

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ SCIENTIFIQUE ET MÉDICALE
ET L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE
DE GRENOBLE

pour obtenir le grade de
DOCTEUR de TROISIÈME CYCLE

par

Marie - Claire SAINT - LAGER

SUJET

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE LA COHÉRENCE
DES ONDES DE DENSITÉ DE CHARGE
DANS NbSe_3

Soutenue le Mardi 7 Juin 1983 devant la commission d'Examen

J. LAJZEROWICZ Président
P. LEDERER
P. MONCEAU
M. RENARD Examineurs
H. SCHULZ
J.P. SORBIER



REMERCIEMENTS

J'exprime mes remerciements à Monsieur le Professeur LAJZEROWICZ pour l'honneur qu'il me fait en présidant le jury.

Je suis sensible à l'intérêt que Messieurs P. LEDERER, H. SCHULZ et J.P. SORBIER ont porté à ce travail et je leur en sais gré d'avoir bien voulu siéger à ce jury.

Cette thèse n'aurait pu voir le jour si le laboratoire de chimie minérale de Nantes n'avait pas synthétisé les échantillons. Je tiens à remercier le Professeur J. ROUXEL, Directeur de ce laboratoire ainsi que A. MEERSCHAUT et Louïsette GUERMAS pour cette collaboration fructueuse.

Ce travail a été effectué au Centre de Recherches sur les Très Basses Températures. Je remercie R. TOURNIER qui m'a accueillie et D. THOULOZE, Directeur de ce laboratoire pour l'intérêt soutenu qu'ils ont porté à ce travail.

Je tiens tout particulièrement à exprimer ma reconnaissance à P. MONCEAU et M. RENARD qui, avec efficacité et compétence, m'ont initié à la recherche et collaboré à ce travail.

Qu'il me soit permis d'associer à ces remerciements les membres de l'équipe : J. RICHARD, H. SALVA, Z.Z. WANG, pour leur disponibilité et leur assistance avisée.

Je ne saurais oublier tous mes collègues techniciens et chercheurs dont l'aide constante m'a été précieuse.

Je remercie vivement F. MAHIEUX qui a donné forme à ce mémoire avec gentillesse et efficacité.

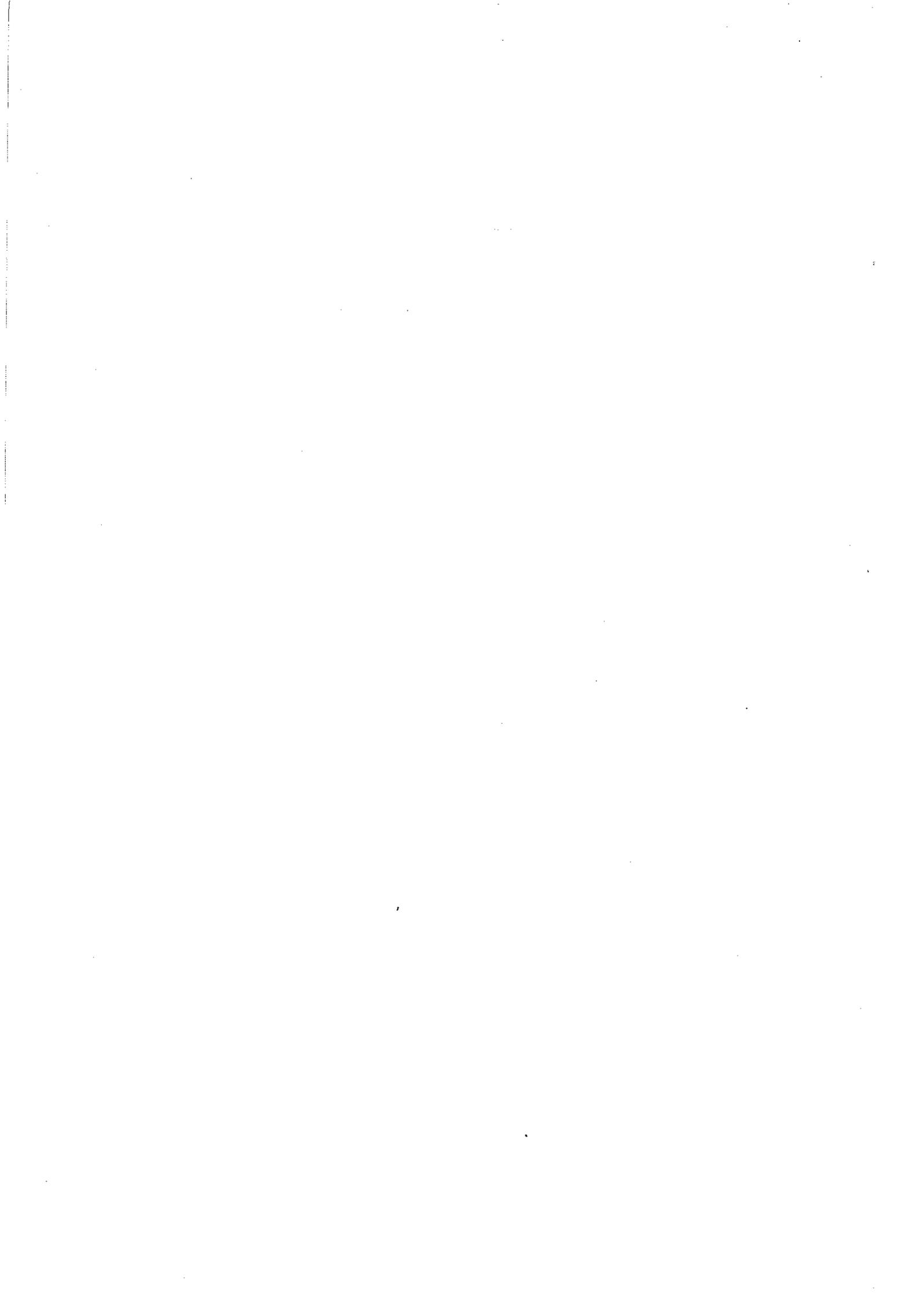


TABLE DES MATIERES

	<u>Pages</u>
<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>CHAPITRE I : RAPPEL DES PROPRIETES DES ONDES DE DENSITE DE CHARGE</u>	5
§ 1 a. Transition de Peierls	8
b. Supraconductivité de Fröhlich	10
§ 2. Transition structurale - fluctuations	14
§ 3. Propriétés non linéaires	23
§ 4. Influence de la fréquence	30
§ 5. Modulation du courant porté par l'onde de densité de charge	34
§ 6. Synchronisation du déplacement des ondes de densité de charge	36
§ 7. Ordre à longue distance	38
§ 8. Métastabilité - effet de mémoire	40
<u>CHAPITRE II : DISPOSITIF EXPERIMENTAL</u>	45
§ 1. Système de régulation	49
§ 2. Système de mesures	53
<u>CHAPITRE III : PERIODICITE DU PIEGEAGE DE L'ONDE</u>	57
§ 1. Généralités	60
§ 2. Théorie de Barnes et Zawadowski	61
§ 3. Détermination de λ_p	62
§ 4. Dispositif expérimental	63
§ 5. Résultats	65
<u>CHAPITRE IV : FLUCTUATIONS DANS TaS₃ et NbSe₃</u>	71
Introduction	74
Partie I : Conditions générales	75
§ 1. Dimensionnalité et fluctuations - étude aux Rayons X	75

§ 2. Comparaison avec les autres composés unidimensionnels	76
§ 3. Courbe de résistivité en fonction de T en champ nul	78
§ 4. Variation du champ critique en fonction de la température	82
§ 5. Conditions expérimentales	83
Partie II : Résultats et discussion	84
§ 1. TaS ₃ (orthorhombique)	84
§ 2. NbSe ₃ , transition haute température	89
§ 3. NbSe ₃ , transition basse température	97
§ 4. Conclusion	101
<u>CHAPITRE V</u> : INFLUENCE DE LA FREQUENCE SUR LA CONDUCTIVITE ELECTRIQUE DE NbSe ₃	105
§ 1. Introduction	108
§ 2. Existence d'un mode collectif de conduction	109
§ 3. Influence du champ électrique et de la fréquence sur la conductivité	112
§ 4. Conditions expérimentales	118
§ 5. Résultats	121
§ 6. Discussion	125
§ 7. Conclusion	130
<u>CHAPITRE VI</u> : ORDRE A LONGUE DISTANCE DANS NbSe ₃	133
Introduction	136
Partie I : Influence des contacts sur les propriétés non linéaires	139
§ 1. Dispositif expérimental	139
§ 2. Inhomogénéité du champ électrique dans le cas métallique	143
§ 3. Influence de l'inhomogénéité du champ sur le mouvement de l'onde : position du problème	144
§ 4. Signification de V ₀ - 1ère hypothèse	150
§ 5. Modèle de Maki et Ong	153
§ 6. Conséquences du modèle de Maki	154
§ 7. Autres observations imputables à l'effet des contacts	156
§ 8. Conclusion	159

Partie II : Etude du mécanisme de dépiégeage dans NbSe ₃	160
onde basse température	
§ 1. Introduction	160
§ 2. Evolution des cycles d'hystérésis en fonction de la température	162
§ 3. Evolution des fréquences	165
§ 4. Interprétation	167
CONCLUSION	170
<u>CONCLUSIONS</u>	173



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

Depuis une dizaine d'années, l'engouement pour l'étude des propriétés physiques des systèmes à dimensionnalité réduite ne fait que croître. Grâce aux progrès récents dans les techniques de microlithographie, les propriétés de transport dans des fils de moins de $0,1 \mu$ de large sont devenues accessibles, mettant en évidence la quantification des niveaux d'énergie due à la géométrie très étroite. De même, grâce à des évaporations très sélectives permettant de fabriquer des couches d'inversion ou MOSFET, des hétérojonctions ; la localisations à deux dimensions des électrons, a conduit aux spectaculaires expériences, d'effet Hall quantique. Les chimistes ont aussi largement participé à cet effort en synthétisant des cristaux très anisotropes, pour lesquels la conductivité électrique le long de l'axe de chaînes ou de plans est beaucoup plus grande que dans l'orientation perpendiculaire. Depuis 1970, il a été bien mis en évidence que les composés unidimensionnels sont instables à basse température et qu'ils subissent des transitions structurales avec modulation de la distribution électronique ainsi que l'avait montré Peierls en 1930. Ces distorsions ont été détectées d'abord dans le composé formé de chaînes de platine dont le prototype est $K_2 [Pt(CN)_4] Br_{0.30} \cdot H_2O$ et dans les sels organiques à transfert de charge dont le plus étudié fut TTF - TCNQ. L'intérêt pour les composés organiques s'est récemment dirigé vers les structures $(TMTSF)_2X$ où l'anion X est PF_6 , AsF_6 , $ClO_4 \dots$) dont certains composés sont supraconducteurs sous pression ou même à pression ambiante.

Cependant, des propriétés non linéaires dans des composés présentant des ondes de densité de charge ont été découvertes dans une autre famille de composés pseudo-unidimensionnels : les trichalcogénures des métaux de transition, en particulier $NbSe_3$ synthétisé la première fois en 1975 par A. Meechaut et J. Rouxel à Nantes et étudié au C.R.T.B.T. à Grenoble depuis la même période. L'étude des propriétés de transport montre qu'au-delà d'un champ électrique seuil (de l'ordre de 10 mV/cm pour les échantillons très purs), la conductivité électrique

augmente, de même qu'un signal dépendant du temps apparaît aux bornes de l'échantillon. Ce signal est formé d'une tension alternative, dont la fréquence croît avec le champ électrique, et d'un bruit large bande. Cette augmentation de conductivité a très rapidement été interprétée par J. Bardeen comme celle associée au déplacement des ondes de densité de charge lorsque le champ électrique les dépiège des centres d'ancrage que sont les impuretés ou les dislocations. Ce mécanisme de conduction avait été proposé en 1954 par H. Fröhlich comme une possibilité d'obtenir un état supraconducteur. Dans les quelques derniers mois, de nouveaux composés ont été découverts montrant les mêmes propriétés : dans la famille des trichalcogénures, TaS_3 et NbS_3 ; les bronzes tels que $\text{K}_{0,3}\text{MoO}_3$; et dans la famille des tétrachalcogénures des métaux de transition $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$ et $(\text{NbSe}_4)_3,33\text{I}$.

Dès la mise en évidence des effets non linéaires, il avait été remarqué que la conductivité électrique évoluait avec le champ électrique selon la loi exponentielle : $\exp(-\frac{E_0}{E})$ qui est une loi rappelant l'effet Zener. L'idée la plus simple fut d'estimer que les électrons individuels passaient par un effet tunnel au travers de la bande interdite créée par l'onde de densité de charge comme dans un semiconducteur. Cependant, l'énergie de la bande interdite déduite de E_0 correspondait à 0,1 K, tandis que la transition de Peierls était de 59 K. De ce résultat est venue l'idée d'un volume macroscopique cohérent en phase pour assurer sa stabilité par rapport aux fluctuations thermiques; la taille de ces domaines pouvant atteindre le μ^3 , soit pour une longueur de 100 μ une section de 0,2 μ^2 . C'est l'étude de cette cohérence de phase à longue distance qui fait l'objet de cette thèse. Trois différentes approches ont été utilisées :

- la première (chapitre IV) concerne l'étude des fluctuations critiques au-dessus des transitions de Peierls ; il sera montré que pour NbSe_3 à la transition haute température et pour TaS_3 , ces fluctuations sont résistives et sont unidimensionnelles ;
- la seconde approche est l'étude pour NbSe_3 de la réponse continue à un champ radiofréquence de forte amplitude (chapitre V). Nous montrerons que, si le centre de masse de l'onde de densité de charge est assimilé

à une particule dans un potentiel, l'équation de l'oscillateur harmonique suramorti répond bien au problème. De la relation entre le champ critique continu et de la fréquence qu'on appellera de piégeage, nous déduirons une longueur de corrélation, pour l'onde de densité de charge basse température de NbSe_3 , de quelques dizaines de microns ;

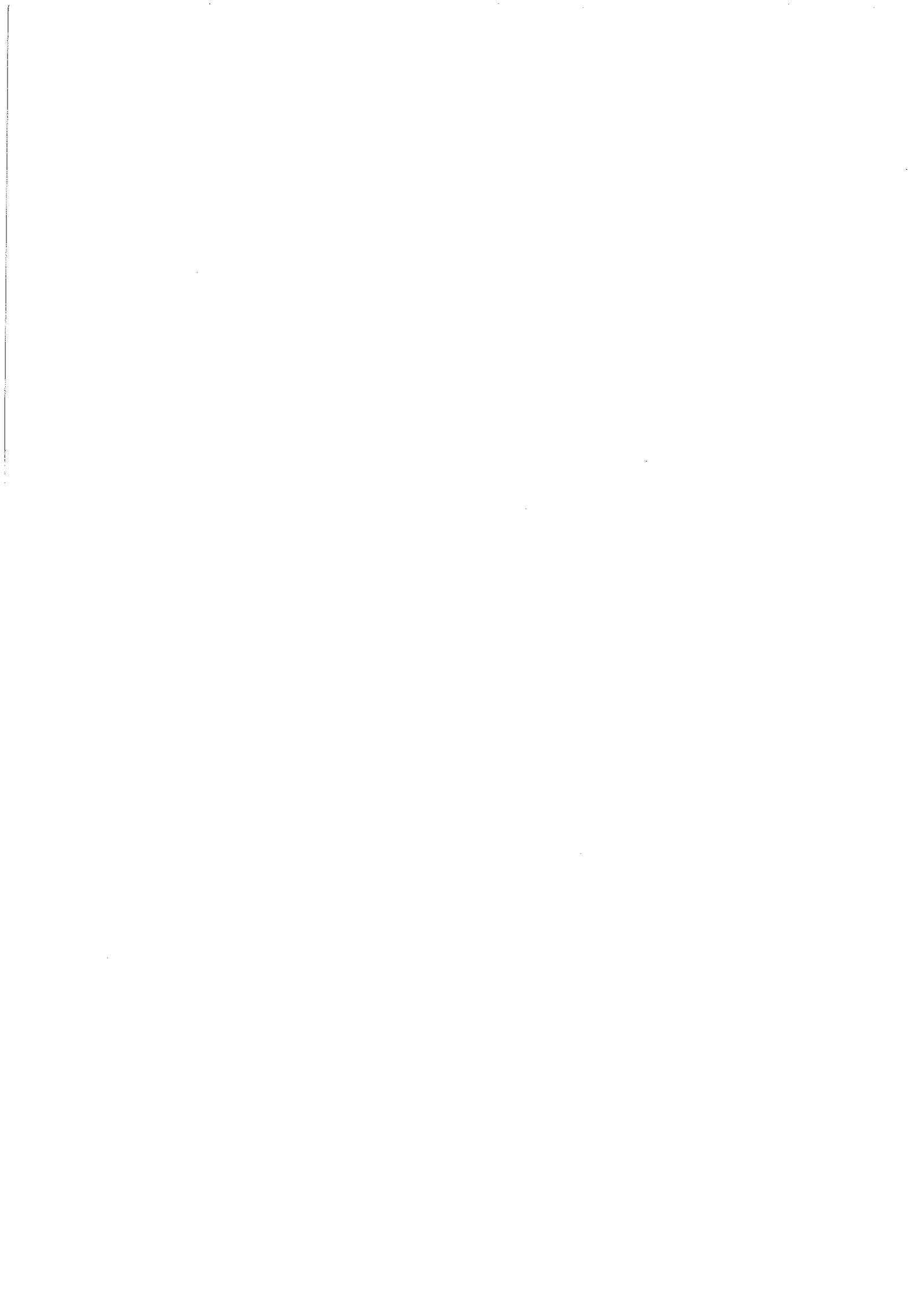
- enfin, l'étude de cette cohérence sur des distances si grandes nous a conduit à étudier l'éventuelle possibilité d'effets de taille et à mesurer les propriétés non linéaires de NbSe_3 en fonction de la longueur entre les fils de tension (chapitre VI). Les propriétés générales des effets non linéaires dans ces composés seront revues dans le chapitre I et les techniques expérimentales utilisées au chapitre II. Le chapitre III est consacré à un essai de synthèse sur tous les composés non linéaires étudiés au laboratoire qui tend à montrer que la période concernée dans le mouvement détecté est la moitié de la période de l'onde de densité de charge.

