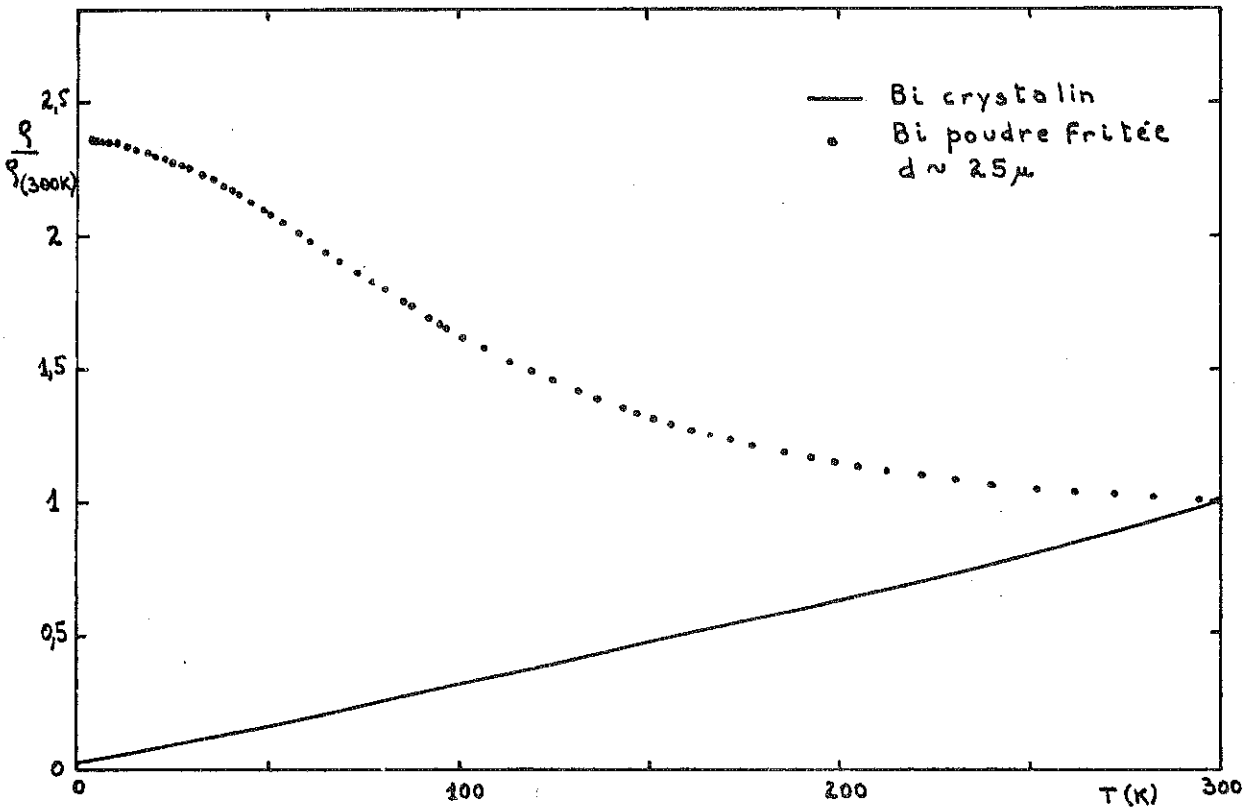


Figure 65

C) Effet de taille dans des frittés semi-métalliques.

Etant donné que $NbSe_3$ est un semi-métal et que la réflexion spéculaire des porteurs sur la surface des échantillons semi-métalliques a été observée (Sondheimer et Olsen [65]), Renard [66] a proposé une autre explication de cet effet tunnel.

Considérons deux grains d'un semi-métal séparés par une barrière d'oxyde. Dans une approximation de grains cubiques, les niveaux électroniques vont être quantifiés en $k = \frac{n\pi}{L}$ où L est la dimension des grains. Les fluctuations dans les tailles des grains vont donner des $\frac{\pi}{L}$ légèrement différents pour chaque crystallite. Mais, comme au niveau de Fermi n est grand, les états dans un grain ne vont pas être au même niveau que ceux du grain adjacent (figure 64). Un électron qui arrive à la barrière d'oxyde va être réfléchi spéculairement, en conservant k_z, car sa longueur d'onde est grande par rapport aux irrégularités de la surface (petit k à cause du caractère semi-métallique). Au même temps il essaie de traverser la barrière avec une fonction d'onde évanescente, mais, comme il ne trouve pas d'état avec le k_z qu'il a, il est totalement réfléchi. C'est-à-dire, il n'y a pas de courant à travers de la barrière d'oxyde tant que le champ électrique ou l'excitation thermique ne donne pas l'énergie suffisante pour sauter à un état supérieur de l'autre gain.

Cependant, il peut passer d'un grain à l'autre en émettant ou en absorbant un phonon. Les phonons ne sont pas affectés fortement par l'existence de la barrière, et sa densité d'états correspond à celle de l'échantillon macroscopique. Il faut alors calculer la probabilité de transmission d'un électron d'un côté à l'autre à l'aide du phonon. Renard trouve que pour une température supérieure à $T_o = \frac{4E_F}{kT} \frac{v_s}{v_F}$ où E_F est le niveau de Fermi, v_s la vitesse du son et v_F la vitesse de Fermi la résistivité doit varier en T^{-1} et pour $T < T_o$ elle doit suivre une loi en T^{-3}.

Pour essayer de vérifier cette théorie nous avons mesuré un échantillon fritté à partir de la poudre de Bismuth de 25 μ environ de diamètre. Nous observons sur la figure 65 la résistivité, comparée à la résistivité du bismuth cristallin. Il existe une forte augmentation de la résistivité vers les basses températures, ainsi qu'une résistivité plus forte à l'ambiante. Les résultats sont semblables à ceux obtenus pour les échantillons de $NbSe_3$. Pour observer quel type de loi suivent

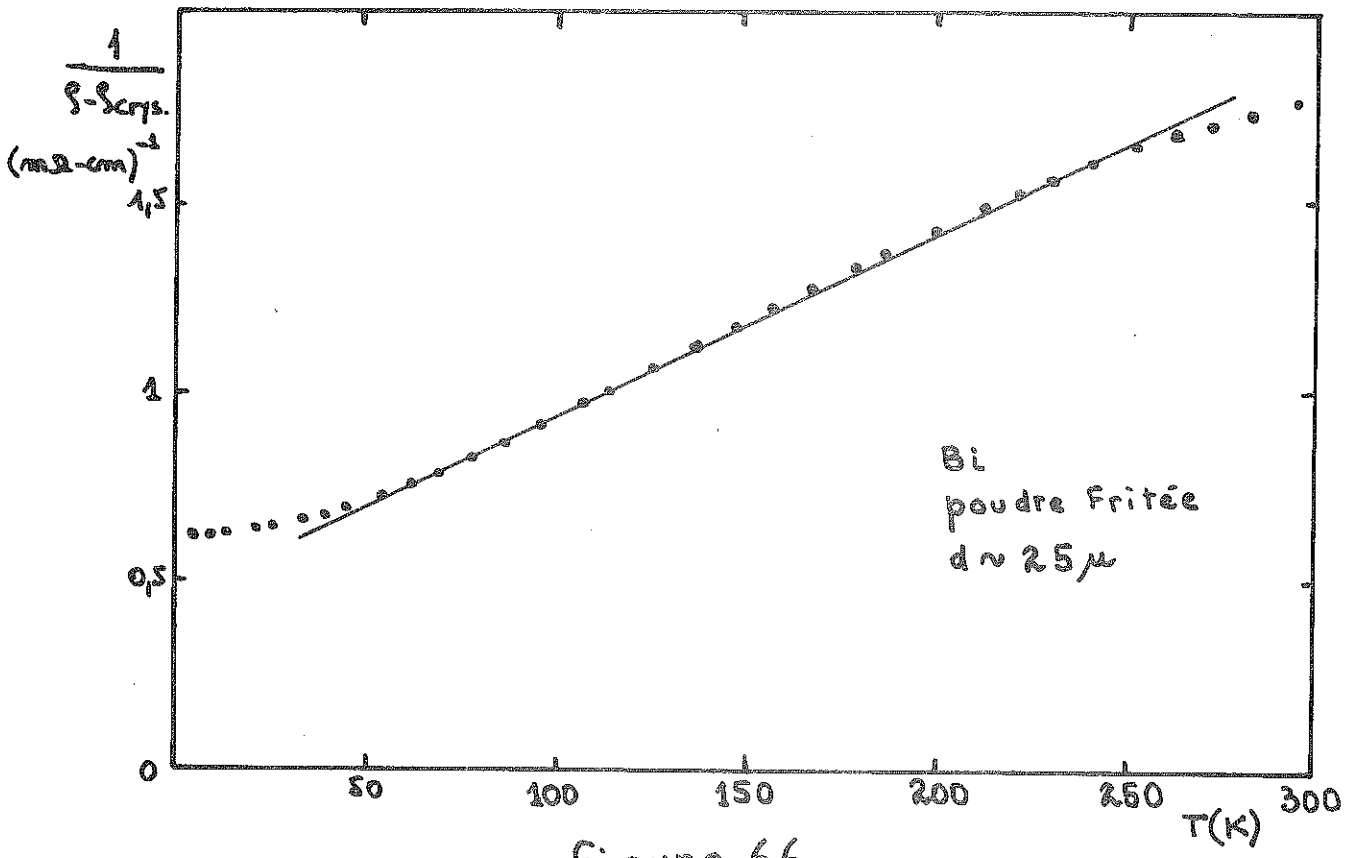


Figure 66

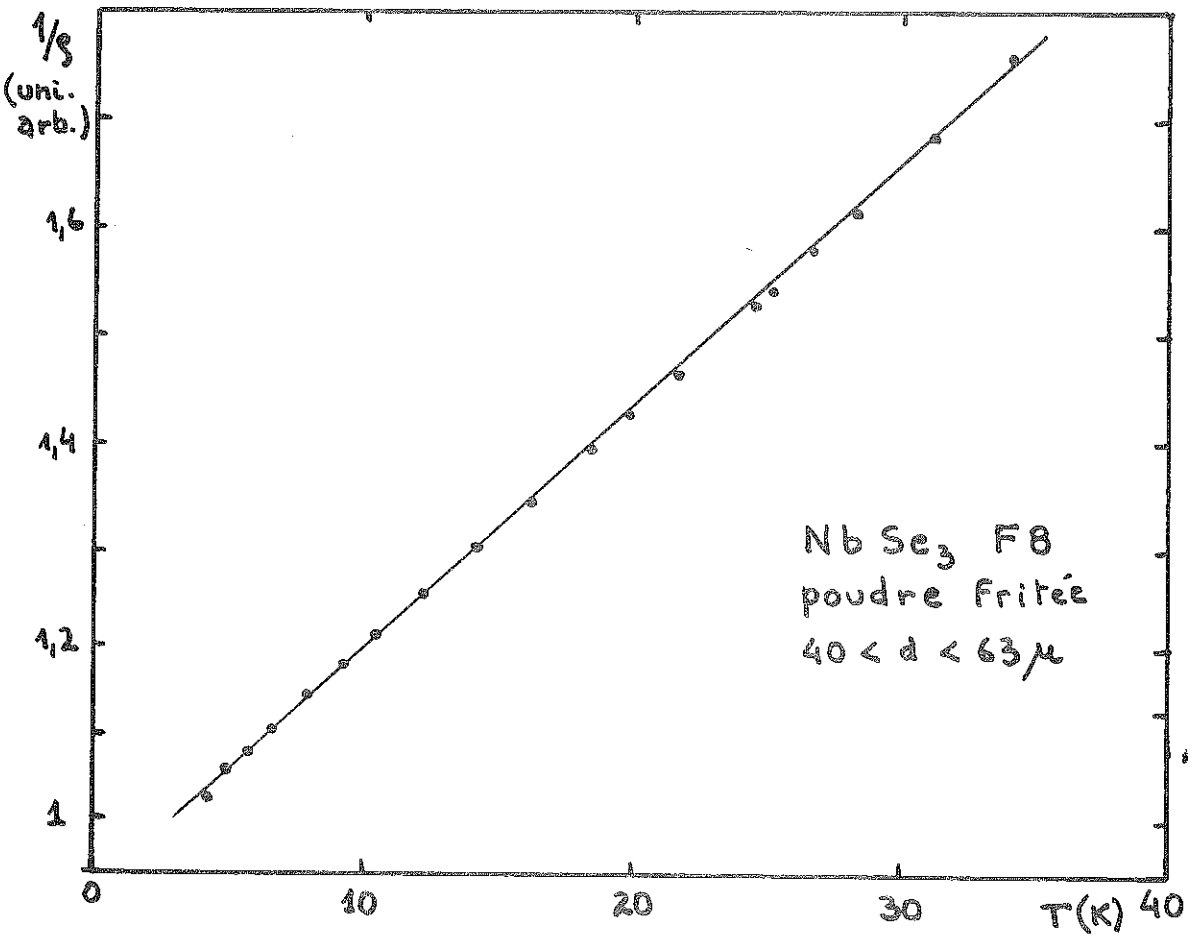


Figure 67

les échantillons, nous devons tenir compte qu'il peut exister toujours des endroits où le film d'oxyde soit percé, et que nous avons en conséquence deux résistivités en parallèle, celle du trou et celle à travers la barrière. D'autre part, il est convenable de soustraire la résistivité du matériel massif pour les échantillons où l'effet n'est pas très fort. Nous devons chercher une loi du type $\frac{1}{\rho_F - \rho_M} = \sigma_{barr.} + \sigma_{trou}$ où $\sigma_{barr.} = AT$ ou BT^3. Les résultats pour l'échantillon de bismuth donnent une dépendence en T (figure 66) pour des températures entre 60 et 230 K. Pour cette analyse, nous n'avons pris que les échantillons de $NbSe_3$ où l'effet était le plus fort, pour éviter de soustraire σ_{massif}, procédure qui est toujours incertaine car $NbSe_3$ est assez anisotrope et sa résistivité transverse méconnue. Nous nous plaçons donc à $\rho_F \gg \rho_M$. Nous voyons sur la figure 67 que l'échantillon suit une loi en T^{-1} pour la résistivité. Cette explication semble donc être valable, mais il reste encore à faire une étude plus poussée sur les échantillons frittés de bismuth et d'autres semi-métals.

Finalement, il est intéressant de comparer nos résultats avec ceux obtenus par Ong et al. [67] et Fuller et al. [68] qui indépendamment ont étudié des échantillons de $NbSe_3$ dopés au Ta et au Ti. L'allure de leurs courbes de résistivité est tout à fait analogue à celle de nos mesures, sauf que l'effet à concentrations nominales identiques est plus fort dans leur cas (figure 69). Ce fait peut être attribué à une meilleure dissolution des impuretés dans $NbSe_3$ dû au fait que leurs échantillons sont fabriqués à partir d'un mélange de Nb + Ti (ou Ta) bien homogénéisé.

Il y a deux remarques qui peuvent être faites immédiatement après comparaison de leurs résultats avec les nôtres.

Ong et al. [67] ont mesuré la dépendance du champ de dépiégeage de l'onde de densité de charge avec le taux d'impuretés. Faute d'autres méthodes de mesures de la concentration, ils ont supposé que le rapport de résistivité est inversement proportionnel à la concentration d'impuretés dissoutes dans $NbSe_3$. Or, nos mesures montrent que ce paramètre n'est pas fiable car il dépend aussi de la résistivité tunnel entre les différents "crystallites". Donc la dépendance en C^2 du champ de dépiégeage qu'ils trouvent, vérifiant une théorie de Lee et Rice [69], doit être revue par d'autres méthodes de mesure de la concentration dans les crystallites.