CHAPITRE I

RAPPEL DES PROPRIETES DES ONDES DE DENSITES DE CHARGE

R E S U M E

De nombreux composés à dimensionalité réduite, tant bidimensionnels qu'unidimensionnels, présentent des transitions structurales à basse température, dites transitions de Peierls qui se manifestent par une modulation sinusoïdale de la période du réseau cristallin auquel est associée une modulation similaire de la charge électronique appelée onde de densité de charge. L'onde de densité de charge est piégée au réseau soit parce que sa période est commensurable avec celle du réseau, soit par la présence d'impuretés. Dans la famille des composés linéaires des trichalcogénures des métaux de transition NbSe_3 et TaS_3 , on montre que l'application d'un champ électrique peut dépiéger l'onde de densité de charge et lui faire transporter un courant ainsi que l'avait prédit Fröhlich en 1954. Ce dépiégeage se produit au-delà d'un champ électrique seuil qui est déterminé lorsque la caractéristique tension-courant devient non linéaire. Le mouvement de l'onde de densité de charge n'est pas uniforme mais comprend une partie périodique. Cette composante alternative du mouvement est mesurée par l'analyse spectrale de la tension aux bornes de l'échantillon. Ces propriétés non linéaires présentent un caractère collectif qui indique que la cohérence de phase des ondes de densité de charge dans ces composés s'étend sur des distances macroscopiques.



P. L. A N

- § 1. A. Transition de Peierls
 - B. Supraconductivité de Fröhlich

- § 2. Transition structurale - fluctuations
 - A. Structures
 - B. Fluctuations

- § 3. Propriétés non linéaires

- § 4. Influence de la fréquence

- § 5. Modulation du courant porté par l'onde de densité de charge

- § 6. Synchronisation du déplacement des ondes de densité de charge

- § 7. Ordre à longue distance

- § 8. Métastabilité - effet de mémoire

§ 1.A. TRANSITION DE PEIERLS

Durant ces dix dernières années, un très grand effort de recherche a été entrepris pour la compréhension des systèmes physiques à dimensionalité réduite. De nombreux matériaux formés de chaînes linéaires dont la conductivité électrique est beaucoup plus grande le long de l'axe des fibres que perpendiculaire à elles ont été synthétisés. Pour un grand nombre de ces composés, l'interaction entre les ions et les électrons, dite interaction électron-phonon, provoque une instabilité structurale à basse température. L'un des buts de ces recherches est d'étudier l'état de base d'un conducteur électronique unidimensionnel à température nulle selon la force relative des différents types de couplage électron-électron. Plusieurs possibilités sont prédites par les modèles théoriques : soit un état supraconducteur, soit un état isolant modulé spatialement : si la modulation intéresse la densité de charge électronique, le système présente une onde de densité de charge ; si l'orientation des spins est modulée, le système présente une onde de densité de spin.

Cette instabilité d'un système unidimensionnel a été prédite par Peierls⁽¹⁾ il y a près de 50 ans, en montrant que l'énergie électronique d'une chaîne linéaire formée d'atomes (équidistants de a) était abaissée par la formation d'une onde de densité de charge qui s'écrit :

$$\rho(x) = \rho_0 [1 + \alpha \cos (Qx + \phi)]$$

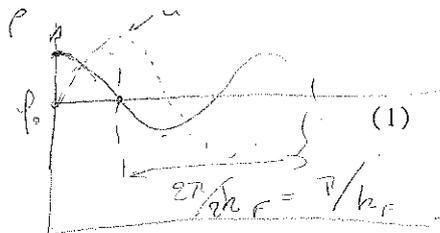
où ρ_0 est la densité électronique uniforme,

$\alpha \rho_0$ l'amplitude de la modulation de charge proportionnelle au couplage électron-phonon,

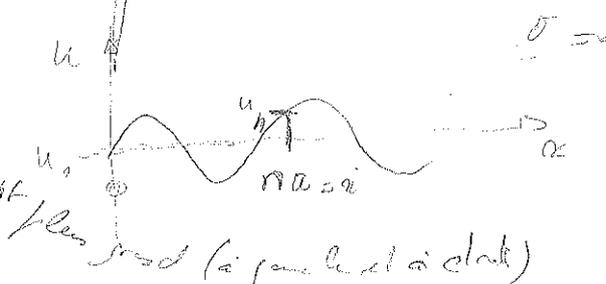
$Q = 2k_F$ le vecteur d'onde de la modulation et

k_F le vecteur d'onde de Fermi du métal.

La phase ϕ précise la position de l'onde de densité de charge par rapport aux ions du réseau. De plus, dans le champ électrique associé avec $\rho(x)$, chaque ion va se déplacer vers une nouvelle position d'équilibre. La modulation des déplacements des ions s'écrit pour le nième ion :



si $\rho(x) \rightarrow \cos$ est bien
 $u_n = u_0 \sin(n Q a + \phi)$
 si $\rho(x) \rightarrow \sin$ à gauche et à droite on a ρ est plus grand (à gauche et à droite)
 si $\rho \rightarrow \cos$

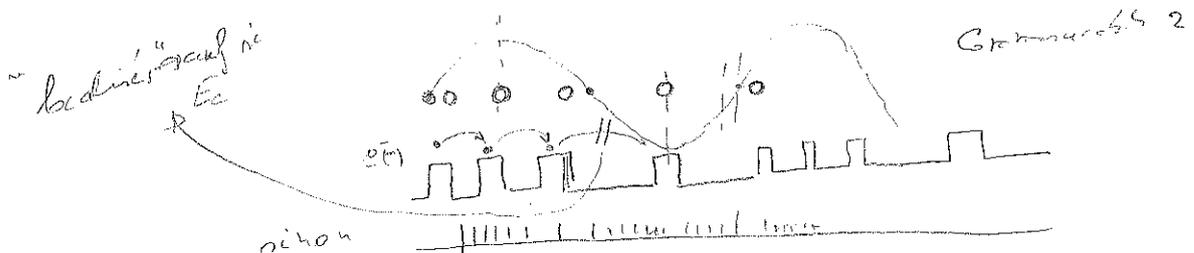


L'amplitude du déplacement u_0 étant naturellement petite devant le pas du réseau a , la modulation de la position des ions peut être détectée aux rayons X, aux neutrons ou au microscope électronique. Il apparaît des taches de surstructure autour des taches de Bragg de la structure non modulée qui permettent de mesurer la période de l'onde de densité de charge. Cette nouvelle périodicité conduit à recalculer la structure de bandes. Une bande interdite s'ouvre au niveau de Fermi qui abaisse l'énergie cinétique des états situés à ce niveau. L'instabilité structurale (ou transition de Peierls) se produit lorsqu'il est énergétiquement favorable de distordre le cristal pour bénéficier du gain d'énergie électronique provoqué par la formation de cette bande interdite. Des ondes de densité de charge ont aussi été observées dans des composés bidimensionnels^(2,3). Il est alors nécessaire que la surface de Fermi du matériau considéré présente une forme telle que de nombreux états situés de part et d'autre de la surface de Fermi soient connectés par un même vecteur Q . L'état de base à basse température reste alors métallique. Pour un composé strictement unidimensionnel, la surface de Fermi est formée de deux plans parallèles, séparés du vecteur Q . Tous les états sont connectés deux à deux par ce même vecteur Q . La bande interdite intéresse alors la totalité de la surface de Fermi et l'état de base à basse température est isolant.

En conclusion, l'apparition d'une onde de densité de charge est favorisée si :

- le couplage électron-phonon est élevé. Il va déterminer la taille du gap et donc le gain d'énergie des électrons ;
- le "nesting" des surfaces de Fermi est important. C'est par ce terme qu'apparaît l'importance de la dimensionalité pour la création d'une onde de densité de charge.

Dans l'état fondamental, le gap, l'amplitude de l'onde de densité de charge ou du vecteur de distorsion sont tous reliés par un facteur de proportionnalité au paramètre d'ordre. C'est pourquoi, dans la suite, nous ferons souvent l'amalgame entre ces différents termes.



§1 B. SUPRACONDUCTIVITE DE FRÖHLICH

Si les propriétés statiques des transitions de Peierls semblent bien comprises, l'étude des propriétés dynamiques n'a été entreprise que très récemment. Or, dès 1954, avant la théorie BSC, Fröhlich avait présenté un modèle où l'onde de densité de charge d'un système linéaire d'atomes (comme celui décrit ci-dessus) pouvait se déplacer en bloc le long de la chaîne sans amortissement, ce qui devait conduire à un état supraconducteur. La différence essentielle avec les semiconducteurs est que dans ceux-ci, la bande interdite est due au potentiel ionique et que le système d'axes naturel est alors celui lié au réseau où le courant est nul.

Ce modèle a été repris en 1973 par Bardeen⁽⁵⁾. La figure 1a montre que le diagramme qu'il a tracé de l'énergie (mesurée à partir du niveau de Fermi) en fonction du nombre d'onde dans le cas d'une chaîne formée d'atomes séparés de a , avec un électron par atome. A l'équilibre ($v_s = 0$), la transition de Peierls crée une distorsion et un gap Δ s'ouvre au niveau de Fermi à $\pm \frac{\pi}{2a}$, car dans ce cas, la

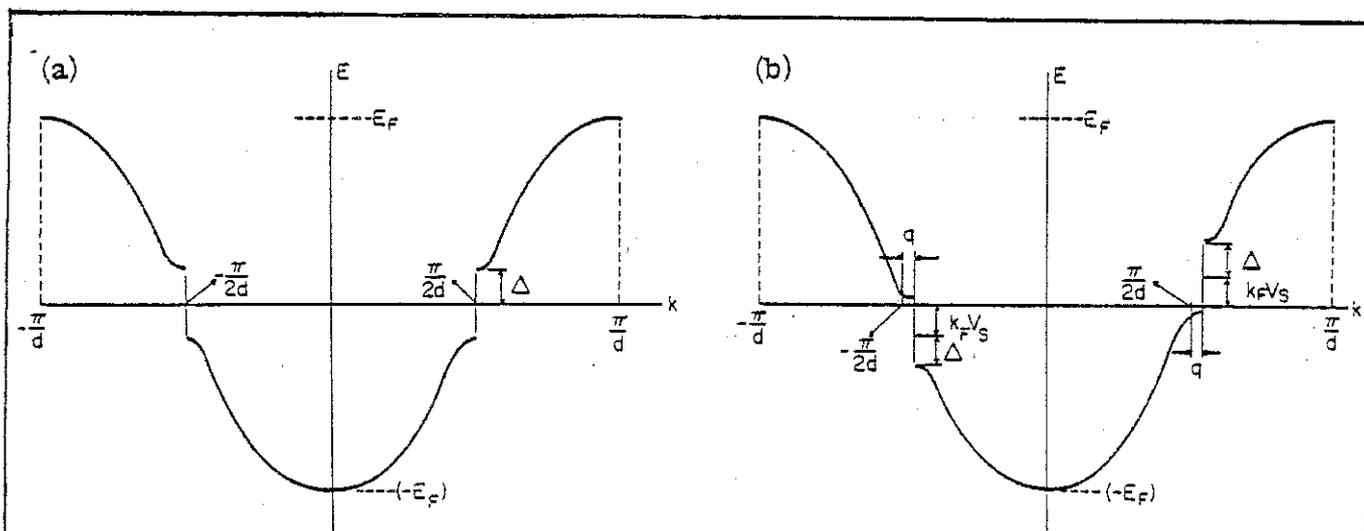


Fig. 1 : Schéma de bande d'une chaîne linéaire d'atomes séparés de la distance a .

- $v_s = 0$, la bande interdite de Peierls apparaît à $\pm \frac{\pi}{2a}$;
- la bande interdite apparaît à $\frac{\pi}{2a} + q$ et $-\frac{\pi}{2a} - q$ dans le référentiel du laboratoire ; dans le référentiel en mouvement, le schéma de bande est identique à celui de la figure 1a.

bande est à moitié pleine. Tous les états en dessous du gap sont occupés et tous ceux au-dessus vides. Contrairement à un semiconducteur où la bande interdite au niveau de Fermi est liée à la périodicité du réseau donc fixe dans l'espace lié au cristal, la bande interdite de Peierls est associée à une déformation du réseau. Celle-ci possède la possibilité de glisser comme une onde propagative avec une vitesse v sans entraîner de mouvement d'ensemble des ions.

Le déplacement d'un ion étant alors :

$$u = u_0 \cos Q (x - v_s t)$$

$$Q(na - \Phi/a)$$

$$\omega_s t = \Phi/a$$

chaque ion oscillant à la fréquence $\omega = Q v_s$.

La figure 1b montre la distribution de Fermi lorsque la modulation se déplace à la vitesse v_s , telle que

$$m v_s = \hbar q$$

Dans le référentiel galiléen animé de la vitesse v_s , on peut refaire le raisonnement précédent, et les électrons sont prisonniers sous la bande interdite, laquelle étant symétrique dans le nouveau référentiel en k et $-k$, le courant électronique dans celui-ci est alors nul. Si la vitesse v_s est faible tant que $\hbar k_F v_s < \Delta$, dans le référentiel au repos,

$$j = n'ev$$

où n' est le nombre d'électrons par unité de volume dans la bande affectée par l'onde de densité de charge.

Il faut noter que ce courant est bien plus grand que la composante alternative liée à la modulation de la charge électronique de vecteur d'onde q écrantant le potentiel du réseau déformé.

La situation est un peu analogue à celle des supraconducteurs, où l'existence d'une bande interdite dans les excitations au niveau de Fermi, n'empêche nullement la conductivité. C'est parce que, ici aussi,

il s'agit d'une interaction, sans référentiel privilégié, et que les paires de Cooper peuvent être construites soit sur $(k$ et $-k)$, soit sur $(k+\kappa)$ et $-k+\kappa)$, le deuxième état revenant à communiquer une vitesse d'ensemble :

$$mv_s = \hbar \kappa$$

Dans le modèle de Fröhlich, l'existence de la bande interdite diminue la possibilité de diffusion élastique d'électrons individuels, car il n'y a pas d'état accessible pour relaxer l'énergie. Le déplacement se fait sans dissipation et le système serait supraconducteur.

Ce mode de Fröhlich est une conséquence directe de l'invariance par translation telle que l'énergie de l'onde de densité de charge est indépendante de sa phase ϕ par rapport au réseau. En fait, cette invariance par translation est brisée parce que la phase est piégée au réseau. Le piégeage peut provenir soit des impuretés, soit de la commensurabilité de la période de l'onde avec celle du réseau cristallin, soit du couplage entre chaînes avec des phases opposées⁽⁶⁾. Cependant, l'application d'un champ électrique peut fournir à l'onde de densité de charge une énergie supérieure à celle du piégeage et au-delà d'un champ électrique seuil, l'onde de densité de charge peut se déplacer et porter du courant.

Ce mécanisme de conduction a été mis en évidence (mais malheureusement pas la supraconductivité) dans plusieurs composés de la famille des trichalcogénures des métaux de transitions MX_3 ^(7,8,9) où M peut être un atome de Niobium ou de Tantale et X du Sélénium ou du Soufre ($NbSe_3$, TaS_3), dans un composé appelé bronze bleu $K_{0,3}MoO_3$ ⁽¹⁰⁾ et très récemment dans quelques tétrachalcogénures de métaux de transition $(MX_4)_n Y$ tels que $(TaSe_4)_2 I$ et $(NbSe_4)_{3,33} I$ ⁽¹¹⁾.

L'absence de la supraconductivité de Fröhlich dans ces cas est la conséquence de l'existence d'une nouvelle famille d'excitations à gap nul^(6,12) : les phasons ou modulation périodique de la phase d'onde de densité de charge :

$$\rho = \rho_0 \cos [qx + \epsilon \cos kx]$$

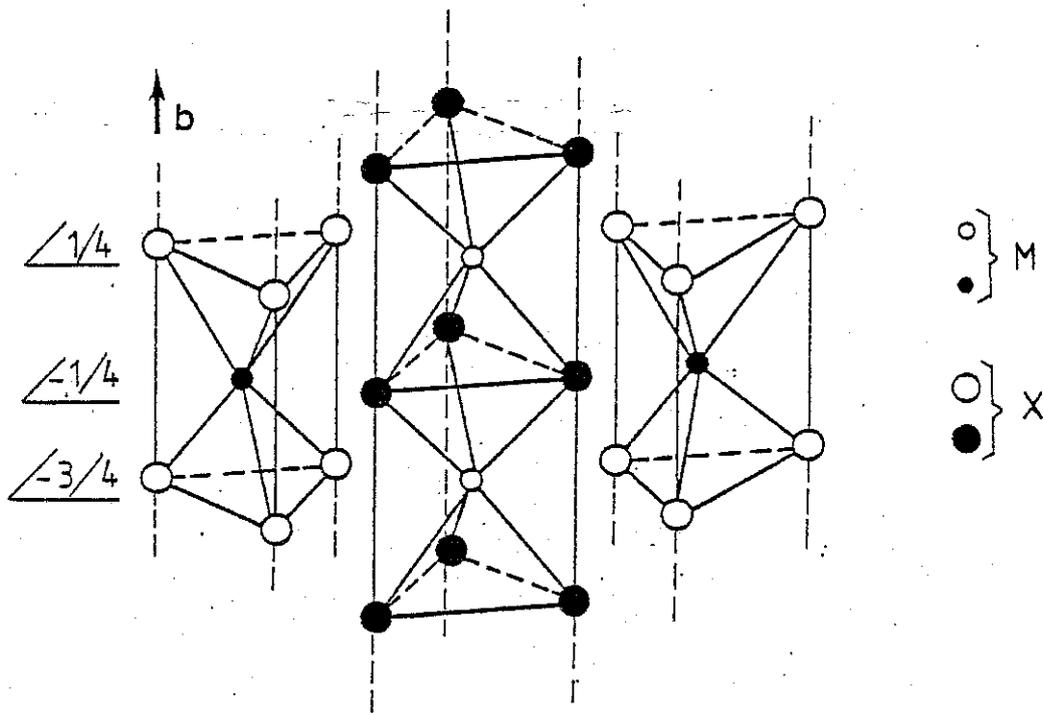


Fig. 2a : Empilement des prismes MX_6 le long de l'axe b .