Fuller et al. [68] ont étudié le système $Nb_{0,95}Ta_{0,5}Se_3$ par des mesures résistives (voir courbe A de la figure 68). Ils attribuent l'applatissement de la courbe au fait que le Ta diminue l'amplitude de la transition de l'ordre de densité de charge et trouvent une diminution de T_1 d'environ 7 K. Néanmoins, ils ne présentent pas la valeur de la résistivité absolue à l'ambiante. Il est alors très probable que la forme de la courbe soit due aux mêmes effets que dans les échantillons frittés, c'est-à-dire qu'il existe une résistivité du type tunnel entre crystallites qui s'additionne à la vraie résistivité intrinsèque du $Nb_{0,95}Ta_{0,05}Se_3$.

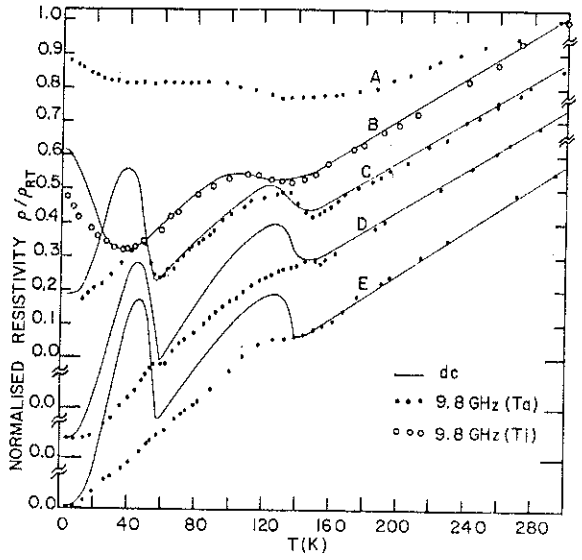


Figure 68

C O N C L U S I O N S

Les résultats obtenus par le travail qui a donné lieu à cette thèse peuvent être résumés de la façon suivante :

- Pour NbS_3 nous avons observé un comportement semiconducteur jusqu'à 600 K avec un gap d'environ 0,44 ev, sans avoir détecté une transition de phase.

- Pour TaS_3 nous avons découvert une nouvelle phase monoclinique avec une transition de Peierls à 210 K, une autre transition à 160 K et un comportement métallique au-dessus de 270 K. Egalement, nous avons observé un comportement non-ohmique en fonction du courant dans les températures où le composé est semiconducteur, attribuable éventuellement à une conductivité due à des excitations de la phase de l'onde de densité de charge (solitons).

- Pour $TaSe_3$ nous avons mesuré la variation de la résistivité entre 1,5 K et 600 K sans pouvoir démontrer l'existence d'une transition structurale. Le comportement de la résistivité est très analogue, et peut être décrit par le même type de fonction que celui des matériaux A-15 à hauts T_c. Nous avons détecté une transition de phase supraconductrice à 1,5 K, non-ohmique avec le courant, et avec une dépendance du courant critique exponentielle avec la température qui conduit à penser que la supraconductivité est due à des filaments isolés.

Pour $NbSe_3$ nous avons déterminé avec précision les températures de transition par une analyse de la dérivée au voisinage des transitions. Nous avons aussi trouvé une transition supraconductrice du même type que dans $TaSe_3$, c'est-à-dire, non-ohmique avec le courant et sans effet Meissner avec une précision de 0,05 % du volume total de l'échantillon à 0,1 G. D'autre part, nous avons étudié le comportement sous pression de la transition d'onde de densité de charge à 59 K, et nous avons trouvé une transition supraconductrice avec effet Meissner qui apparait aux pressions où l'onde de densité de charge T_2 a disparu.

Finalement nous avons étudié des échantillons de $NbSe_3$ dopés au Ta, Ti et Z_r qui présentent un comportement non-métallique à basses températures, qui peut être expliqué à partir des mesures réalisées sur des échantillons faites à partir de poudres frittées.

R E F E R E N C E S

1. COLEMAN, L.B., COHEN, J.A., GARITO, A.F., et HEEGER,
   Phys. Rev. B1, 2122 (1973).
2. BARDEEN, J.,
   Sol. State Comm. 13, 357 (1973).
3. FRÖLICH, H.,
   Proc. Roy. Soc., A223, 296 (1954).
4. SCHAFER, D.E., WUDL, F., THOMAS, G.A., FERRARIS, J.P. et COWAN, D.O.,
   Sol. State Comm. 14, 347 (1974).
5. BERLINSKY, A.J.,
   Contemp. Phys., 17, 4, 331 (1976).
6. ANDRE ,J.J., BIEBER, A., et GAUTIER, F.,
   Ann. de Phys., 1, 145 (1976).
7. TOOMBS, G.A.,
   Phys. Reports, 40, 3, 181 (1978.
8. WILSON, J.A., DI SALVO, F.J., et MAHAJAN, S.,
   Adv. in Phys. 24, 117 (1975).
9. MEERSCHAUT, A. et ROUXEL, J.,
   J. Less Comm. Met. 39, 197 (1975).
10. PEIERLS, R.E.,
    Quantum Theory of Solids, London : Oxford University Press, p. 108 (1955).
11. Voir, par exemple, ZIMAN, J.M.,
    Principles of the Theory of Solids, 2e Edition, chapitre 5. Cambridge University Press, London, England (1972).
12. OVERHAUSER, A.W.,
    Advances in Phys. 27, 3, 343 (1978).
13. CHAN, S.K., et HEINE, V.,
    J. Phys. F., Metal Phys., 3, 795 (1973).
14. KASUYA T.,
    dans Magnetism (eds G.T. RADO et H. SUHL) Academic Press, New York, vol. IIB, p. 215 (1966).
15. KOHN, W.,
    Phys. Rev. Lett. 2, 393 (1959).

16. FRIEDEL, J.,
Electron Phonon Interactions and Phase Transition, Ed. T. Riste (New York : Plenum) (1977).

17. LANDAU, L.D., et LIFSHITZ, E.M.,
Physique Statistique (1969).

18. SCALAPINO, D.J., SEARS, M. et FERRELL, R.A.,
Phys. Rev., B6, 801 (1972).

19. LEE, P.A., RICE, T.M. et ANDERSON, P.W.,
Phys. Rev. Letters, 31, 462 (1973).

20. ZELLER, H.R., et BECK, A.,
J. Phys. Chem. Solids 35, 77 (1974).

21. RENKER, B., RIETSCHEL, H., PINTSCHOVIUS, L., GLÄSER, W., BRÜESCH, P., KEESE, D., et RICE, M.J.,
Phys. Rev. Lett. 30, 1144 (1973).

22. ETEMAD S.,
Phys. Rev. B13, 2254 (1973).

23. BAK P., et EMERY V.J.,
Phys. Rev. Lett. 36, 978 (1976).

24. COHEN M., et HEEGER,
Phys. Rev. B16, 2, 688 (1977).

25. HAEN P., MONCEAU P., TISSIER B., WAYSAND G., MEERSCHAUT A., MOLINIE P., et ROUXEL J.,
Proc. LT 14, 5, 445, Otaniemi, Finland (1975).

26. HAEN P., MONCEAU P., TISSIER B., WAYSAND G., MEERSCHAUT A., MOLINIE P., et ROUXEL J.,
Ferroelectrics 17, 447 (1977).

27. CHAUSSY J., HAEN P., LASJAUNIAS J.C., MONCEAU P., WAYSAND G., WAINTAL A., MEERSCHAUT A., MOLINIE P., et ROUXEL J.,
Sol. State Comm. 20, 759 (1976).