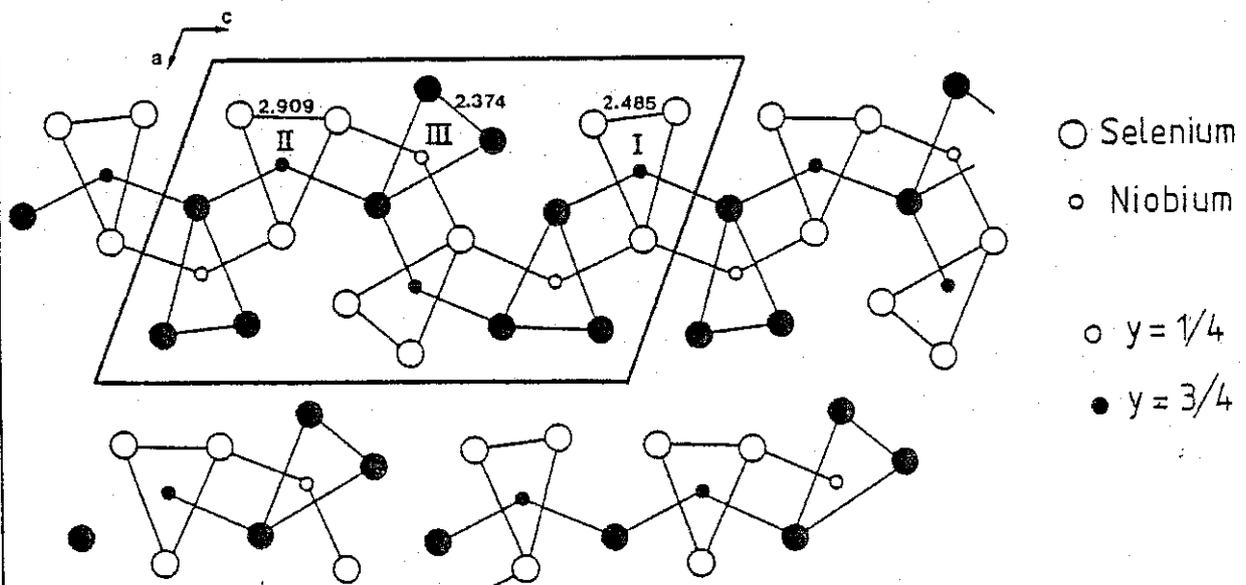


Fig. 2b : Cellule unité de $NbSe_3$ montrant les 3 types de chaînes, définis selon la distance Se-Se.

dont on peut montrer que l'énergie propre tend vers zéro si $k \rightarrow q$.

Le piégeage crée des déformations statiques de l'onde qui, au moment du champ critique, deviennent dynamiques et se couplent au réservoir thermique, assurant une dissipation liée au mouvement, donc un freinage et une conductivité finie⁽¹³⁾.

§ 3. TRANSITIONS STRUCTURALES - FLUCTUATIONS

A. Structure.

Tous les trichalcogénures des métaux de transition sont formés de prismes trigonaux MX_6 (M : métal de transition, X : chalcogène) empilés les uns au-dessus des autres le long de l'axe b pour former des chaînes MX_3 (fig. 2a). Dans le cas des dichalcogénures, la base des prismes est équilatérale et l'empilement est tel qu'il se forme des couches infinies. Dans la famille des trichalcogénures, l'atome M est décalé de $\frac{b}{2}$ d'une chaîne à l'autre, ce qui a pour conséquence que la distance entre deux atomes M de chaînes voisines est plus grande que celle entre deux atomes le long de la même chaîne, ce qui conduit au caractère pseudo-unidimensionnel de ces composés.

Les propriétés sont gouvernées par différents modes d'arrangement de différentes chaînes selon la force de la liaison X - X dans la base triangulaire du prisme trigonal MX_6 . Seuls les composés de la série VB présentent un caractère métallique.

Dans la famille des MX_3 la cellule unité est compliquée (fig. 2a). NbSe_3 contient 6 chaînes de Niobium ce qui donne une structure de bande extrêmement complexe mais pour l'essentiel assez fortement unidimensionnelle par recouvrement des orbitales dz^2 du Niobium le long des chaînes. Dans ces conditions, il n'est pas surprenant de voir apparaître les transitions de Peierls.

La structure monoclinique de NbSe_3 dans le plan "ac" est représentée dans la fig. 2b⁽¹⁴⁾. Il y a 3 types de chaînes dont la

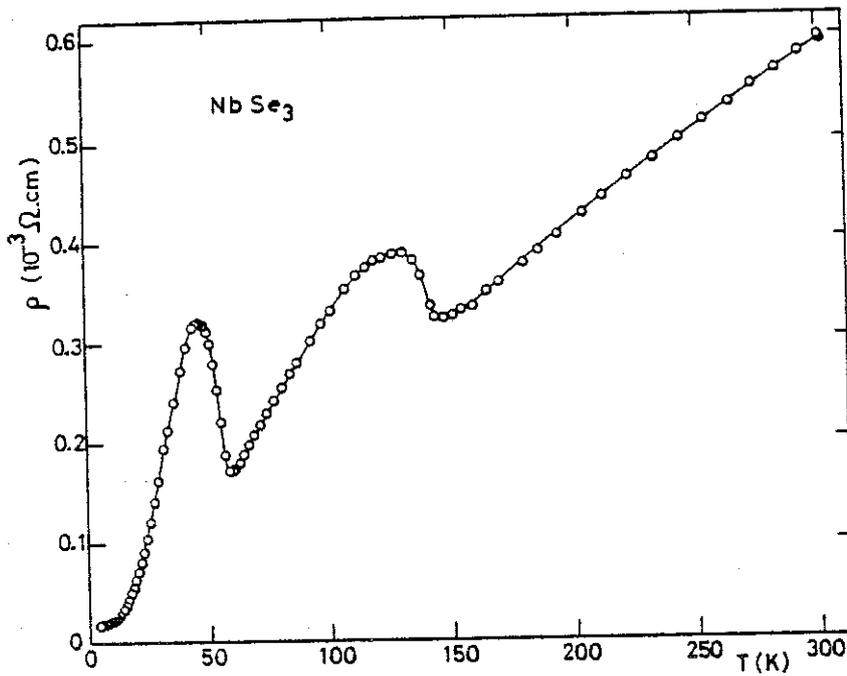


Fig. 3a : Variation de la résistivité de NbSe_3 , mesurée le long de l'axe des chaînes, en fonction de la température.

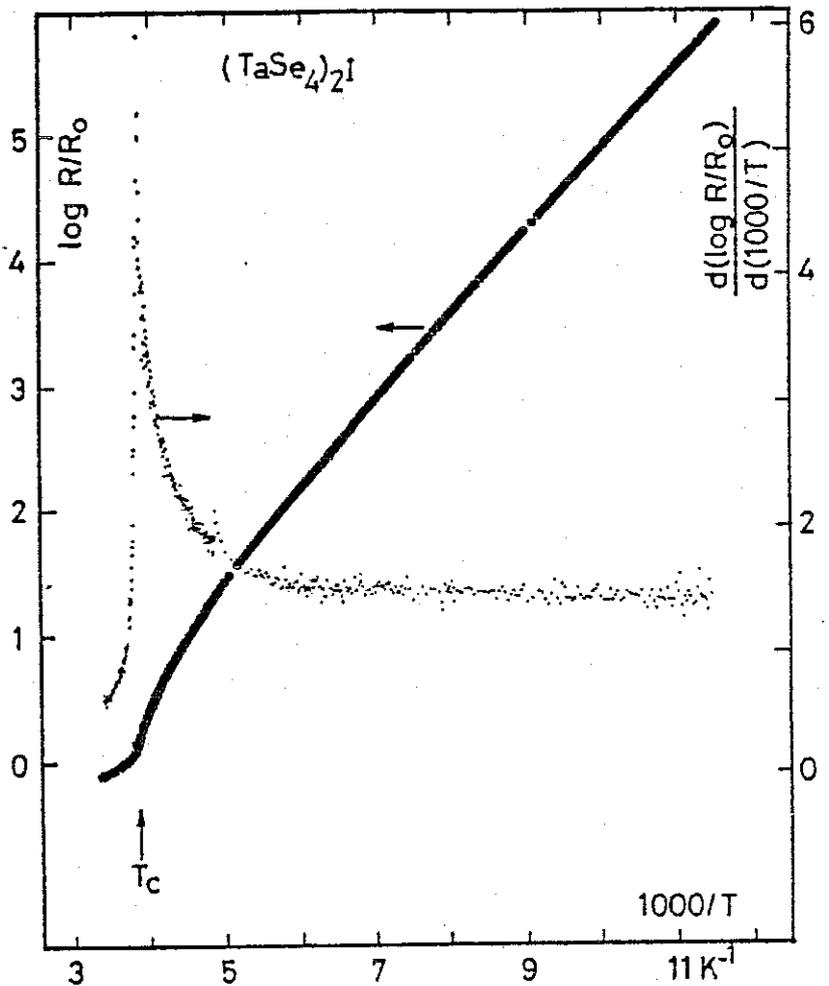


Fig. 3b : Variation de la résistivité dans $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$, mesurée le long de l'axe des chaînes en fonction de $1/T$. Au-dessous de T_c , il est semiconducteur, sa résistivité est régie par une loi d'activation $\rho = \rho_0 e^{\Delta/2kT}$. La pente de \log de R en fonction de $1/T$ donne le gap de Peierls.

liaison Se-Se est respectivement 2,374 Å, 2,485 Å et 2,909 Å. L'inéquivalence des 3 sites de Niobium a été récemment mise en évidence par RMN⁽¹⁵⁾. Deux ondes de densité de charge apparaissent successivement à $T_1 = 145$ K puis à $T_2 = 59$ K et qui concernent respectivement chacune des 2 chaînes où la liaison Se-Se est la plus forte. L'existence de ces transitions est prouvée par l'apparition des taches de surstructure par exemple en diffraction électronique, et sont la signature dans l'espace réciproque des nouvelles périodicités apparaissant dans le cristal à T_1 et à T_2 , dues aux déplacements u_n périodiques des ions signalés dans le premier paragraphe.

Dans l'espace réel, les longueurs d'onde des deux ondes de densité de charge projetées le long de l'axe des chaînes sont soit légèrement inférieures (λ_1), soit légèrement supérieures (λ_2) à 4 distances atomiques Nb-Nb. Les deux ondes sont donc incommensurables avec la période du réseau atomique⁽¹⁴⁾.

L'ouverture de bandes interdites à T_1 et T_2 dans les bandes de conduction se traduit par une perte rapide du nombre d'électrons libres et par les deux anomalies de résistivité (fig. 3a). La surface de Fermi n'étant pas totalement affectée, probablement par suite d'effets bi- ou tridimensionnels, le comportement à très basse température reste de type métallique.

TaS₃ existe avec 2 structures différentes : monoclinique et orthorhombique, TaS₃ monoclinique est isotypique de NbSe₃. Les liaisons S-S sont 2,07 Å, 2,11 Å et 2,81 Å. Il présente lui aussi 2 transitions structurales à $T_1 = 240$ K et $T_2 = 160$ K, par contre son état de base à basse température est semi-conducteur. La figure 3b représente la variation de la résistivité pour les composés semiconducteurs au-dessous de la transition. La cellule de TaS₃ orthorhombique est plus complexe. Elle comporte 24 chaînes de 2 types différents. A $T_1 = 215$ K apparaît une onde de densité de charge dont la distorsion a une composante le long de c^* de $0,225 c^*$. Cette valeur décroît faiblement avec la température pour se fixer à la valeur commensurable $0,25 c^*$ aux environs de 130 K. La composante suivante b^* évolue de $0,1 b^*$ à $0,125 b^*$; suivant a , elle vaut : $0,5 a^*$.

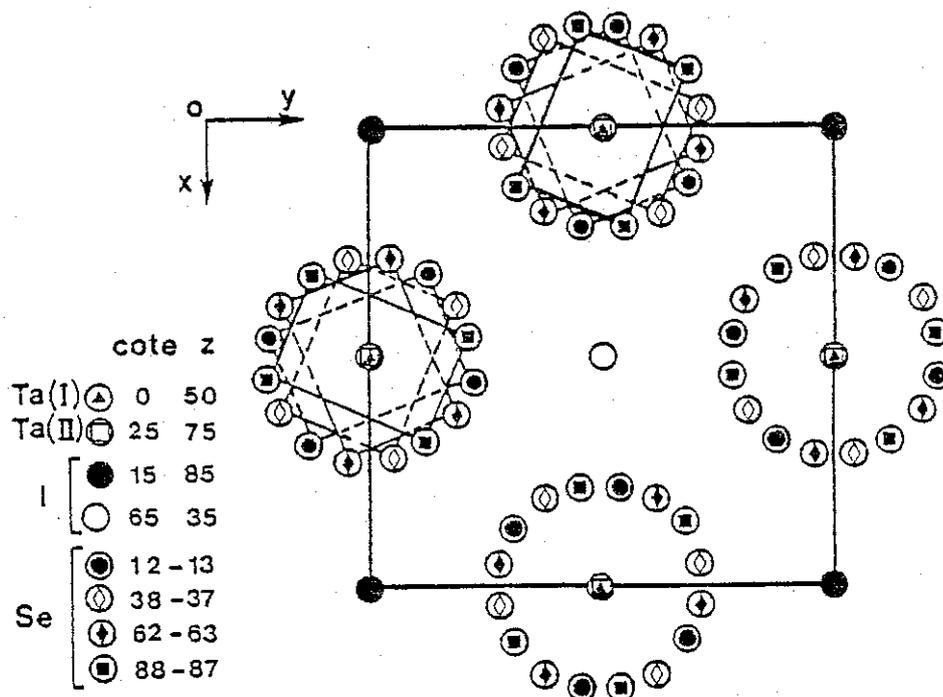
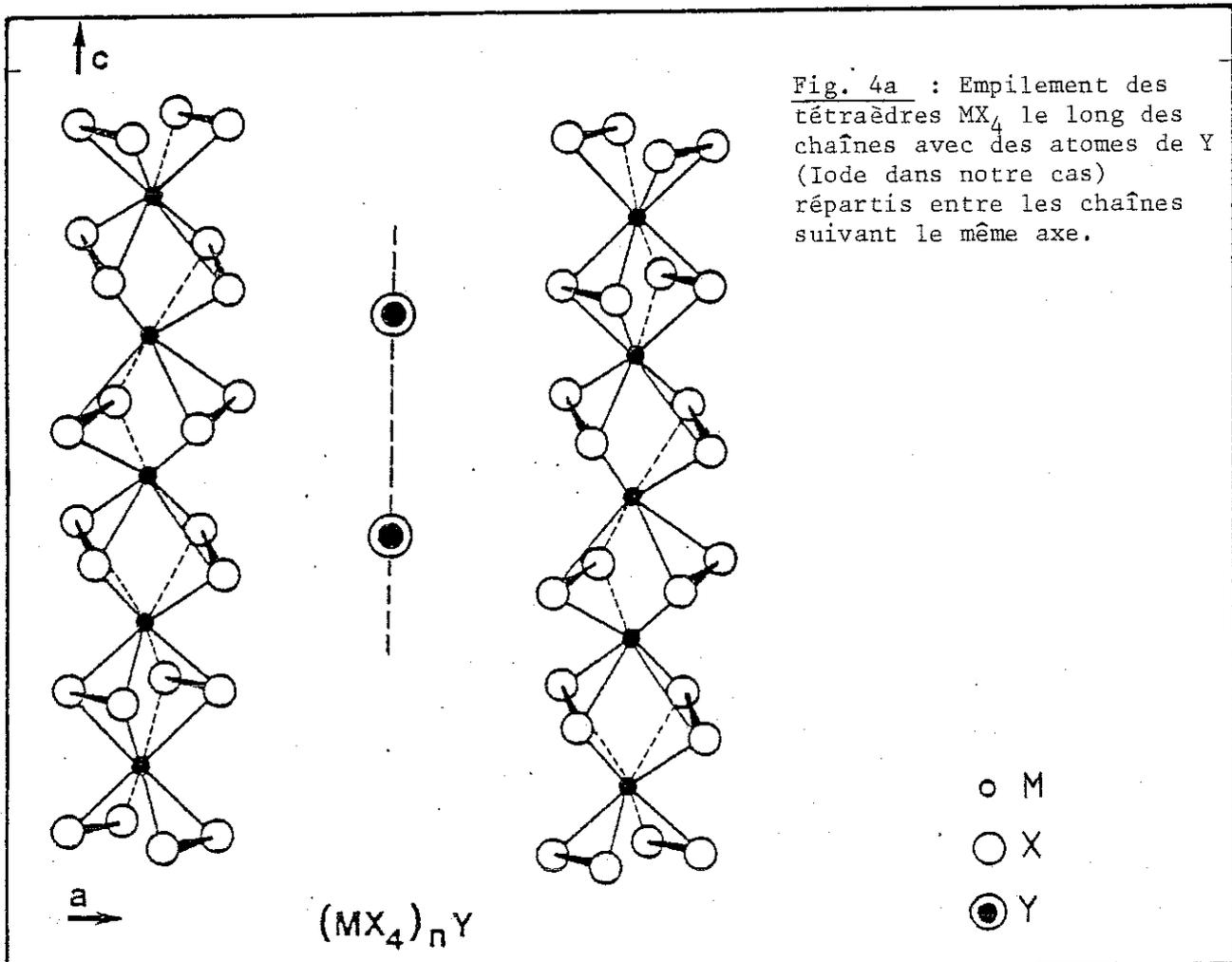


Fig. 4b : Cellule unité de $(TaSe_4)_2 I$ montrant la rotation des tétraèdres de $\pi/8$ le long de la cote z.

Les tétrachalcogénures, représentés fig. 4a, ont une structure beaucoup plus simple, la cellule unité contient 2 chaînes identiques séparées par des atomes d'iodes.

Deux composés de cette famille présentent des transitions de phase : $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}^{(11)}$ et $(\text{NbSe}_4)_{3,33}\text{I}^{(18)}$. Des taches de surstructure ont été observées en microscopie électronique pour $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$ en $0a^*$, $0b^*$, $0,03c^*$ (17).

Notons que NbS_3 peut cristalliser sous différents polytypes. Pour l'un de ces polytypes, une transition structurale apparaît à 85°C au-dessous de laquelle une surstructure en $0a^*$, $0,29b^*$, $0c^*$ a été mise en évidence.

Ces derniers mois ont donc vu s'élargir le nombre des composés présentant les propriétés attribuées à la dynamique des ondes de densité de charge. Nous avons rassemblé dans le tableau 1 leurs principales caractéristiques : le nombre de chaînes par cellule unité, la température de transition, les composantes du vecteur de surstructure, la valeur du gap à basse température comparée à la température de Peierls et enfin l'état de base en dessous de T_c .

NbSe_3 est le premier matériau pour lequel ont été mises en évidence les propriétés non linéaires. Il reste de loin le plus étudié, mais n'est pas le plus simple. En effet, il est probablement le moins unidimensionnel de tous et cela se manifeste par le fait que malgré les 2 transitions successives, il reste des électrons normaux lui donnant son caractère semimétallique à basse température.

Les tétrachalcogénures avec leurs 2 chaînes identiques par cellule sont beaucoup plus intéressants de ce point de vue.

On peut se faire une idée de l'unidimensionnalité des composés par l'étude des fluctuations au-dessus de la transition.

Tableau I

	Nombre de chaînes par cellule	Température de transition T_c	Vecteur d'onde de (a^*, b^*, c^*)	Gap Δ_0	Etat de base (en dessous de T_c)
$NbSe_3$ ⁽⁷⁾	3 types x 2 chaînes au total. 2 types de chaînes sont conductrices.	145 K	(0 ; 0,241 ; 0)		Semimétallique
		59 K	(1/2 ; 0,259 ; 1/2)	700 K ⁽¹⁹⁾	Semimétallique
TaS_3 mono	idem	240 K	(0 ; 0,253 ; 0)		Semimétallique
		160 K	(1/2 ; 0,245 ; 1/2)	1900 K	Semi-conducteur
Ta_3 ortho	2 types de 12 chaînes, l'une des deux étant composée des chaînes conductrices.	215 K	(1/2 ; 0,255 ; 0,1)		Semi-conducteur
		130 K incommensurable → commensurable	(1/2, 1/4, 1/8)	1600 K	Semi-conducteur
$(TaSe_4)_I$ ⁽¹¹⁾	2 chaînes du même type	263 K	0,03 c*	3000 K	Semi-conducteur
$(NbSe_4)_{3,3}^I$ ⁽¹⁸⁾	Idem	285 K	?	3900 K	Semi-conducteur
NbS_3 type I	6 chaînes par cellule			4000 K	Semi-conducteur
NbS_3 type II ⁽¹¹⁾		358 K	(1/2 ; 0,293 ; 0)	2600 K	Semi-conducteur
$K_{0,3}MoO_3$ ⁽¹⁰⁾		180 K	(0 ; 0,73 ; 1/2)		Semi-conducteur

Commentaire : Les vecteurs d'onde de la distorsion sont déterminés par les tâches de surstructures aux Rayons X. Celles de $(NbSe_4)_{3,3}$ n'ont pas encore été étudiées.

Les autres valeurs (T_c , Δ_0 , ...) état de base) sont déterminés par des mesures de résistivité. La gap est calculé à partir de la loi d'activation que vérifie la résistivité d'un semi-conducteur, d'où l'indétermination dans le cas de $NbSe_3$. La valeur du gap de $NbSe_3$ est un ordre de grandeur donné par des mesures préliminaires par effet tunnel⁽¹⁹⁾.

B. Fluctuations.

Le calcul dans un système unidimensionnel (en utilisant la méthode des liaisons fortes), dans le cadre de l'approximation de champ moyen conduit à une équation du gap similaire à celle de la théorie B.C.S. :

$$k_B T_p^{MF} = 0,57 \Delta (T = 0)$$

où T_p^{MF} est la température où le paramètre d'ordre s'annule.

En toute rigueur, cette approche est incorrecte car les systèmes 1D sans interaction à longue portée ne peuvent avoir de transition de phase qu'à $T = 0$ K. L'interaction électron-phonon n'est pas en principe une interaction à longue portée et nous ne devrions donc pas trouver de température de transition différente de 0. Mais, dans l'approximation de champ moyen utilisée, seuls sont considérés les couplages électron-phonon de vecteur d'onde $Q_0 = 2k_F$, qui donne alors un caractère à longue portée à cette interaction. Le fait de rétablir dans l'interaction tous les autres vecteurs d'onde $q \neq 2k_F$ rétablirait le caractère à courte distance du couplage et entraînerait l'existence d'une température de transition à 0 K.

Si nous prenons maintenant en compte les fluctuations et les effets tridimensionnels provenant d'un faible couplage entre les chaînes, alors le problème perd son caractère 1D et une transition de phase finie 3D est possible.

Plusieurs types de couplage sont possibles :

- couplage par effet tunnel (ou tight binding lateral),
- couplage dû à l'interaction coulombienne interchaîne ,
- couplage dû aux contraintes.

Les effets de ces couplages et des fluctuations furent calculés par de nombreux auteurs. Nous pouvons en tirer deux points importants :

- existence d'une température de transition différente de 0 K :
 $T_{3D} < T_p^{MF}$;
- existence d'un pseudo-gap dans le spectre électronique au lieu du gap de Peierls.

Lee et al. calculent une température de transition T_{3D} de l'ordre de $T_p^{MF}/4$ (20). Nous pouvons donc représenter la variation du gap avec la température suivant le diagramme de la figure 5.

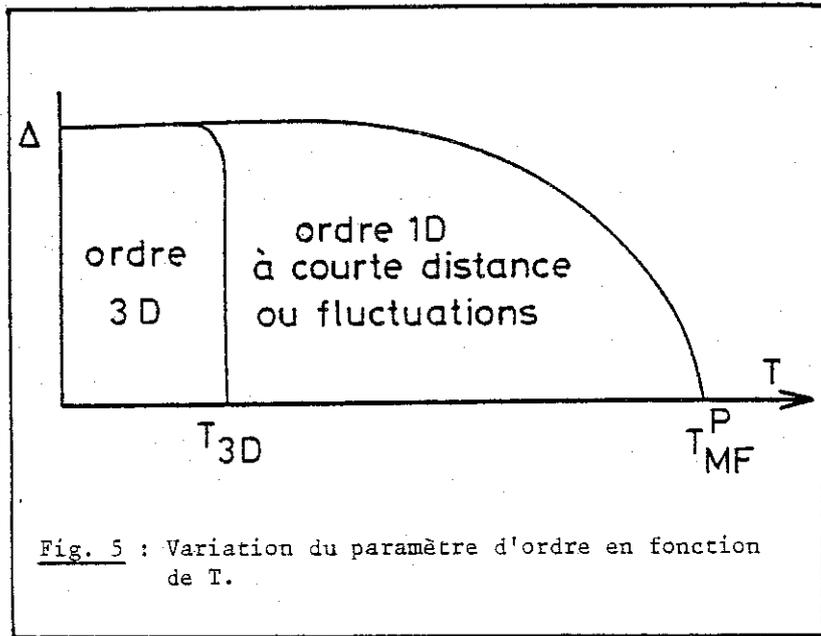


Fig. 5 : Variation du paramètre d'ordre en fonction de T .

Ainsi pour $T > T_p^{MF}$, il n'existe pas d'onde de densité de charge. Puis lorsque nous refroidissons au-dessous de T_p^{MF} , les O.D.C. apparaissent temporairement dans des régions isolées, de longueur ξ , et non corrélées de chaîne à chaîne. Le refroidissement entraîne corrélativement une augmentation de l'amplitude des distorsions, l'augmentation de l'amplitude de l'O.D.C. et également celle de la longueur de corrélation.

Des fluctuations unidimensionnelles peuvent être vues aux Rayons X. Pour $T = T_{3D}$, les faibles interactions interchaînes deviennent suffisantes pour corrélérer la phase des O.D.C. sur les différentes chaînes, conduisant à une véritable transition tridimensionnelle.

Dans le tableau 2 ont été reportées les observations concernant les fluctuations pour les différents matériaux.

Tableau 2

	Etat de base à 300 K	$2\Delta_0$ (K)	T_{3D} (K)	$\frac{T_{MF}}{T_{3D}}$	Lignes diffuses
NbSe ₃	métallique		145		oui
		700	59	3,2	oui
TaS ₃ ortho	métallique	1600	215	3,5	oui
TaS ₃ mono	métallique		240		oui
			160		
(TaSe ₄) ₂ ^I	fluctuation ?	3000	263	3,25	?
(NbSe ₄) _{3,33} ^I	fluctuation ?	3900	285	3,9	?
NbS ₃ type II	?	2600	358	2,07	oui

Commentaire :

Pour NbSe₃ et les deux TaS₃, l'état de base à 300 K est métallique, c'est-à-dire que la résistance décroît avec la température. La variation thermique de la résistance dans NbSe₃ est strictement linéaire, d'où on conclut que les fluctuations ont peu d'effets sur la résistance. Ces fluctuations ont été récemment observées par la mise en évidence de lignes diffuses de très faible intensité aux Rayons X par J.P. Pouget⁽²¹⁾. Par contre, dans TaS₃, les lignes diffuses sont bien plus intenses et leur contribution à la résistivité au-dessus de la transition de Peierls est très importante. Pour (TaSe₄)₂^I, (NbSe₄)_{3,33}^I la résistance augmente lorsqu'on refroidit. Ce comportement non métallique peut soit provenir de la structure de bande de ces composés au-dessus des transitions de Peierls, soit d'un effet important des fluctuations.

Dans le chapitre 4, nous étudierons plus en détail les effets dus aux fluctuations.

§ 3. PROPRIETES NON LINEAIRES

Aux températures inférieures à celles où apparaissent les ondes de densité de charge, lorsqu'on augmente la densité de courant dans une fibre de NbSe_3 ou de TaS_3 (la section typique d'une fibre est $20 \mu\text{m}^2$ et la longueur entre 0,5 mm et quelques mm), la caractéristique tension-courant $V(I)$ devient non linéaire au-delà d'un certain courant critique I_c ou champ électrique seuil défini par $E_c = \frac{R \times I_c}{l}$. La figure 6b montre la caractéristique $V(I)$ d'un échantillon TaS_3 . Pour plus de précisions, on mesure la résistance différentielle $\frac{dV}{dI}$ en fonction du courant continu I qu'on fait passer dans l'échantillon : on applique un petit courant alternatif (33 Hz) à l'échantillon, on détecte la tension en phase avec ce courant et on mesure le rapport dV/dI . Dans le régime linéaire, $\frac{dV}{dI}$ est la résistance ohmique de l'échantillon. L'écart à cette valeur ohmique définit le régime non linéaire. La mise en évidence du champ seuil est sans ambiguïté dans la fig. 6a. Pour TaS_3 , ce champ seuil est de l'ordre d'une fraction de volt/cm à quelques volts/cm ; pour NbSe_3 en dessous de $T_2 = 59 \text{ K}$, il peut être inférieur à 10 mV/cm. De plus, au-delà du champ seuil apparaît aux bornes de l'échantillon une tension de bruit dans un spectre très large de fréquence ⁽²²⁾ (fig. 6c). L'analyse de ce bruit montre qu'il est formé d'un bruit large bande et d'une composante périodique qui varie avec le champ électrique appliqué. Les mesures des propriétés non linéaires de ces composés unidimensionnels nous conduisent à interpréter l'apparition d'un champ seuil, l'augmentation de la conductivité et l'origine du signal alternatif détecté aux bornes de l'échantillon.

L'ensemble des phénomènes non linéaires doit certainement être corrélé à l'existence de l'onde de densité de charge. En fait, de nombreuses hypothèses ont été faites, et actuellement aucune ne rend compte de l'ensemble de ces résultats expérimentaux. Dans un échantillon réel, en effet, l'invariance par translation du mode de Fröhlich est

brisée par l'existence des ions eux-mêmes avec leur périodicité propre, et des défauts : impuretés, dislocations, etc... Dans la formule (1) donnant $\rho(x)$, la phase ϕ devient alors une fonction lentement variable de x et variable de t si on applique un champ électrique E .

Dans le cas d'une onde commensurable avec le réseau, l'énergie du mode de Fröhlich est fonction de ϕ , périodique, avec la période du réseau. Le champ seuil serait alors la force électrique nécessaire pour escalader le puits de potentiel associé avec cette modulation de l'énergie ; le mouvement de la phase dans ce potentiel serait à l'origine des composantes périodiques du bruit.

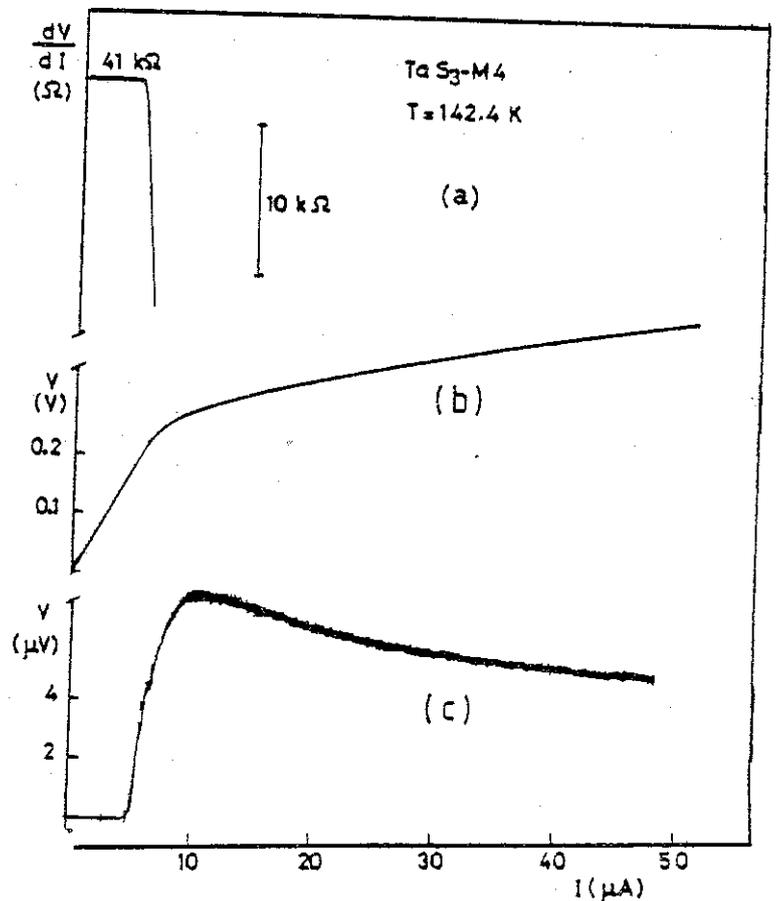
Mais les ondes sont en général incommensurables avec le réseau dans NbSe_3 comme dans TaS_3 monoclinique. On peut imaginer alors un régime de discommensurations, où de longues plages sont en position de phase favorable par rapport au réseau ($\lambda = 4$ distances Nb-Nb), séparées entre elles par des zones étroites (les discommensurations), où la phase est soit comprimée ($\lambda < 4$ Nb-Nb), soit dilatée ($\lambda > 4$ Nb-Nb)

Fig. 6 : Mise en évidence de la non-linéarité induite par un courant ou un champ électrique dans une fibre de TaS_3 .

a) Variation de la résistance différentielle dV/dI en fonction du courant appliqué continu I . Le champ seuil est obtenu lorsque dV/dI n'est plus constant.

b) Caractéristique continue tension-courant.

c) Puissance de bruit mesurée aux bornes de l'échantillon dans la gamme de fréquence, quelques Hz - 100 kHz.



jusqu'à rattraper une nouvelle plage favorable et commensurable. La distance entre discommensurations permet d'approcher la longueur d'onde à la valeur expérimentale proche mais différente de 4 Nb-Nb . Le mouvement des discommensurations permet alors un glissement général de la phase sans jamais avoir à lutter contre l'énergie onde-réseau, d'une façon analogue au fluage, associé au mouvement des dislocations dans un métal, qui permet un allongement sans avoir à briser l'ordre atomique interne.

Les discommensurations formant un réseau régulier, leur arrivée périodique aux électrodes serait alors à l'origine du bruit périodique, observé au-delà du champ seuil. Les discommensurations étant couplées aux impuretés, dislocations, etc..., on peut ainsi expliquer le champ seuil comme le champ nécessaire au glissement des discommensurations malgré ces couplages.

Parmi tous les modèles proposés, deux, particulièrement simples, seront un peu plus développés ici. Ils supposent l'onde de densité de charge indéformable se déplaçant dans un potentiel périodique, autrement dit le ϕ de la formule (1) n'est alors fonction que du temps, l'onde gardant partout le même vecteur Q , donc étant considérée comme infiniment rigide, malgré les interactions diverses. L'onde n'a alors qu'un seul degré de liberté dynamique $\phi(t)$. Comme il n'y a que peu de chances que ϕ soit totalement indépendant de la position, ces modèles postulent l'existence de domaines où ϕ est constant, séparés par des parois où ϕ varie très vite, parois qui seraient un peu l'analogue des parois de Bloch dans les ferromagnétiques, où des coeurs durs des vortex dans les supraconducteurs, mais étendus à deux dimensions, sous forme de parois planes.

Dans le cas commensurable comme le polyacétylène :

$$\rho = \rho_0 \left[1 + \alpha \cos \left(\frac{\pi x}{a} + \phi \right) \right]$$

où a est la distance carbone-carbone, l'onde se retrouve identique à elle-même pour $\Delta x = 2a$, c'est-à-dire tous les deux atomes de carbone.

On a deux positions énergétiquement favorables pour $\phi = 0$ ou π . La déformation de Peierls est une dimérisation avec formation de paires d'atomes de carbone plus rapprochés, qui fixent alors la double liaison des chimistes, soit en position (a), soit en position (b). Des défauts peuvent se produire avec une plage de type (a) suivie d'une plage de type (b). Entre les deux se situe une "paroi". Un domaine d'un type bien défini (a) ou (b) est alors limité par deux parois. Ces considérations s'étendent aisément à des commensurabilités d'ordre plus élevé que deux ⁽²³⁾.