28. MONCEAU P., ONG N.P., PORTIS A.M., MEERSCHAUT A., et ROUXEL J.,
Phys. Rev. Lett. 37, 10, 603 (1976).

29. ONG N.P., et MONCEAU P.,
Phys. Rev. B16, 3443 (1977).

30. MAKI K.,
Phys. Rev. Lett. 39, 46 (1977).

31. LARKIN A., et LEE P.A.,
Phys. Rev. B17, 1596 (1977).

32. BARDEEN J.,
Highly Conducting 1-D Solids et Phys. Rev. Lett. 42, 1498 (1979).

33 ONG N.P., et MONCEAU P.,
Sol. State Comm. 26, 487 (1977).

34 ONG N.P., et BRILL J.W.,
Phys. Rev. B18, 10, 5265 (1978).

35 MONCEAU P., et BRIGGS A.,
J. Phys. C 11, L465 (1978).

36 ONG N.P.,
Phys. Rev. B18, 10, 5272 (1978).

37 TSUTSUMI K., TAKAOKI T., YAMAMOTO M., SHIOZAKI Y., IDO M.,
SAMBONGI T., YAMAYA K., et ABE Y.,
Phys. Rev. Lett. 39, 1675 (1977).

38. HODEAU J.L., MAERZIO M., ROUCAU C., AYROLLES R., MEERSCHAUT A.,
ROUXEL J., et MONCEAU P.,
J. Phys. C, 11, 20, 4117 (1978).