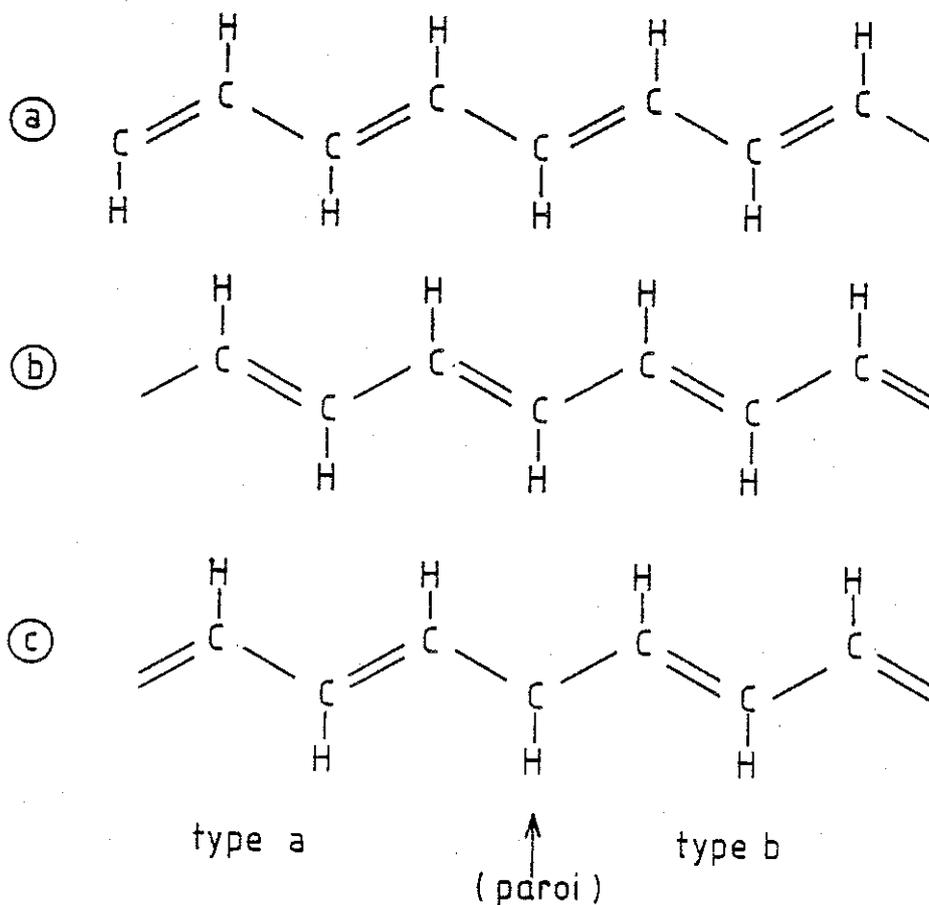


Fig. 7 : La structure dimérisée du polyacétylène a thermodynamiquement deux états de base a) ou b) équivalents. La séparation entre un domaine de type a) et un domaine de type b) définit un défaut (soliton, paroi, ...).

Le potentiel étant supposé périodique pour un domaine, la force de piégeage sera

$$F = F_0 \sin \phi$$

Les autres forces auxquelles est soumise l'onde de densité de charge en mouvement sont la force d'amortissement qui est proportionnelle à la vitesse par l'intermédiaire d'une viscosité η et la force électrique $n'eE$ où n' est le nombre d'électrons dans la bande affectée par la formation de l'onde de densité de charge. L'équation de mouvement de l'onde de densité de charge dans un domaine donné s'écrit alors, si on néglige le terme inertiel (beaucoup plus petit que le terme dissipatif)⁽²⁴⁾ :

$$\eta \frac{d\phi}{dt} - f \sin \phi = n'eE \quad (21)$$

C'est l'équation d'un oscillateur suramorti dans un potentiel périodique en $\sin \phi$. A cette équation, il convient d'ajouter l'équation des courants

$$j = n'ev + \sigma E$$

où $n'ev$ est le courant porté par l'onde de densité de charge en mouvement et σE est le courant de bandes qui subsiste lorsque la transition de Peierls n'affecte pas toute la surface de Fermi.

Ces équations montrent qu'il faut un certain champ seuil pour que l'onde de densité de charge se déplace, qui est défini lorsque $d\phi/dt = 0$, soit $E_c = f/n'e$. C'est donc le champ électrique pour lequel la force électrique surpasse la force de piégeage. Au-delà de E_c , la vitesse de l'onde n'est pas uniforme mais modulée par les arches du potentiel en $\sin \phi$: le courant total se compose alors d'un courant continu

$$j = \sigma \left[E + \beta(E^2 - E_c^2)^{1/2} \right]$$

où β est relié à la conductivité en champ électrique infini. Et d'un courant alternatif dont la fréquence fondamentale est

$$\omega = \frac{1}{\tau} \left[\left(\frac{E}{E_c} \right)^2 - 1 \right]^{1/2}$$

avec $\tau = \frac{\eta}{f}$.

Ce modèle devrait conduire à une divergence à E_c dans la variation de la résistance différentielle, ce qui n'est pas observé expérimentalement (fig. 6b). En fait, l'échantillon est formé de multiples domaines avec un champ critique légèrement différent. L'introduction d'une distribution de champs critiques supprime cette divergence dans la variation de la résistance différentielle en fonction du courant. Cependant dans des échantillons de $NbSe_3$ très purs, nous avons mesuré des courbes dV/dI qui s'interprètent en supposant l'échantillon formé d'un nombre très restreint de domaines.

Un autre modèle, quantique, est dû à Bardeen⁽²⁵⁾. Malgré qu'il y ait de nombreux points difficiles à comprendre, sa théorie est la seule qui rend compte de façon satisfaisante de la variation de la conductivité électrique en fonction du champ électrique. Il considère l'onde de densité de charge avec une masse m et une charge effective $e^* = e \frac{m}{M_F}$ (où M_F est la masse de Fröhlich $\sim 10^3 m$ masse électronique) soumise aussi à un potentiel périodique en $\sin \phi$. La variable dynamique $\phi(t)$ est alors quantifiée et décrite par des états propres $\psi(\phi)$:

$$\psi_{n,k}(\phi) = e^{ik\phi} U_n(\phi)$$

où U_n a la périodicité du potentiel, c'est-à-dire 2π . Le potentiel périodique donne naissance à des bandes, avec une énergie interdite $\epsilon_g = \hbar\omega_p$, où ω_p est la fréquence de piégeage de l'onde de densité de charge.

Sous l'action d'un champ électrique, l'état propre qui définit l'onde dérive, comme en phénomènes de transport dans les semiconducteurs, suivant la formule :

$$\hbar \frac{dk}{dt} = e^* E$$

Arrivé en bout de bande ($k = \pi$), il y a réflexion de Bragg vers $k = -\pi$, et le point représentatif de la phase, dans l'espace réel, oscille autour d'une position moyenne, sans porter de courant continu. Seul un effet Zéner par tunneling de bande à bande excitée

avec déplacement fini dans l'espace réel, sur lequel le champ E travaille de ε_g , permet un courant continu. La probabilité pour que l'effet tunnel s'effectue est : $P = \exp\left(-\frac{E_0}{E}\right)$ où E_0 est donné par l'expression Zener :

$$E_0 = \pi \varepsilon_g^2 / 4 \hbar e^* v_F$$

Si de plus, L est la longueur de cohérence de l'onde, le tunnel sur une distance supérieure à L n'a aucun sens, d'où l'existence d'un champ seuil défini par

$$e^* E_c L = \varepsilon_g$$

Dans ces conditions, la conductivité électrique s'écrit :

$$\sigma = \sigma_a + \sigma_b P(x)$$

avec
$$P(x) = \left(1 - \frac{1}{x}\right) \exp\left(-\frac{1}{x}\right)$$

et
$$x = \frac{E}{E_c}$$

σ_a est la conductivité dans le régime ohmique et $\sigma_a + \sigma_b$ la conductivité en champ électrique infini. Dans ce modèle, la variation de la conductivité en fonction de ω/ω_p est identique à celle en fonction de E/E_c si champ critique et piégeage sont reliés par la relation écrite ci-dessus ($e^* E_c L = \hbar \omega_p$).

La longueur de corrélation L est la longueur sur laquelle la phase de l'onde de densité de charge est cohérente ; c'est donc une indication de la taille des domaines. Les valeurs numériques à partir des expressions ci-dessus conduisent à des longueurs très grandes de l'ordre de 10 à 100 μm .

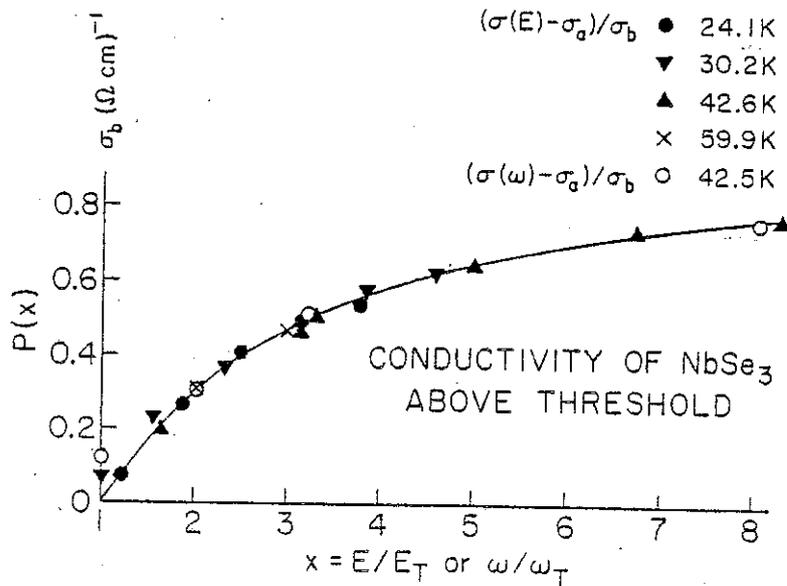


Fig. 8 : La figure montre la variation de $P(x)$ en fonction de x ($x = E/E_c$ ou ω/ω_p) pour un échantillon de NbSe₃ à plusieurs températures. Est tracé aussi un point qui représente la variation de σ à une fréquence normalisée par rapport à la fréquence de piégeage.

§ 4. INFLUENCE DE LA FREQUENCE

Le modèle de Bardeen établit une équivalence entre l'influence du champ électrique et celle de la fréquence sur la conductivité. Dans la fig. 8 est tracée la variation théorique de $P(x)$ en fonction de x ($x = \frac{\omega}{\omega_p}$ ou $\frac{E}{E_c}$) pour un échantillon de NbSe₃ à différentes températures. L'accord est tout à fait satisfaisant, excepté près du champ critique. En effet expérimentalement, il n'y a pas de discontinuité brutale pour $\sigma(\omega = \omega_p)$ comme celle observée pour $\sigma(E = E_c)$.

Malheureusement, il n'a pas encore pu être mis en évidence l'effet tunnel assisté prédit par Tucker ⁽²⁶⁾ qui découle de ce modèle. En effet, si le champ et la fréquence sont équivalents, alors il doit être possible d'assister le dépiégeage pour un champ électrique, V_0 , un peu inférieur à E_c par une fréquence, telle que

$$V_0 + \frac{\hbar\omega}{e} > E_c$$

L'effet tunnel assisté est un effet purement quantique.

Les résultats expérimentaux des parties réelle et imaginaire de la conductivité en fonction de la fréquence peuvent être plus simplement expliqués par le modèle classique d'un oscillateur harmonique suramorti.

En supposant l'onde rigide dans un domaine où sa phase est cohérente, on peut la représenter par une particule dont la masse et la charge sont celles associées à l'onde de densité de charge.

En plus du champ extérieur alternatif, elle sera soumise à 3 forces (cf. § 3) :

- la force d'inertie : $F_i = m \frac{d^2 x}{dt^2}$

- l'amortissement : $F_f = \eta \frac{dx}{dt}$

- la force de piégeage ; nous supposons le puit de potentiel assez profond pour pouvoir écrire $F_p = f_o \sin \phi \approx k' \phi$ donc

$$F_p = kx$$

En introduisant $\omega_o^2 = k/m$, $\frac{1}{\tau} = \frac{\eta}{m}$, nous obtenons l'équation de l'oscillateur harmonique (27) :

$$\frac{d^2 x}{dt^2} + \frac{1}{\tau} \frac{dx}{dt} + \omega_o^2 x = \frac{eE}{m} e^{i\omega t}$$

qui peut s'écrire en utilisant la transformée de Fourier :

$$(i\omega + \frac{1}{\tau} + \frac{\omega_o^2}{i\omega}) \dot{x}(\omega) = \frac{eE}{m}$$

avec $j = nev$

On en déduit la relation que doit vérifier la conductivité alternative :

$$\sigma(\omega) = \frac{ne^2}{m} \frac{i\omega}{\omega_o^2 - \omega^2 + \frac{i\omega}{\tau}}$$

Dans le cas d'un oscillateur faiblement amorti $\frac{1}{\tau} \approx 0$:

$$\sigma(\omega) = i \frac{ne^2}{m} \omega \omega_0 \left(\frac{i}{\omega_0 - \omega + \frac{i}{\tau}} + \frac{1}{\omega_0 + \omega - \frac{i}{\tau}} \right)$$

et

$$\operatorname{Re}\sigma(\omega) = \frac{2ne^2}{m} \omega \omega_0 [\delta(\omega - \omega_0) + \delta(\omega + \omega_0)]$$

$$\operatorname{Im}\sigma(\omega) = \frac{2ne^2}{m} \omega \omega_0 \left[P \left(\frac{1}{\omega_0 - \omega} \right) + P \left(\frac{1}{\omega + \omega_0} \right) \right]$$

(3)

La partie réelle de la conductivité a un pic centré à la fréquence caractéristique du système et la largeur est déterminée par le terme d'amortissement (fig. 9).

Dans le cas limite opposé où l'amortissement est très important, on pourra négliger le terme d'inertie pour des fréquences très inférieures à ω_0 .

La conductivité s'écrira alors :

$$\sigma(\omega) = \frac{ne^2\tau}{m} \left[\frac{i\omega}{\omega_0\tau + i\omega} \right]$$

et

$$(4a) \operatorname{Re}\sigma(\omega) = \sigma_0 \frac{(\omega/\omega_c)^2}{1 + (\omega/\omega_c)^2}$$

(4)

$$(4b) \operatorname{Im}\sigma(\omega) = \sigma_0 \frac{\omega/\omega_c}{1 + (\omega/\omega_c)^2}$$

Dans la limite de l'oscillateur harmonique suramorti, la fréquence caractéristique est réduite à la fréquence de "crossover", $\omega_c = \omega_0^2\tau$.

La partie imaginaire est strictement positive et centrée sur ω_c . La largeur du pic est reliée à cette même fréquence.

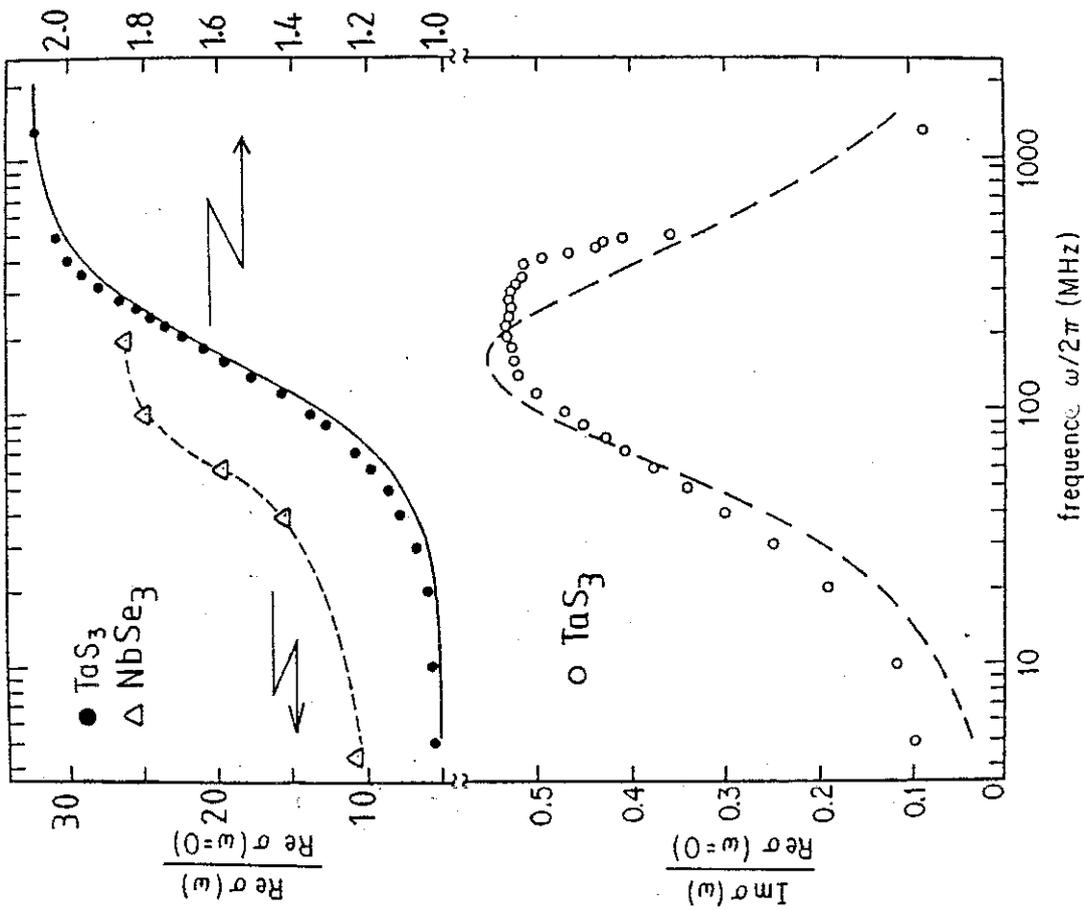


Fig. 9b : $\text{Re}\sigma(\omega)$ et $\text{Im}\sigma(\omega)$ mesurées pour TaS_3 à $T = 210 \text{ K}$ et NbSe_3 . Les courbes tracées représentent la réponse classique d'un oscillateur harmonique sur-amorti. D'après (27), pour TaS_3 et (28) pour NbSe_3 .

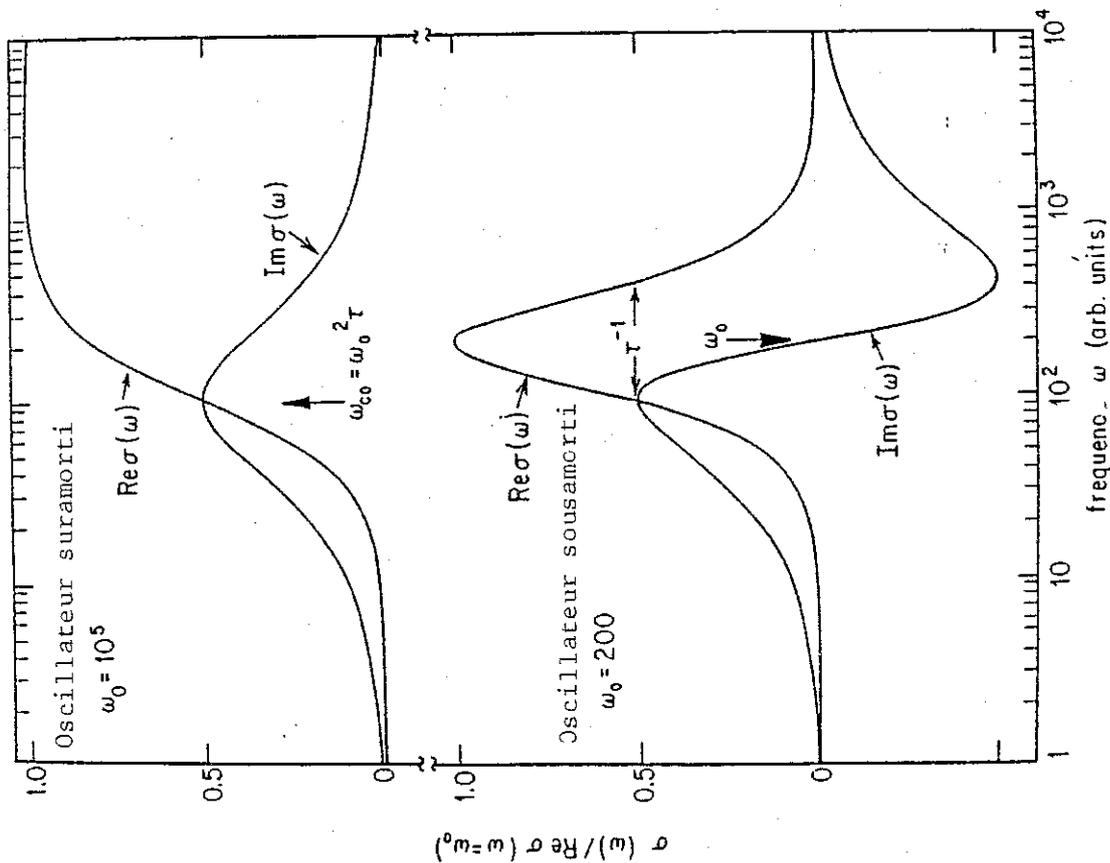


Fig. 9a : Partie réelle et imaginaire de la conductivité, calculées pour un oscillateur harmonique sous-amorti et sur-amorti (équations (3) et (4)).

La partie réelle croît doucement de zéro pour $\omega = 0$ à

$$R_e \sigma(\omega \rightarrow \infty) = \frac{ne^2 \tau}{m}$$

La réponse en fréquence expérimentale de TaS_3 et celle calculée pour un oscillateur faiblement et fortement amorti sont reproduites sur la fig. 9.

La comparaison des courbes permet, sans conteste, de représenter le mouvement de l'onde par celui d'un oscillateur harmonique suramorti.

ω_c est la fréquence caractéristique du piégeage. Elle est de l'ordre de 100 MHz pour TaS_3 et de 10 MHz dans le cas de $NbSe_3$.

Nous verrons, dans le chapitre 5, que cette image simplifiée du mouvement de l'onde permet aussi d'interpréter la variation du champ critique sous champ alternatif en fonction de la fréquence.

§ 5. MODULATION DU COURANT PORTE PAR L'ONDE DE DENSITE DE CHARGE

Au-delà du champ seuil, une tension de bruit apparaît aux bornes de l'échantillon (fig. 6c). L'analyse spectrale de cette tension met en évidence des fréquences bien définies qui augmentent lorsque le champ électrique augmente. Dans la figure 10, est représenté le spectre de Fourier de la tension de bruit aux bornes d'un échantillon de $NbSe_3$ pour différentes valeurs du champ électrique. Pour $E = 80,8$ mV/cm, on n'observe que la réponse des différents éléments formant la chaîne de mesure. A $82,7$ mV/cm (juste au-dessus du champ seuil) apparaît une fréquence propre F_0 et ses harmoniques. Lorsque E croît, F_0 augmente mais une autre fréquence fondamentale F_1 et ses harmoniques apparaissent. Pour des grandes valeurs de E comparées à E_c , tout le spectre de fréquences peut être décrit avec trois fréquences fondamentales et leurs harmoniques. D'après le modèle décrit dans le paragraphe précédent, ces fréquences sont interprétées comme la modulation de la vitesse et en conséquence du courant porté

par l'onde de densité de charge lorsqu'elle se déplace dans le potentiel de piégeage. Ce déplacement se fait à une vitesse $v = \frac{\omega}{2k_F} = \frac{2\pi\nu}{Q}$ où $Q = 2k_F$ est le vecteur d'onde de la distorsion induite par la transition de Peierls. Cette vitesse est faible : pour $\nu = 1$ MHz, la vitesse est de l'ordre de 0,1 cm/s. Le courant porté par l'onde est $J = n'ev$. Il y a donc une relation linéaire entre le courant non linéaire J et la fréquence ν mesurée dans le spectre de Fourier du bruit. L'inverse de la pente de ν en fonction de J est la mesure de la densité d'électrons dans la bande affectée par la bande interdite créée par la transition de Peierls et qui contribue à la conductivité lorsque l'onde de densité de charge se déplace. Cette variation linéaire de ν en fonction de J a été vérifiée pour les deux ondes de densité de charge dans $NbSe_3$ et TaS_3 . Le nombre d'électrons affectés dans la bande qui sont libérés pour la conduction dans l'état non linéaire est de l'ordre de 1 à $1,5 \cdot 10^{21}$ électrons/cm³ pour chaque onde. Ce nombre est en bon accord avec la concentration électronique que l'on peut calculer à la température ambiante avant l'apparition des transitions de Peierls.

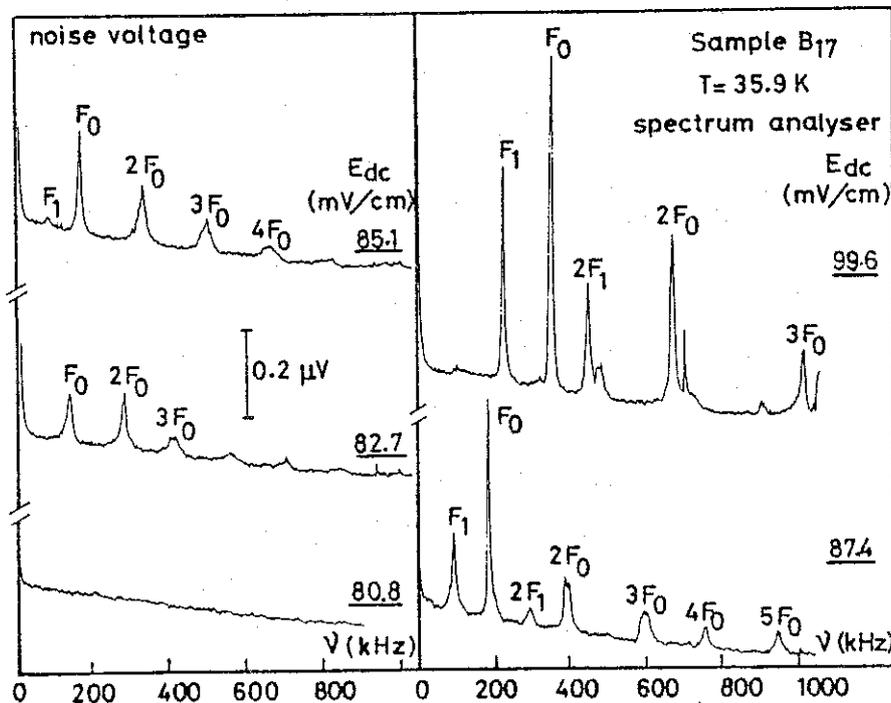


Fig. 10 : Transformée de Fourier du signal de bruit qui apparaît aux bornes d'un échantillon de $NbSe_3$ dans l'état non linéaire. Juste au-dessus du champ seuil, une fréquence propre F_0 et ses harmoniques apparaît et croît lorsqu'on augmente le champ électrique.

L'amplitude du courant alternatif mesuré aux bornes de l'échantillon est de l'ordre de 1 % du courant continu porté par l'onde. Une si faible amplitude peut s'expliquer par une non-synchronisation des vitesses de l'onde de densité de charge dans les différents domaines qui ont un champ critique différent. Seuls seraient mesurés les domaines en phase dans la totalité de l'échantillon, la sommation de toutes les autres fréquences conduisant à un bruit large bande.

§ 5. Synchronisation du déplacement des ondes de densité de charge.

Si l'onde de densité de charge se déplace dans le cristal à la vitesse $v = \frac{2\pi V}{Q}$, il doit être possible de synchroniser ce déplacement en appliquant de l'extérieur une fréquence égale à v . Les expériences décrites précédemment ont montré qu'en appliquant un champ électrique continu, on détecte une tension alternative. L'expérience de synchronisation est l'expérience "conjuguée" : on applique une tension alternative et on s'attend à voir un effet dans la caractéristique continue $V(I)$. Pour plus de précisions, il a été mesuré la variation de la résistance différentielle $\frac{dV}{dI}$ (mesurée à 33 Hz) en fonction du courant continu appliqué en superposant une fréquence fixe d'amplitude constante. La figure 11 montre que $\frac{dV}{dI}$ présente des pics qui correspondent à l'interférence entre la fréquence imposée (8,3 MHz) et la fréquence de déplacement de l'onde de densité de charge. Lorsque les deux fréquences deviennent voisines, il y a accrochage en phase de la fréquence correspondant au mouvement de l'onde sur la fréquence extérieure. Dans cette zone d'accord en fréquence, la vitesse de l'onde de densité de charge reste pilotée par la fréquence extérieure d'après la formule $v = \frac{2\pi V}{Q}$. Le courant porté par l'onde est alors constant :

$j = n'ev$, v étant imposé par v . Si on mesure $\frac{dV}{dI}$ dans cette plage, en modulant faiblement I à 33 Hertz, l'onde ne contribue pas à dI , mais seulement la résistance ohmique, d'où un pic de résistivité différentielle qui tend à retrouver la valeur ohmique en champ faible. Plusieurs pics sont visibles sur la figure 11, qui correspondent à des accrochages soit sur le fondamental, soit sur des harmoniques du courant porté par l'onde. De tels effets de synchronisation ont déjà été réalisés dans d'autres systèmes physiques non linéaires, tels que les jonctions Josephson soumises à un champ radiofréquence ou le déplacement d'un réseau de vortex d'un supraconducteur de type II entre les deux champs critiques H_{c1} et H_{c2} .

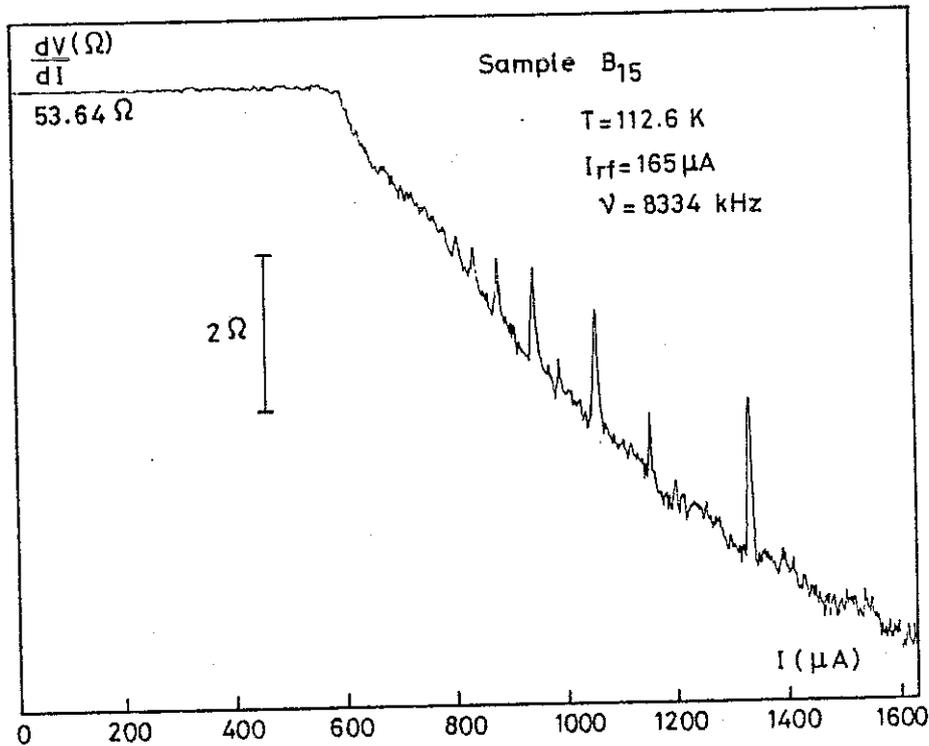


Fig. 11 : Variation de la résistance différentielle en fonction du courant continu appliqué et en présence d'une radiofréquence pour un échantillon de $NbSe_3$. Les pics de la variation de dV/dI sont la conséquence de l'interférence entre le déplacement de l'onde de densité de charge à la vitesse $v = 2\pi\nu/Q$ et la radiofréquence de 8,3 MHz.

Les fréquences mesurées par les deux techniques sont identiques. Nous verrons dans le chapitre 3 que la relation $j = nev$ est vérifiée par l'ensemble des échantillons présentant des propriétés non linéaires.

§ 7. ORDRE A LONGUE DISTANCE

Les propriétés non linéaires de $NbSe_3$ et de TaS_3 sont interprétées comme étant dues au déplacement en bloc des ondes de densité de charge sous l'action du champ électrique appliqué. Le point fort de cette interprétation est le bon accord entre la densité électronique déduite du rapport entre le courant porté par l'onde de densité de charge et la fréquence fondamentale dans la tension de bruit avec la densité électronique que l'on peut calculer de la structure de bandes. Cependant, il a été remarqué que les distorsions de réseau dans $NbSe_3$ et TaS_3 sont très proches de la commensurabilité $4b$ et que le système au lieu de présenter une modulation sinusoïdale peut avoir intérêt à faire succéder des parties commensurables séparées par des défauts ou discommensurations. Ces discommensurations seraient chargées et porteraient du courant.

Les modèles existant supposent aussi que l'onde de densité de charge est indéformable, ce qui est peu réaliste. Les mesures effectuées indiquent une augmentation de conductivité, mais la supraconductivité n'a pas été observée et la conductivité limite, lorsque le champ électrique tend vers l'infini, ne semble pas excéder celle que le matériau présenterait si aucune transition structurale ne s'était établie. L'onde en se déplaçant subit un piégeage localisé et les modes d'excitations de l'onde de charge (en particulier les phasons) doivent être excités. Le couplage de ces modes avec, par exemple, les phonons n'est pas bien éclairci mais pourrait fournir la source d'une dissipation qui empêcherait la supraconductivité.

Il est important aussi de signaler que l'ordre de grandeur des champs électriques est bien trop faible pour détruire l'onde de densité de charge. Il faudrait que la vitesse de l'onde soit telle que

$\hbar k_F v_s$, soit de l'ordre du gap de Peierls. Ainsi, dans un supraconducteur de type I, l'effet du courant et de détruire l'état supraconducteur et de former des régions normales et supraconductrices, telles qu'au courant critique l'échantillon devient normal. Des mesures aux rayons X ont montré que ni l'intensité ni la position des taches de surstructure n'étaient affectées par les champs électriques considérés. Cependant, lorsque la vitesse de l'onde de densité de charge augmente, la distribution des domaines peut être affectée. On remarque ainsi que le spectre de Fourier à $3 \sim 5$ fois le champ seuil ne présente plus des fréquences aussi fines que près de E_c où le comportement semble le plus périodique avec un grand nombre d'harmoniques.

Des mesures récentes ont montré que si un pulse de courant est appliqué à un échantillon très pur de $NbSe_3$ dans l'état non linéaire près de E_c , le pulse de tension visualisé sur un oscilloscope montre directement le comportement oscillatoire superposé sur la valeur moyenne de la tension⁽²⁹⁾. Il semblerait que l'échantillon tout entier oscille de façon cohérente. Cette observation a amené Bardeen à calculer la taille d'un domaine qui serait stable vis-à-vis des fluctuations de température. Dans son modèle quantique, les électrons d'un domaine sont séparés d'un autre par une hauteur de barrière. Il faut que l'énergie maximum de piégeage due à cette barrière subie par le nombre des électrons du domaine considéré (auxquels il faut associer les ions car le mouvement des électrons et des ions est toujours couplé) soit supérieure à l'énergie thermique $\frac{1}{2} kT$. Pour des échantillons purs dont la fréquence de piégeage est de quelques MHz, il est trouvé que la taille d'un domaine comprend au moins 4×10^{10} électrons, ce qui pour un domaine de 100μ de long fait une section de $2 \times 10^{-9} \text{ cm}^2$. Ainsi, dans les échantillons particulièrement purs, la dynamique des ondes de densité de charge fait intervenir des objets macroscopiques, 100μ de long, dans lesquels la cohérence de phase de l'onde est conservée. Les effets décrits ci-dessus sont une conséquence directe de cet ordre à une extrêmement longue distance.

Cet aspect des propriétés non linéaires fera l'objet de l'étude présentée au cours du dernier chapitre.