39. TAKAGAKI, T. IDO, M., et SAMBONGI, T.,
J. Phys. Soc. Japan, 45, 6, 2039 (1978).

40. FLEMING R.M., MONCTON D.E., et MC WHAN D.B.,
Phys. Rev. B18, 5560 (1978).

41. DEE R.H., CHAIKIN P.M., et ONG N.P.,
Phys. Rev. Lett. 42, 18, 1234 (1979).

42. MONCEAU P., PEYRARD J., RICHARD J., et MOLINIE P.,
Phys. Rev. Lett. 39, 3 (1977).

43. BJERKELUND E., et KJEKSUS A.,
Acta Chem. Scand. 19, 701 (1965).

44. RIJNSDORP J., et JELLINEK F.,
J. Solid State Chem. 25, 325 (1978).

45. WILSON, J.A.,
Phys. Rev., 30 oct. 1979.

46. BILTZ W., et KÖCHER A.,
Z. Anorg. Allg. Chem.238, 81 (1938).

47. BJERKELUND E., et KJEKSHUS A.,
Z. Anorg. Allg. Chem. 328, 235 (1964).

48. SAMBONGI T., TSUTSUMI K., SHIOZAKI Y., YAMAMOTO M., YAMAYA K., et
ABE Y.,
Sol. State Comm. 22, 729 (1977).

49. VAN TENDELOO G., VAN LANDUYT J., et AMELINCKX,
Phys. Stat. Sol. (a), 43, K137 (1977).

50. TSUTSUMI K., SAMBONGI T., KAGASHIMA S., et ISHIGURO T.,
J. Phys. Soc. Japan, 44, 5 (1978).

51. RICE, M.J., BISHOP, A.R.,KRUMHANSL, J.A., et TRULLINGER, S.E., Phys. Rev. Lett. 36, 432 (1976).

52. SAMBONGI T., YAMAMOTO M., TSUTSUMI K., SHIOZAKI Y., YAMAYA K., et ABE Y., J. Phys. Soc. Japan 42, 4 (1977).

53. FLEMING, R.M., POLO, J.A., et COLEMAN, R.V., Phys. Rev. B17, 4, 1634 (1978).

54. YAMAMOTO M., J. Phys. Soc. Japan, 45, 2 (1978).

55. TAUB, H., et WILLIAMSON, S.J., Sol. Sta. Comm. 15, 181 (1974).

56. BOGOMOLOV, V.N., et KUMZEROV Yu.A., JETP Lett. 21, 7, 198 (1975).

57. LITTLE, W.A., Phys. Rev. 156, 2, 396 (1967).

58. CRAVEN, R.A., THOMAS, G.A. et PARKS, R.D., Phys. Rev. B7, 157 (1973).

59. HORN, P.M. et GUIDOTTI D., Phys. Rev. B16, 491 (1977).

60. DEE R.H., DOLLARD D.H., TURRELL B.G., et CAROLAN J.F., Sol. State Comm. 24, 469 (1977).

61. Mesures faites par J. Richard.

62. FRIEDEL J., Journal de Phys. Lett. 36, L-279 (1975).

63. TESTARDI L.R., Rev. Mod. Phys. 47, 637 (1975).

64. ABELES B., PING SHENG, COUTTS M.D., et ARIEY (1975).

65. SONDHEIMER et OLSEN.

66. RENARD M., à paraître.

67. ONG N.P., BRILL J.W., ECKERT J.C., SAVAGE J.W., KHANNA S.K., et SOMOANO R.B., Phys. Rev. Lett. 42, 12, 811 (1979).

68. FULLER W.W., CHAIKIN P.M., et ONG N.P., Sol. State Comm. 30, 689 (1979).

69. LEE P.A., et RICE T.M., Phys. Rev. B (à paraître).

A P P E N D I C E

APPAREILS EXPERIMENTAUX

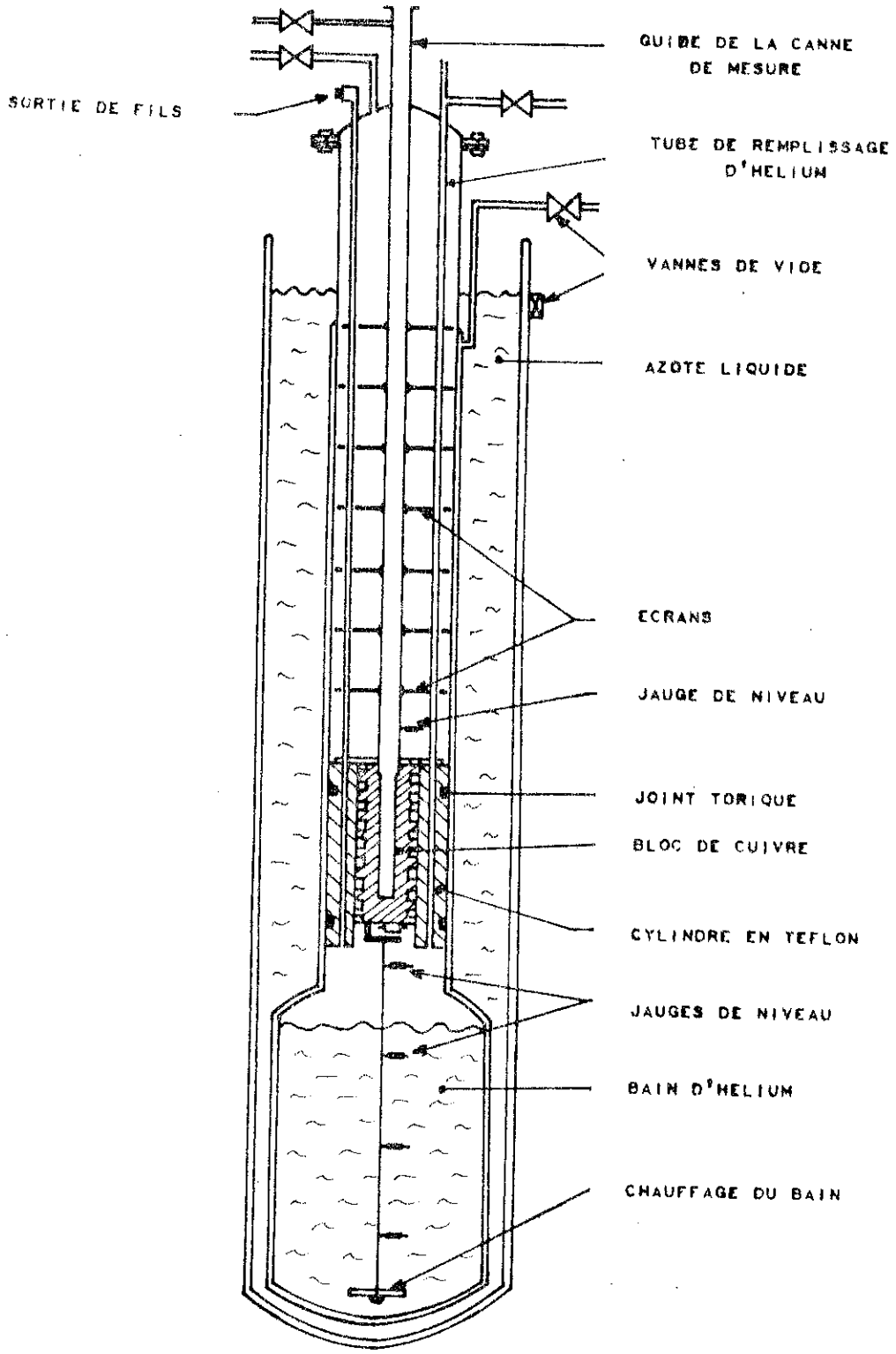

SORTIE DE FILS
GUIDE DE LA CANNE DE MESURE
TUBE DE REMPLISSAGE D'HELIUM
VANNES DE VIDE
AZOTE LIQUIDE
ECRANS
JAUGE DE NIVEAU
JOINT TORIQUE
BLOC DE CUIVRE
CYLINDRE EN TEFLON
JAUGES DE NIVEAU
BAIN D'HELIUM
CHAUFFAGE DU BAIN

Fig A1

I - MESURES DE RESISTIVITE ENTRE 1 K et 300 K

Nous avons utilisé un dispositif à température ajustable entre 4,2 K et l'ambiante[A1]. Il est constitué essentiellement d'une enceinte de mesure en cuivre entourée d'isolant, et placée dans un Dewar au-dessous d'un bain d'hélium (figure 11). Le gaz froid provenant de ce bain ne peut s'échapper que par une rainure hélicoïdale pratiquée dans la paroi de l'enceinte. La température de celle-ci est stabilisée au moyen d'un régulateur (pont 3 fils) piloté soit par une résistance de carbone de 390 Ω Allen-Brodley, soit par une résistance de platine de 400 Ω à 0°C et agissant sur un enroulement chauffant un constantan. Afin d'augmenter la souplesse d'utilisation de l'appareil vers les hautes températures, la puissance maximale que peut fournir ce régulateur a été portée à 50 W.

Le tube supportant l'enceinte de mesure, muni à sa partie supérieure d'une fermeture étanche, sert de passage à la canne porte-échantillon. A l'extrêmité de celle-ci les échantillons sont placés sur une plaquette de cuivre recouverte de capton.

Les mesures à 1 K < T < 4,2 K sont faites en transportant la canne porte-échantillon dans un petit cryostat où l'on pompe sur l'hélium liquide avec une pompe à vide primaire.

La température des échantillons est déterminée au moyen de sondes fixées sur le porte-échantillon.

Aux températures inférieures à environ 20 K, nous utilisons une résistance de germanium, étalonnée, au thermomètre à gaz au-dessus de 4,2 K et par rapport à la tension de vapeur de l'hélium en dessous de 4,2 K.

Au-dessus de 20 K, nous utilisons une résistance de platine. Son rapport de résistivité, entre l'ambiante et 0 K, est de 1300 environ. La valeur à 0,01°C a été déterminée dans une cellule à point triple de l'eau.

Les résistances des échantillons et des thermomètres sont mesurées par une méthode de quatre fils classique en courant continu. Le courant de mesure des échantillons est fourni par une alimentation stable à mieux que 10^{-4} à long terme et 10^{-5} à court terme. Les tensions dans les thermomètres et dans les échantillons sont mesurées soit

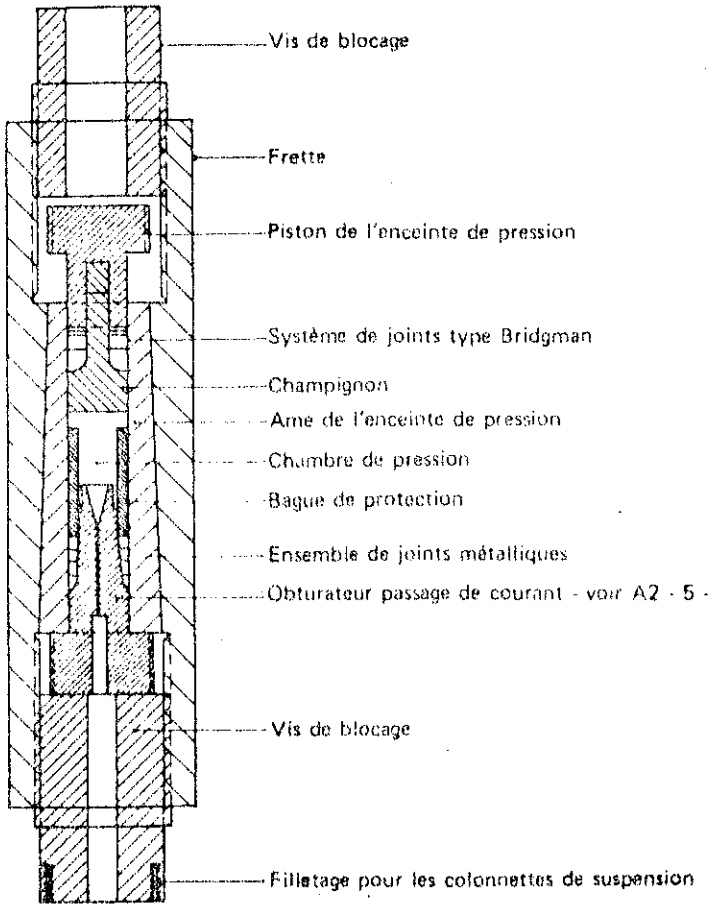


Figure A2

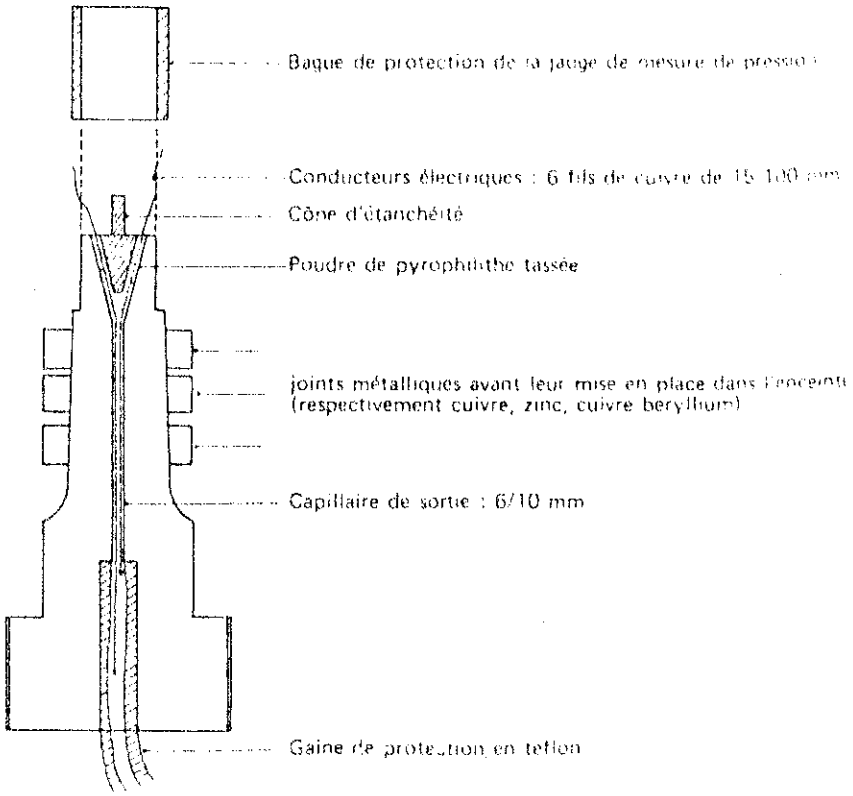


Figure A3

au moyen de voltmètres (Sercel, Datron), au nanovoltmètre (Tékélec), soit par opposition avec un potentiomètre Tinsley-Disselhorst. Dans ce dernier cas, l'écart est amplifié par un amplispot et enregistré. L'interpolation du dernier chiffre est effectuée sur l'enregistrement. On tient compte des tensions parasites dues aux effets thermoélectriques en inversant le courant dans les échantillons.

Pour les mesures sous champ magnétique on a utilisé un électroaimant résistif extérieur au cryostat avec lequel nous pouvions obtenir jusqu'à ∿ 8 KG. L'intensité du champ magnétique a été mesuré à l'aide d'un gaussmètre avec une précision de l'ordre de 1 %.

II - MESURES SOUS PRESSION

La cellule de pression a été réalisé par M. Ribault[A.2]. Il s'agit d'une enceinte en bronze au béryllium du même type que celle mise au point par Itskevitch[A.3] (figure A2). Elle est constituée d'un cylindre métallique dans lequel est aménagée une cavité cylindrique dans laquelle est introduit le fluide compressible. L'étanchéité étant assurée par des joints, ce liquide est mis sous pression par l'intermédiaire d'un piston mobile ; la position du piston est ensuite maintenue par le blocage d'un écrou. Le fluide compressible utilisé pour établir la pression a été un mélange isopentane - méthyl-2-pentane (1 volume). Ce mélange liquide est connu pour ne se solidifier qu'à basse température avec une variation progressive de sa viscosité : dans les conditions normales de pression, il reste plastique à la température de l'azote liquide. Dans l'enceinte, au moment du refroidissement la solidification se fait donc à volume constant, elle s'accompagne d'une chute de pression mesurée à 3 Kbar. Les pressions accessibles étaient comprises entre 0 et 12 Kbar (à température ambiante).

L'étanchéité des passages de courant est réalisée entre un cône male et un cône femelle (figure A3) par de la poudre de pyrophilites La pression est déterminée par la mesure de la résistance d'un fil de manganin de 2/100 mm.

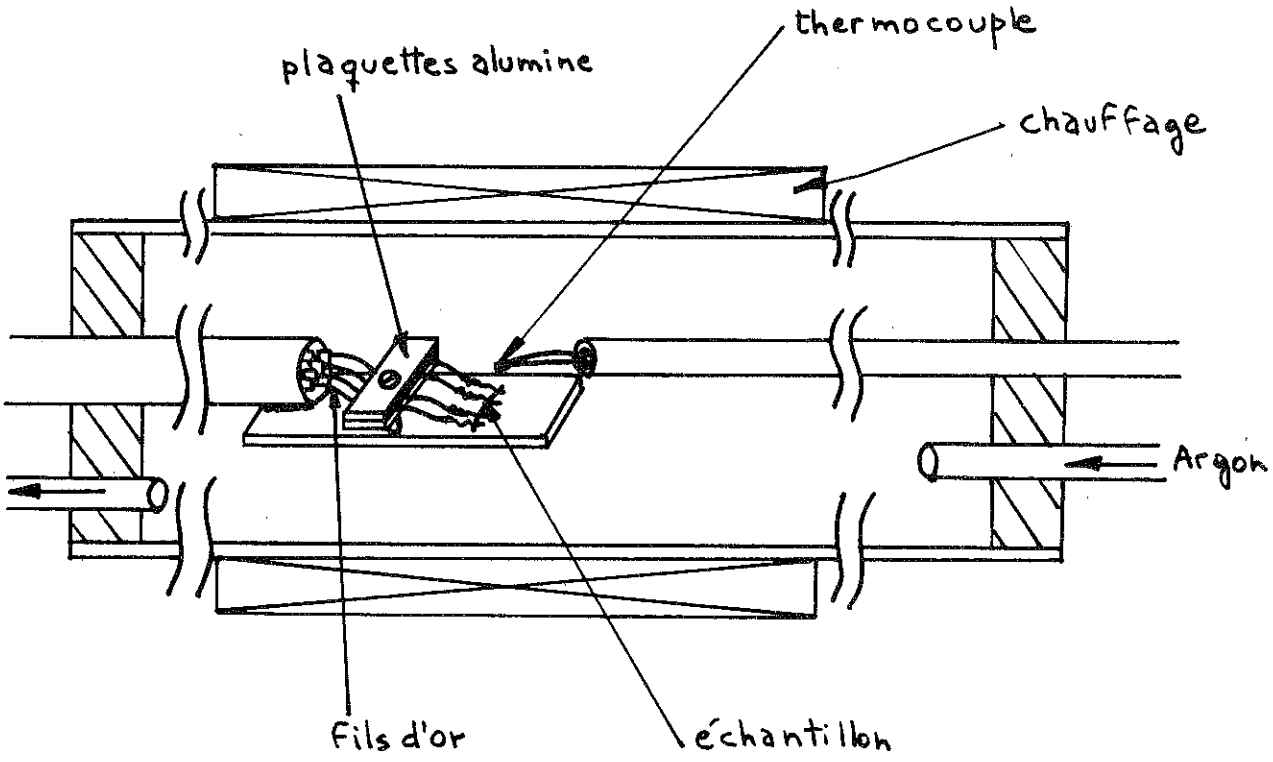

thermocouple
plaquettes alumine
chauffage
Argon
Fils d'or
échantillon

Figure A4

III - MESURES A HAUTES TEMPERATURES

Les mesures réalisées au-dessus de 300 K ont été faites dans un four électrique. L'échantillon (figure A.4) était situé au milieu d'un tube de verre. Le tube était entouré par les résistances de chauffage et l'isolation thermique. Le tube était balayé en permanence par de l'argon sec, à un débit réglable. Cela maintenait une atmosphère inerte qui empêchait l'échantillon de s'oxyder. Comme on peut le voir sur la figure A.4, du côté de la sortie d'argon, passaient les fils du thermocouple cuivre-constantan avec lequel on mesurait la température. L'échantillon était tenu par les quatre fils d'or de $\emptyset$ = 25 µ noués autour de lui, qui servent comme contacts, lesquels étaient noués à leur tour à des fils d'or de $\emptyset$ = 1 mm, qui étaient fixés entre deux plaquettes d'alumine serrées à l'aide d'une vis (figure A.4). Ces fils d'or continuaient, isolés par des perles d'alumine, jusqu'à une prise Jaeger, assez loin du point chaud du four, ce qui réduisait les forces électromotrices thermiques. La mesure s'effectuait en faisant monter la température du four de façon continue à une vitesse d'environ 2 K/min, et en enregistrant simultanément la tension du thermocouple et la tension de l'échantillon sur un enregistreur Sefram à deux voies. Périodiquement on inversait le courant pour tenir compte des f.e.m. parasites.