§ 8. METASTABILITE - EFFET DE MEMOIRE

TaS₃ orthorhombique est le seul composé dont le vecteur de distorsion varie avec la température : il évolue de la valeur faiblement incommensurable 0,255 c* vers la commensurabilité à 0,25 c* le long de l'axe des chaînes. La mesure des fréquences en fonction du courant porté par l'onde (cf. § 5) permet d'associer à cette variation une augmentation du nombre d'électrons portés par l'onde, qui est multiplié par 2 (fig. 12c). C'est pourquoi il a été proposé un modèle⁽³⁰⁾ avec 2 types de chaînes de vecteurs d'onde parallèles et pratiquement égaux en module, par analogie avec les 2 vecteurs d'onde \vec{q}_1 et \vec{q}_2 associés à 2 types différents de chaînes dans NbSe₃ et TaS₃ monoclinique. A la transition de Peierls T₀, l'un des types de chaînes commence à être modulé et entraîne une transition sur l'autre type de chaîne (fig. 12a,b) en ajustant leurs vecteurs d'onde. Ce couplage est très lent sur l'échelle de température et la transition incommensurable-commensurable se produit à T'₀ = 140 K.

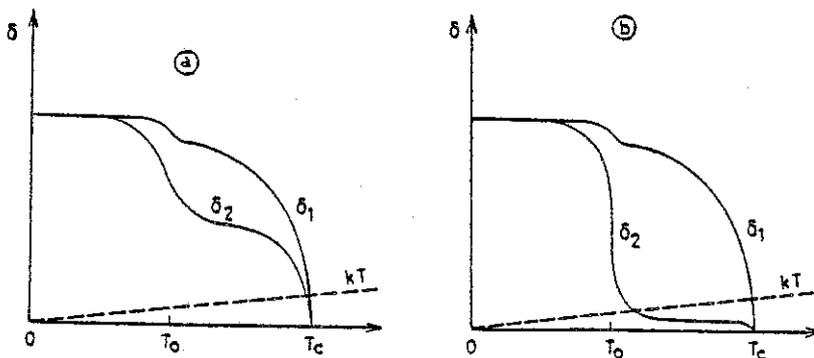


Fig. 12a,b : Variation des gaps Δ_1 et Δ_2 qui apparaissent sur les 2 types de chaînes : les lignes en pointillés représentent kT ; le cas a est la limite du fort couplage : $\Delta_2 > kT$; le cas b est la limite du faible couplage.

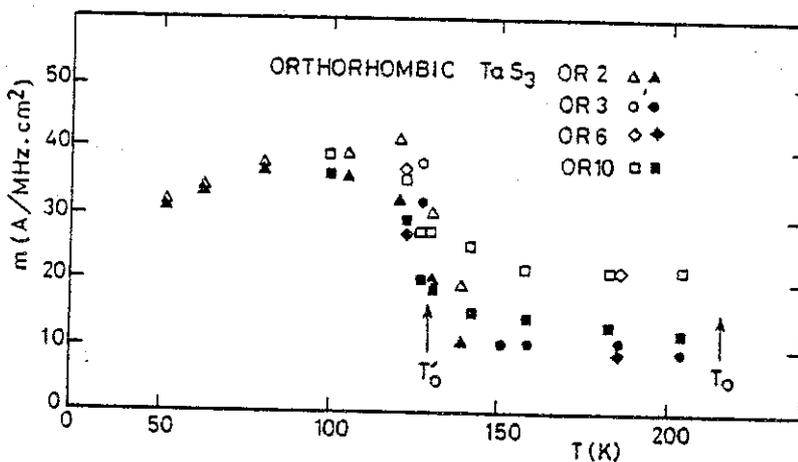


Fig. 12c : Variation de $m = J_{ODC}/v$ en fonction de T pour TaS₃ orthorhombique, pour $T > T'_0$ $m = m_1$ pour $T < T'_0$ $m \sim 2m_1$ et m est proportionnel aux nombres d'électrons condensés dans l'onde.

- $J_{ODC} < 30 \text{ A cm}^{-2}$
- $J_{ODC} > 50 \text{ A cm}^{-2}$

Toute la zone de température entre T_0 et T'_0 est très instable. Higgs et Gill⁽³¹⁾ ont observé un cycle d'hystérésis dans la variation de la résistance, en champ faible, en fonction de la température. De plus, un pulse de courant d'intensité grande par rapport au courant critique modifie la conductivité ohmique mesurée à champ faible - c'est-à-dire inférieur au champ critique - et ce pendant plus de 25 minutes⁽³²⁾.

Ces effets en fonction du temps ne sont pas une particularité de TaS_3 orthorhombique. Ils ont été aussi observés dans $NbSe_3$. L'échantillon est soumis à un pulse de courant et sa réponse en tension est visualisée sur un oscilloscope. En général, le montage est conçu de telle sorte que ce soit uniquement l'écart par rapport à l'ohmicité qui apparaisse. La réponse de l'onde à un pulse de courant n'est pas instantanée. Il existe un temps de montée de l'ordre de 50 μs très près du courant critique, qui décroît quand on s'en éloigne, par valeurs supérieures⁽³³⁾. Par contre, le retour à zéro est instantané. Ce n'est donc pas un effet d'inertie (fig. 13a).

Le pulse de courant laisse l'échantillon dans un état métastable dont la durée est supérieure à 25 mn. Cet effet de mémoire est à l'origine de l'"overshoot" qui se produit lorsque l'on inverse le sens du courant des pulses (fig. 13d).

La réponse au-delà du champ critique se décompose en trois parties :

- une composante continue, la plus importante,
- une tension de bruit large bande,
- une tension alternative.

Les deux premières sont faciles à détecter directement. La troisième pose plus de problèmes car non seulement son amplitude est faible mais surtout nécessite une grande cohérence dans tout l'échantillon et donc une grande pureté.

La figure 13 montre la superposition des deux répons continu et alternative, telle qu'elle a été observée par Fleming⁽²⁹⁾.

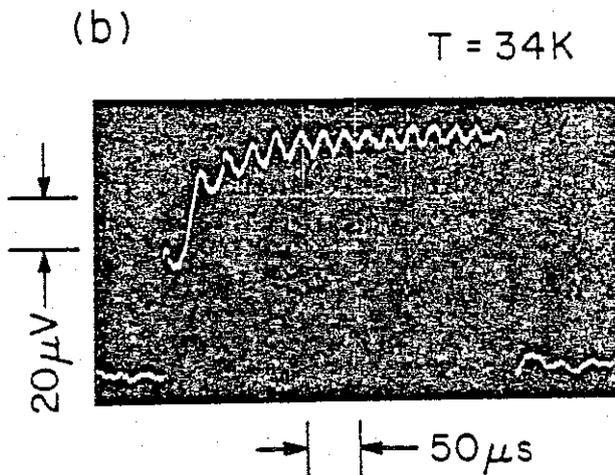
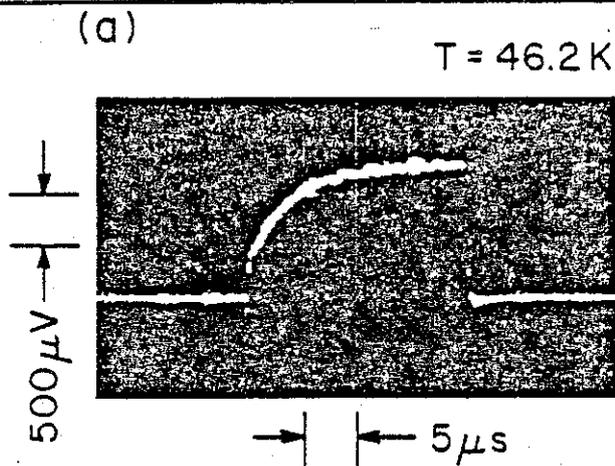


Fig. 13 a,b : La réponse de NbSe_3 à un pulse de courant rectangulaire et unidirectionnel d'intensité supérieure au champ critique (15 mV/cm).

a. A 46 K , le potentiel périodique dû au mouvement de l'onde n'est pratiquement pas visible et le temps de montée est très long.

b. A 34 K , la réponse périodique est clairement mise en évidence et un faible temps de montée est encore visible.

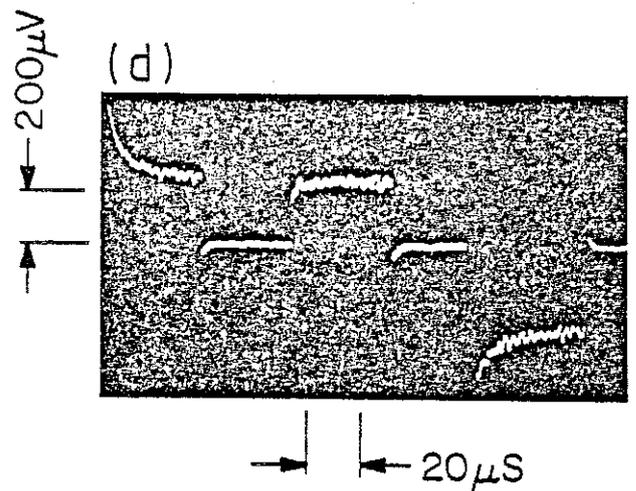
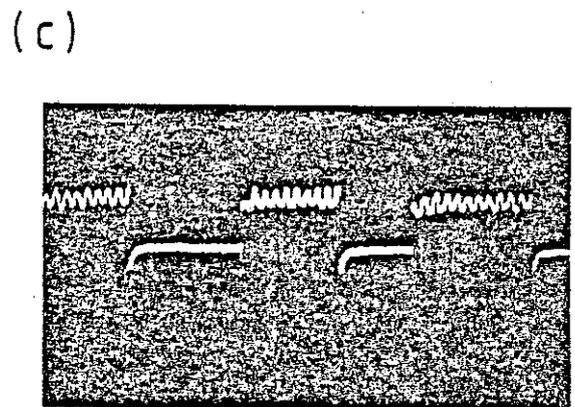


Fig. 13 c,d : A $T = 46\text{ K}$, réponse de NbSe_3 dont le champ critique est 8 mV/cm .

c. A un pulse unidirectionnel.

d. A un courant pulse dont la polarité change : la réponse, quand le sens du courant a été inversé, présente un "overshoot", le pulse précédant ayant laissé l'onde dans un état métastable lié au sens du courant.

B I B L I O G R A P H I E

1. R.E. PEIERLS,
Ann. Phys. 4, 121 (1930) et
Quantum theory of Solids (Oxford University Press, 1955).
2. J.A. WILSON, F.J. DI SALVO et S. MAHAJAN,
Advances in Physics, 24, 117 (1975).
3. D.E. MONCTON, J.D. AXE et F.J. DI SALVO,
Phys. Rev. B 16, 801 (1977).
4. M. FRÖHLICH,
Proc. R. Soc. A223, 296 (1954).
5. D. ALLENDER, J.W. BRAY, J. BARDEEN,
Phys. Rev. B9, 119 (1974).
6. P.A. LEE, T.M. RICE et M.W. ANDERSON,
Solid State Commun. 14, 703 (1974).
7. N.P. ONG, P. MONCEAU, A.M. PORTIS, A. MEERSCHAUT et J. ROUXEL,
Phys. Rev. Lett. 37, 602 (1976).
8. A. ZETTL, G. GRUNER et A.H. THOMPSON,
Phys. Rev. B26, 5760 (1982).
9. P. MONCEAU, H. SALVA et Z.Z. WANG,
Proceedings of "the International Conference on the Physics and
Chemistry of synthetic and organic metals", Les Arcs, Décembre 1982,
à paraître dans Journal de Physique C (1983).
10. J. DUMAS, C. SCHLENKER, J. MARCUS et R. BINDER,
Phys. Rev. Lett. 50, 757 (1983).
11. Z.Z. WANG, M.C. SAINT LAGER, P. MONCEAU, M. RENARD, P. GRESSIER,
A. MARSILLANT, L. GIRONAS et J. ROUXEL,
Solid State Comm. 46, 325 (1983).
12. A.W. OVERHAUSER, Phys. Rev. B 3173 (1971).
13. P.A. LEE et T.M. RICE,
Phys. Rev. B19, 3970 (1979).
14. A. MEERSCHAUT et J. ROUXEL,
J. of Less Common Metals 39, 197 (1975),
et J.L. HODEAU, M. MAREZIO, C. ROUCAU, R. AYROLLES, A. MEERSCHAUT,
J. ROUXEL et P. MONCEAU,
J. Phys. C 11, 4117 (1978).

15. F. DEVREUX,
J. Phys. 43, 1489 (1982).
16. P. GRESSIER, L. GUEMAS et A. MEERSCHAUT,
Acta Cryst. B38, 2877 (1982).
17. R. AYROLLES et C. ROUCAU,
Communication privée, non publiée.
18. Z.Z. WANG et P. MONCEAU,
non publié.
19. SORBIER,
Communication privée, non publiée.
20. P.A. LEE, T.M. RICE et P.W. ANDERSON,
Phys. Rev. Lett. 31, 462 (1973).
21. J.P. POUGET, R. MORET, A. MEERSCHAUT, L. GUEMAS et J. ROUXEL
(in proceedings of conference Les Arcs, 1982).
22. R.M. FLEMING et C.C. GRIMES,
Phys. Rev. Letters 42, 1423 (1979).
23. W.P. SU, J.R. SCHRIEFFER,
Phys. Rev. Letters 46, 738 (1981).
24. P. MONCEAU, J. RICHARD et M. RENARD,
Phys. Rev. B25, 931 (1982).
25. J. BARDEEN,
in Proceedings of the International Conference on Low Dimensional
Conductors, Boulder, Colorado, 1981 (Mol. Cryst. Liq. Cryst. 81, 1
(1982)).
26. J.R. TUCKER,
IEEE Journ. Quantum Electronics, QE-15, 1234 (1979).
27. A. ZETTL, C.M. JACKSON et G. GRÜNER,
Phys. Rev. B26, 5773 (1982).
28. G. GRÜNER, W.G. CLARK, A.M. PORTIS,
Phys. Rev. B24, 3641 (1981).
29. R.M. FLEMING,
Solid State Comm. 43, 167 (1982).
30. Z.Z. WANG, H. SALVA, P. MONCEAU, M. RENARD,
J. Phys. Lettres 44, L311 (1983).
31. A.W. HIGGS et J. GILL
(non publié).
32. G.Y. HUTURAY, G. MIKALY, L. MICHALY
(soumis à Solid State Communication)/
33. J.C. GILL,
Solid State Comm. 39, 1203 (1981).

CHAPITRE II

DISPOSITIF EXPERIMENTAL

R E S U M E

Ce chapitre est consacré à une présentation générale des techniques utilisées.

Le dispositif cryogénique doit être adapté pour des mesures dans toutes les gammes de températures, de 4 K jusqu'à l'ambiante tout en respectant des conditions de stabilisation satisfaisantes.

Les mesures réalisées sont principalement des mesures de résistivité avec des variantes que nous présenterons dans les chapitres concernés.

Les échantillons se présentent sous forme de cheveux très fins.

P. L. A. N

§ 1. SYSTEME DE REGULATION

- A. Cryostat à flux d'hélium gazeux
- B. Liquides cryogéniques

§ 2. SYSTEME DE MESURE

- A. Les échantillons
- B. Circuit de mesure
- C. Conclusion

§ 1. SYSTEME DE REGULATION

A. Cryostat à flux d'hélium gazeux.

La figure 1 représente le dispositif. L'apport de frigories est réalisé par un bain d'hélium. L'hélium est aspiré à travers un poral auprès duquel une résistance de chauffage a été installée, permettant la régulation de la température du flux gazeux.

Ce système permet d'explorer toutes les températures ; de l'hélium liquide (utile pour définir le rapport de résistivité, définissant la qualité des échantillons de NbSe_3) à la température ambiante.

Le composé que nous avons le plus étudié est NbSe_3 ; il présente 2 transitions, l'une à 145 K et l'autre à 59 K, qui sont donc dans des domaines de températures où nous serons amenés à travailler le plus souvent. Or le système, qui est stable en température à 20 mK près, sur plusieurs heures, pour la zone basse température (~ 50 K) l'est beaucoup moins aux environs de 140 K : de l'ordre de 100 mK.

Mais l'inconvénient majeur provient de l'inhomogénéité de la température, en particulier si un courant trop fort parcourt l'échantillon celui-ci s'échauffe et le flux gazeux compense très mal cet excès local de calories.

C'est la principale raison qui nous a amené à mettre au point un dispositif différent qui utilise les liquides cryogéniques et dont nous allons parler dans le paragraphe qui suit.

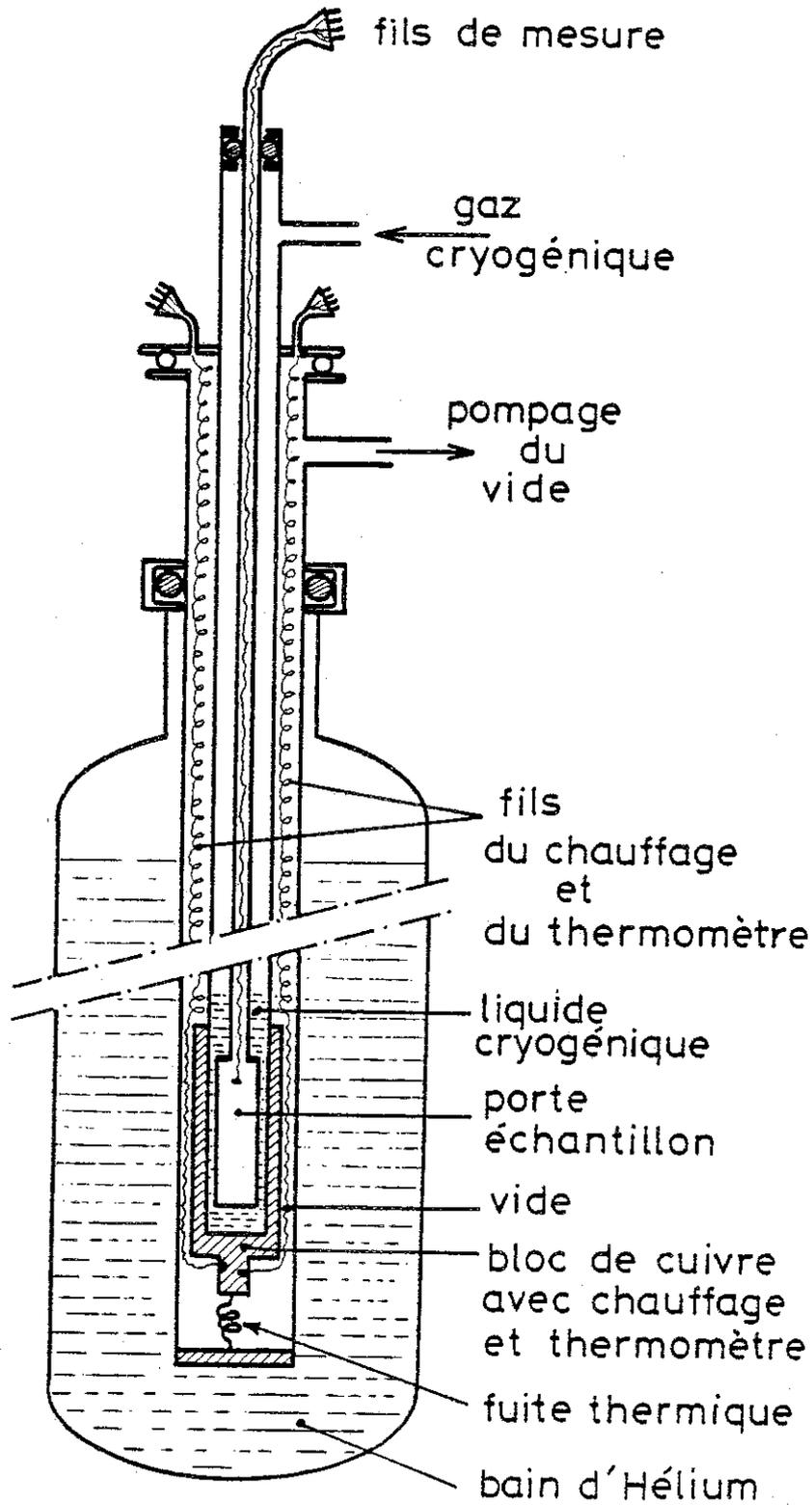


Figure 2 : Cryostat permettant la régulation par des liquides cryogéniques. L'échantillon et le thermomètre de mesure sont directement plongés dans le liquide.