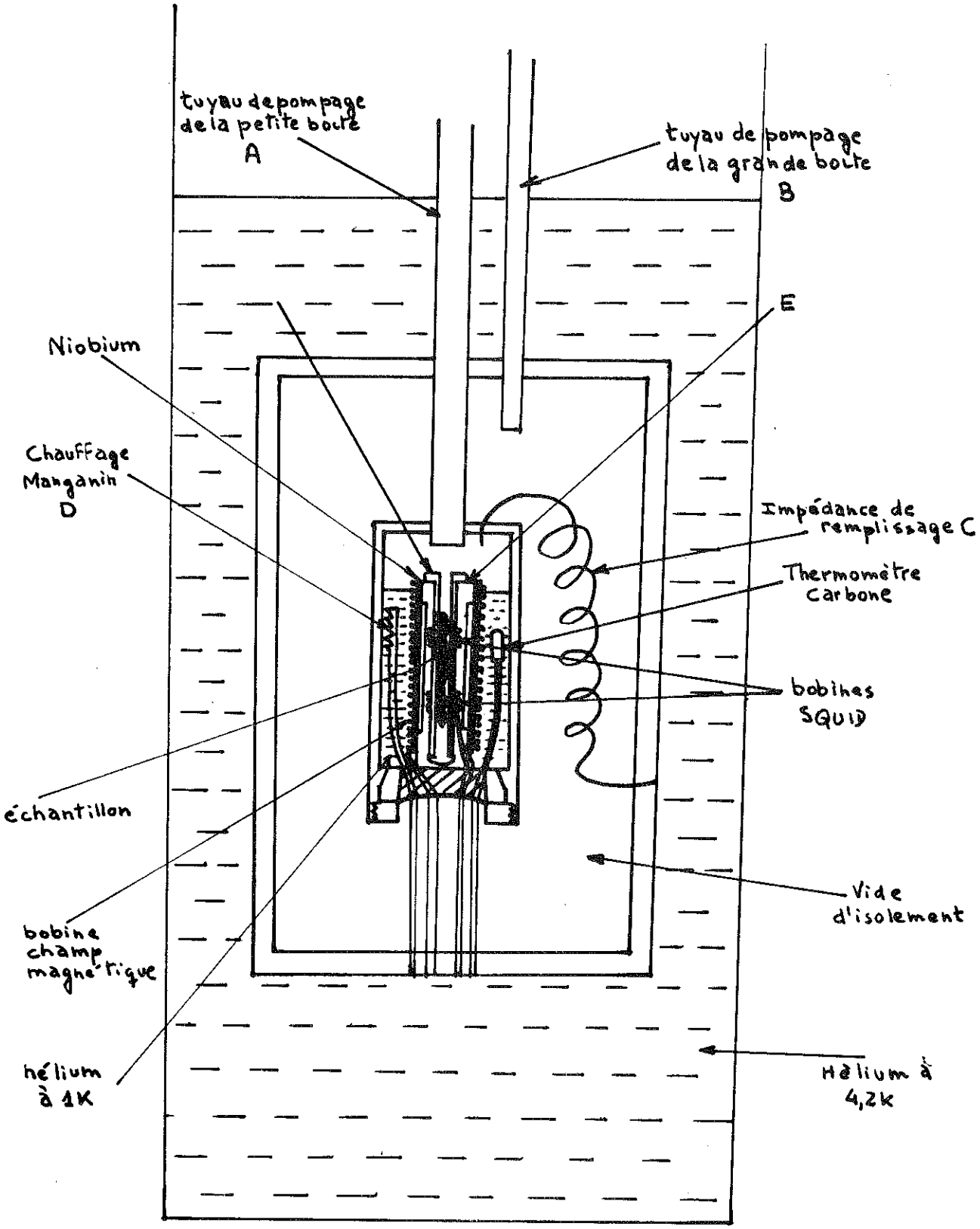

tuyau de pompage de la petite boite
A
tuyau de pompage de la grande boite
B
E
Niobium
Chauffage Manganin
D
Impédance de remplissage C
Thermomètre Carbone
bobines SQUID
échantillon
bobine champ magnétique
Vide d'isolement
hélium à 1K
Hélium à 4,2K

Figure A5

IV - APPAREIL DE MESURE DE L'AIMANTATION AVEC UN SQUID

A) Description de l'appareil.

L'appareil de mesure consiste en deux boîtes en araldite (figure A.5), la plus petite (boîte à 1 K) est placée au centre de la plus grande (calorimètre) hermétiquement isolée de cette dernière. L'ensemble est placé dans un bain d'hélium à 4,2 K. La boîte à 1 K se remplit d'hélium à travers l'impédance de remplissage C. Le calorimètre est pompé, jusqu'à un vide de 10^{-5} torr, à travers le tuyau de pompage B. La température de la boîte à 1 K est régulée à l'aide du pompage, qu'on fait à travers le tuyau A, et de la résistance de chauffage D. La mesure de la température se fait avec une résistance de carbone de 47 Ω Allen-Bradley étalonnée dans l'appareil de mesure de résistivité au moyen d'une résistance de germanium.

La boîte à 1 K contient un tube de niobium qui piège le champ magnétique de mesure. Celui-ci est inséré dans une bobine de cuivre qui produit le champ magnétique au moment du refroidissement. Dans le tube de Nb, est située la pièce E en araldite avec les deux bobines de mesure du SQUID (en Nb) bobinées en sens inverse (paire astatique). Dans cette pièce est fixé le porte-échantillon F, contenant l'échantillon et les morceaux témoins d'indium, maintenus en place par du coton.

Ce montage permet de faire varier la température de l'échantillon, en maintenant le SQUID à température constante, condition nécessaire pour le bon fonctionnement de cet appareil.

Les mesures ont été faites en pompant de façon continue sur la boîte à 1 K, et en enregistrant le signal du SQUID et celui du thermomètre simultanément à l'aide d'un multimètre Hewlett-Packard et un servotrace à deux voies. Une partie d'enregistrement montrant une transition des échantillons d'In est reproduite sur la figure A.6.

L'enceinte constituée des deux boîtes est entourée d'une feuille de plomb (supraconducteur) et le vase est placé dans une boîte de μ-métal pour blinder l'appareil du champ magnétique terrestre.

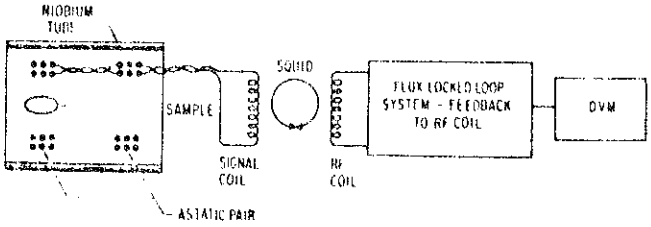


Figure A6

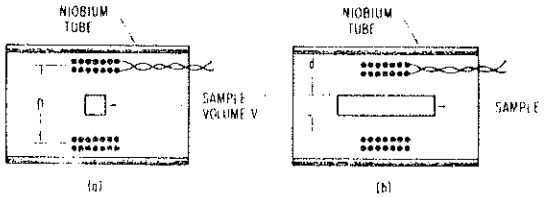
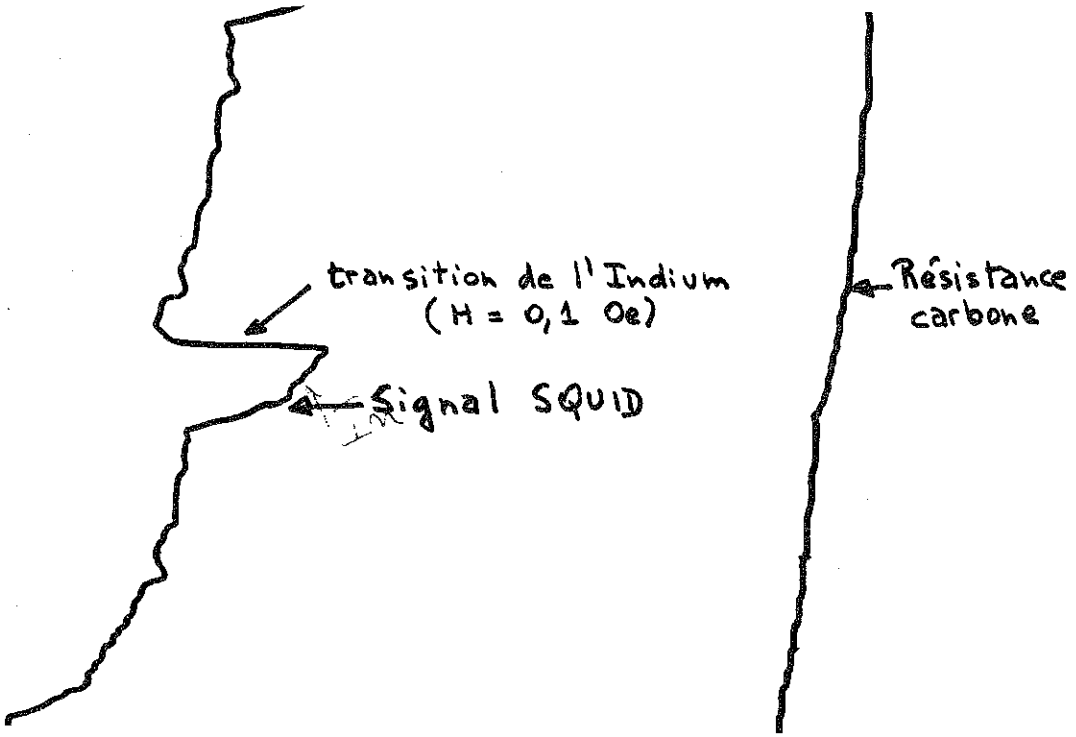


Figure A7



B) Caractérisation de l'échantillon.

Nous avons utilisé un amas de filaments de $NbSe_3$ tassé dans le cylindre porte-échantillons. Le poids de l'échantillon était de 15,2 mg ; le volume calculé en utilisant la densité théorique (calculée à partir du volume de la cellule élémentaire et des poids atomiques tabulés de Nb et Se) est d'environ $2,37 \times 10^{-3}$ cm^3.

L'indium utilisé comme témoin et étalon était constitué de deux morceaux d'un volume total de 5×10^{-7} cm^3 (dimensions estimées par comparaison avec celles d'un fil de 20 μ, sous binoculaire).

C) Calcul de la sensibilité du SQUID.

Sur la figure A.6, nous pouvons voir un dessin schématique du circuit de mesure. Si nous appelons $\frac{L}{2}$ l'inductance de chacune des bobines de la paire astatique, M l'inductance mutuelle entre la bobine du transformateur de flux du SQUID et le SQUID, et ϕ_{ext} le flux moyen couplé dans chacun des Next tours de chaque bobine de la paire astatique, d'après Giffard et al.[A.4], on obtient pour le flux ϕ_{SQUID} dans le SQUID l'expression :

$$\phi_{SQUID} = \frac{M}{2L} N_{ext} \phi_{ext} = f \phi_{ext} \qquad (1)$$

Pour notre système le nombre de spires est 12, $L = 1,8 \times 10^{-6}$ H (valeur calculée), et $M = 1,9 \times 10^{-8}$ H (valeur donnée par le fabriquant du SQUID), ce qui nous donne $f = 6,3 \times 10^{-2}$, c'est-à-dire que l'atténuation de notre système (transformateur de flux), égale à 1/f, est de 16.

D'après Giffard et al.[A.4], le flux moyen dans chaque spin est

$$\phi_{ext} = 4 \pi \chi H_o A_{eff} \qquad (2)$$

où H_o est le champ appliqué, χ est la susceptibilité de l'échantillon et A_{eff} est l'aire efficace de ce dernier et égale à V/D (où V est le volume de l'échantillon et D le diamètre de la bobine de mesure) dans le cas où l'échantillon est plus petit que la bobine (fig. A.7(a)), où $\pi d^2/4$ (où d est le diamètre de l'échantillon) dans le cas où l'échantillon est plus long que la bobine de mesure (figure A.7(b)).

Le SQUID nous fournit, selon le fabriquant, une tension de 220 mV/Φ_o où Φ_o est le quantum de flux, égal à $2,07 \times 10^{-7}$ $Gauss/cm^2$.

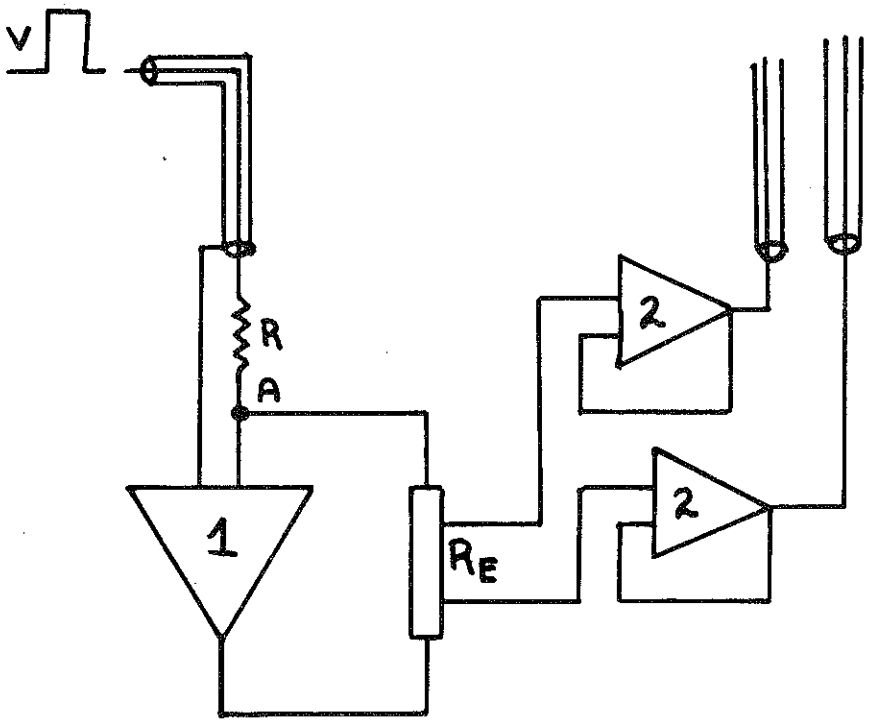


Figure A8

D) Etalonnage et sensibilité de l'appareil.

Nous avons étalonné l'appareil à l'aide des morceaux d'indium, de susceptibilité $-\frac{1}{4\pi}$ dans l'état supraconducteur. Une idée de la précision de l'appareil peut s'obtenir à partir du calcul suivant. Nous avons mesuré à 1 G la transition supraconductrice des morceaux d'indium ayant une valeur de 0,4 Φ_o. Comme nous savons que les morceaux d'indium sont plus petits que la bobine de mesure, nous pouvons utiliser la formule (2) sous la forme :

$$V = \frac{\phi_{ext}\, D}{4\pi\chi H_o}$$

Avec le champ appliqué, nous obtenons $V = 4 \times 10^{-7}$ cm^3, ce qui est la vraie valeur du volume des morceaux d'indium, en accord, aux erreurs de mesure près, avec le volume estimé à partir de la mesure des dimensions sous binoculaire.

V - DISPOSITIF DE MESURES DE RESISTIVITE EN COURANT PULSE

Sur la figure A.8 nous montrons le schéma du circuit électronique utilisé. Nous envoyons des impulsions carrées de tension, de largeur, d'amplitude (V) et périodes réglables dans une résistance R. L'amplitication opérationnel 1, à grand gain, fait que la tension au point A est nulle, et donc, le courant qui passe par le circuit, y compris l'échantillon E, est défini par V/R et constant même si la résistance de l'échantillon R_E varie. Les amplificateurs 2 servent d'adaptateurs d'impédance pour éviter les problèmes d'oscillations parasites lors de l'établissement des impulsions ; leur sorties sont reliées à l'entrée différentielle d'un oscilloscope par des câbles coaxiaux. De cette façon, nous envoyons sur l'échantillon des impulsions de courant connues et nous regardons sur l'oscilloscope les impulsions de tension aux bornes de l'échantillon. Comme nous pouvons faire varier l'amplitude et la largeur des crénaux, nous pouvons donc faire varier les courants (10 µA à 10 mA) et choisir la largeur de l'impulsion de façon à ne pas chauffer l'échantillon.

REFERENCES

A1. J. TEIXEIRA,
Thèse C.R.T.B.T. , U.S.M. Grenoble (1974).

A2. M. RIBAULT,
Thèse Orsay (1976).

A3. E.S. ITSKEVITCH,
Cryogenics 4, 365 (1964).

A4. R.P. GIFFARD, R.A. WEBB, J.C. WHEATLEY,
J. Low Temp. Phys. 6, 533 (1972).

Dernière page d'une thèse

VU

Grenoble, le 3 Août 1979

Le Président de la thèse

(RENARD)

Vu, et permis d'imprimer,

Grenoble, le 3.09.1979

Le Président de l'Université
Scientifique et Médicale

Dr G. CALI