B. Liquides cryogéniques.

Le cryostat dans lequel est plongé l'échantillon est représenté figure 2.

Le système permet d'utiliser différents gaz, qui à pression donnée, sont liquides à la température désirée.

La figure 3 donne une idée des pressions et températures correspondantes, ainsi que les zones d'utilisation des différents éléments.

Avantages de ce dispositif :

- grande stabilité de la température : 20 mK sur plusieurs heures et dans toutes les gammes de température ;
- homogénéité de la température dans le système (échantillon, thermomètre) ;
- limitation des problèmes d'échauffement de l'échantillon, y compris lors du passage de fort courant.

Inconvénients :

- nécessité de réchauffer jusqu'à l'ambiante à chaque chargement de liquide, ne permettant pas de faire des mesures continues en température ;
- la figure 3 montre qu'il existe un "trou" entre 44 et 53 K qui est une zone importante dans l'étude de la 2ème transition de NbSe_3 ($T_{c2} = 59 \text{ K}$).

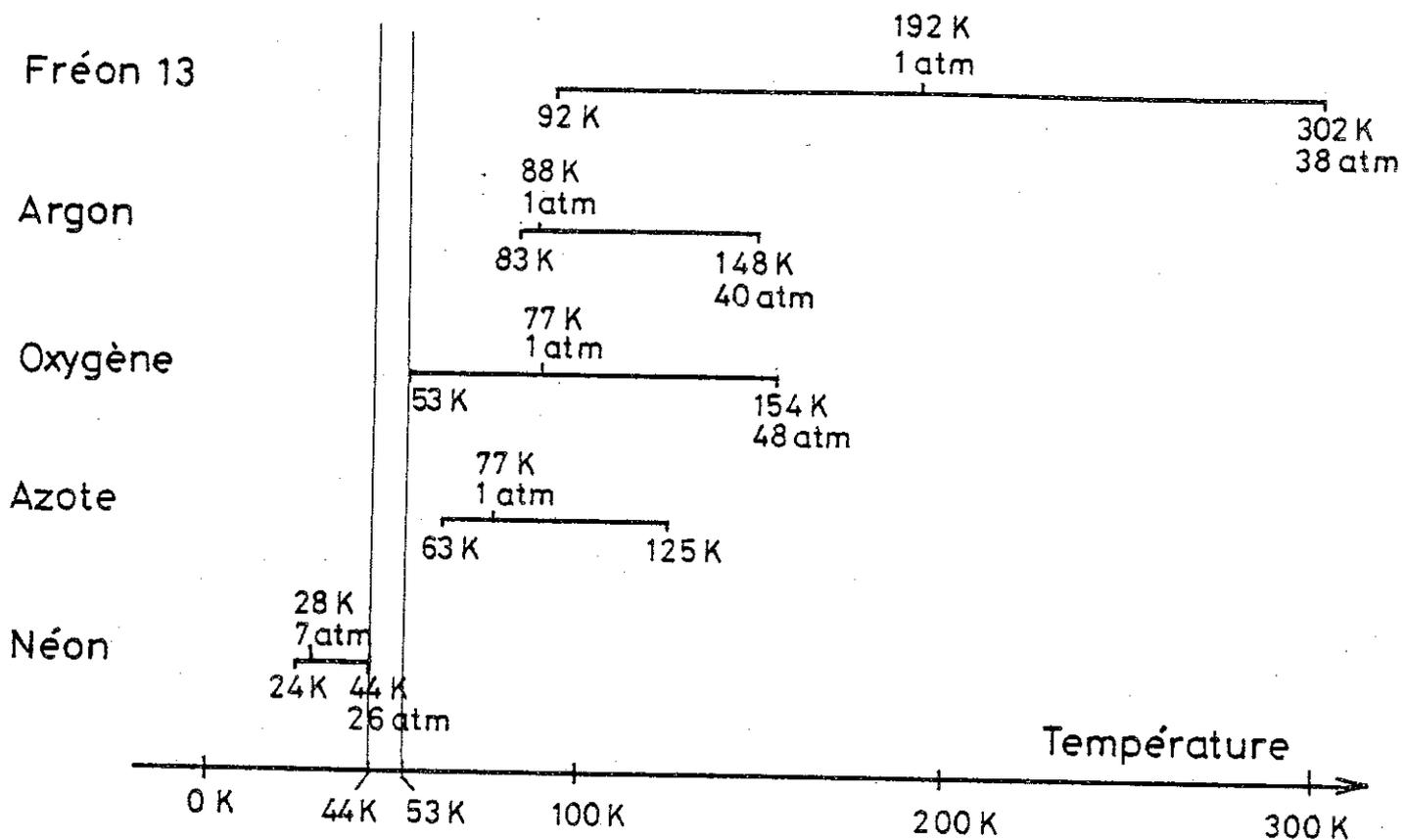


Figure 3 : Diagramme de pression et de température de la phase liquide des éléments utilisés. On remarque le "trou" entre 44 et 53 K.

§ 2. SYSTEME DE MESURE

A. Les échantillons.

Les métaux de trichalcogénures des métaux de transition ont la forme de très fines fibres de quelques microns carrés (μ^2).

La synthèse de NbSe_3 produit des cristaux très purs et il est relativement facile d'isoler des monocristaux pour faire les mesures.

Il nous faut limiter au maximum la puissance dissipée par effet joule, en RI^2 , car non seulement elle fausse la température mais peut aussi détruire l'échantillon et pour cela il suffit de quelques milliwatts.

La faible section donne de grande résistance ($R = \frac{\rho l}{s}$) qu'il faudra compenser par de faibles longueurs.

La qualité des échantillons est donnée par le rapport de résistivité dans le cas de NbSe_3 (~ 150 pour les échantillons très purs) et plus généralement par la valeur du minimum du champ critique : $E_c = \frac{RI_c}{l}$. A peine 10 mV/cm pour les meilleurs échantillons de NbSe_3 pour l'onde basse température. En conclusion, un échantillon idéal :

- a une section de l'ordre de $20 \mu^2_m$;
- une longueur de quelques mm ;
- un RRR très grand (~ 150 - NbSe_3 seulement) ;
- un faible champ critique.

Pour les mesures, l'échantillon est déposé sur une plaque de quartz collée sur une face d'un porte-échantillon, sur l'autre face est installée à la même hauteur le thermomètre (platine 500 Ω ou 100 Ω ou résistance de carbone).

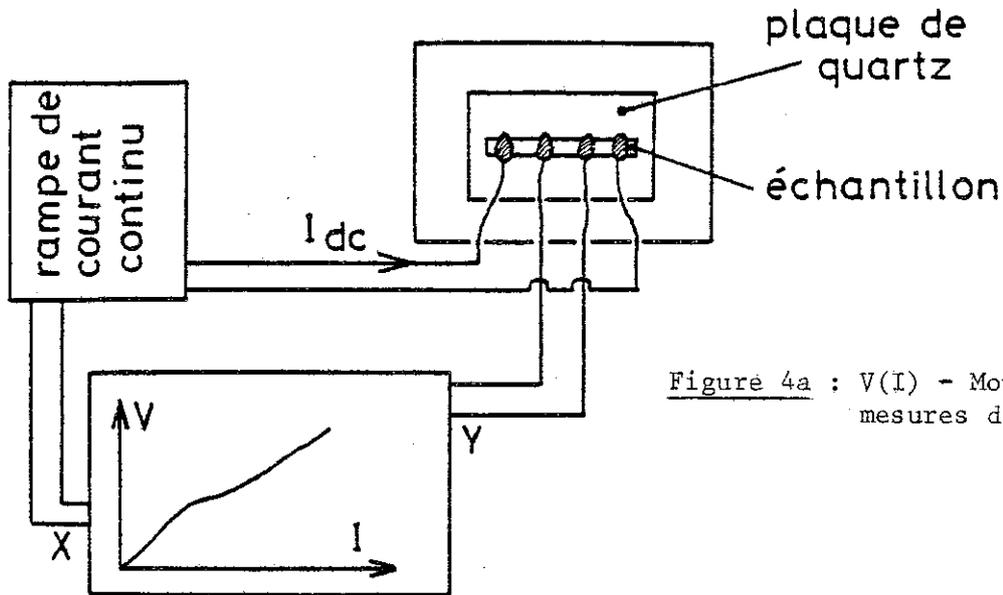


Figure 4a : $V(I)$ - Montage pour les mesures de $V(I)$.

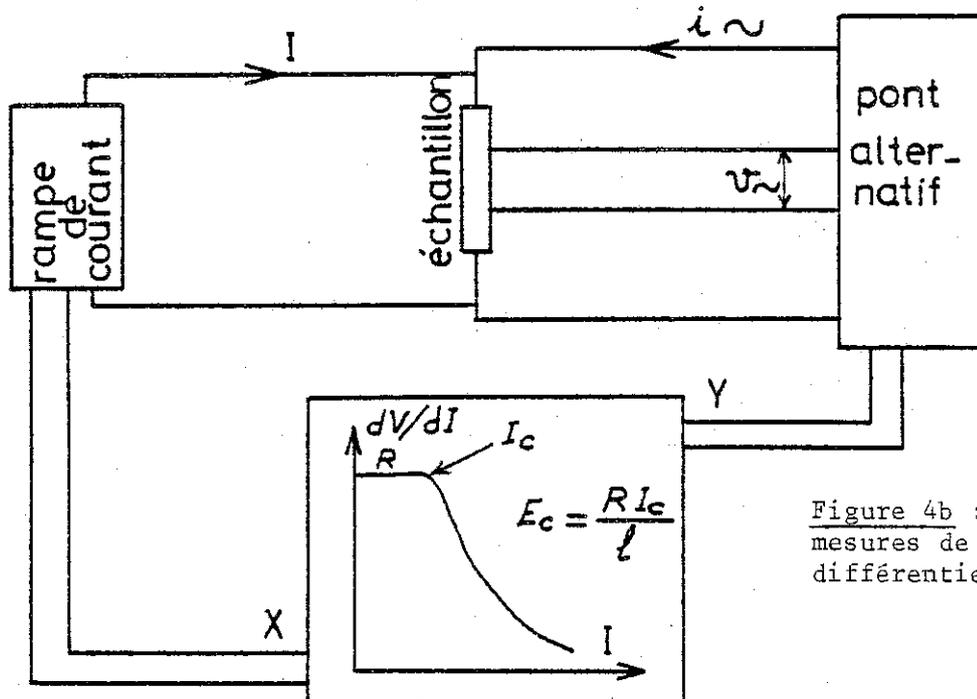


Figure 4b : Montage pour les mesures de la résistance différentielle dV/dI .

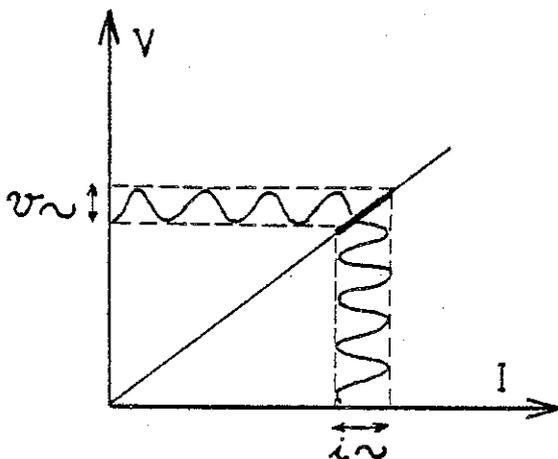


Figure 4c : Le pont alternatif donne une mesure de la variation $v_w = dV$ pour une amplitude de courant $i_w = dI$. La quantité mesurée est donc $r_d = dV/dI$.

Les contacts électriques sont réalisés par 4 fils d'or collés perpendiculairement sur l'échantillon avec de la laque d'Argent (fig. 4a). Ils peuvent aussi être faits par pression mécanique de l'échantillon sur une plaque de quartz où ont été gravés des traits fins en or.

B. Circuit de mesures.

.Le montage $V(I)$ est représenté figure 4a.

.Le montage dV/dI (fig. 4b) : les mesures de résistivité sont réalisées avec un pont alternatif à 33 Hertz avec détection synchrone conçu par le service électronique du laboratoire, il peut détecter des variations de tension de l'ordre de 10^{-10} Volt.

En réalité, c'est une résistance différentielle $\frac{dV}{dI}$ que l'on mesure (figure 4c.). Et dans notre cas, cela a beaucoup d'importance. En effet, nous avons vu qu'au-delà d'un champ seuil la réponse de l'échantillon est non linéaire (non ohmique) :

$$\text{si } E < E_c \text{ alors } \frac{dV}{dI} = R_o = R(E \approx 0)$$

$$E > E_c \quad \frac{dV}{dI} = R(I) \neq R_o \text{ et varie très rapidement.}$$

C'est la frontière entre ces deux régions qui nous permettra de définir le champ critique E_c . Pour cela, on surimpose au faible courant alternatif de mesure ($\sim 1 \mu A$) un courant continu variable I fourni par une rampe de courant. Traditionnellement, nous travaillons à courant régulé car aucune différence n'a été détectée entre courant et tension régulés.

Ce sera donc un courant critique qui sera déterminé et d'où l'on déduit le champ critique

$$E_c = \frac{RI_c}{l} \quad (\text{fig. 4b})$$

C. Conclusion.

Nous avons présenté ici les principes de base qui seront adaptés suivant le but recherché.

Ainsi nous verrons dans le chapitre 3 que pour détecter le bruit périodique nous relierons les contacts tension du montage $V(I)$ à un analyseur de spectre.

Dans le chapitre 5 où nous nous intéresserons à la réponse à un champ alternatif, la source de courant continu du montage $\frac{dV}{dI}$ est remplacée par une source de courant alternatif. Il faudra alors concevoir un circuit RLC pour absorber les fréquences parasites.

Ces variantes seront présentées dans les chapitres concernés.

CHAPITRE III

PERIODICITE DU PIEGEAGE DE L'ONDE DE DENSITE DE CHARGE*

* Cette partie a fait l'objet d'une publication en cours de publication
à Phys. Review.

R E S U M E

Différents trichalcogénures et tétrachalcogénures de métaux de transition ont été synthétisés à ce jour, présentant des propriétés de transport qui ont été associées au mouvement de l'onde de densité de charge.

Il existe une relation linéaire entre le courant porté par l'onde et la fréquence fondamentale de la composante périodique de la tension dans l'état non linéaire.

Cette relation permet de déduire une période du potentiel de piégeage égale à la moitié de celle de l'onde de densité de charge, en accord avec la théorie des oscillations de Josephson présentée récemment par Barnes et Zawadowski.



P. L. A. N

§ 1. GENERALITES

§ 2. THEORIE DE BARNES ET ZAWADOWSKI

§ 3. DETERMINATION DE λ_p

§ 4. DISPOSITIF EXPERIMENTAL

§ 5. RESULTATS

§ 1. GENERALITES

Dans le premier chapitre, nous avons présenté les différents composés, qui, après NbSe_3 , présentent des propriétés non linéaires, au-dessous de la transition de Peierls ; TaS_3 dans ses 2 structures orthorhombiques^(2,3) et monoclinique⁽³⁾, NbS_3 ^(4,5), $\text{K}_{0,3}\text{MoO}_3$ ⁽⁶⁾ et plus récemment les tétrachalcogénures $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$ ⁽⁷⁾.

La conductivité excédentaire observée a été interprétée comme étant due au courant porté par l'onde de densité de charge suivant le mécanisme proposé par Fröhlich⁽⁸⁾. L'invariance de translation de la phase de l'onde de densité de charge est brisée par le piégeage (par le réseau ou par les impuretés)⁽⁹⁾. Un champ critique bien défini doit être appliqué pour arracher l'onde ancrée sur les centres de piégeage⁽¹⁰⁾.

Au-dessus de ce champ, un signal périodique est détecté entre les contrats de tension de l'échantillon⁽¹¹⁾. Le mouvement de l'onde dans le potentiel périodique, anharmonique, créé par les impuretés⁽¹²⁾ peut être considéré comme responsable de ce signal périodique. Si la période de l'onde est, même faiblement, incommensurable avec celle du réseau, ce qui semble être le cas de la plupart des composés étudiés, il convient d'estimer la périodicité du piégeage comme étant identique à celle de l'onde. Par contre, dans le cas commensurable, elle serait celle du réseau atomique le long des chaînes⁽¹³⁾.

L'importance des impuretés dans le piégeage est bien établie expérimentalement⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾. Leur effet, indépendamment de leur nature (isoélectronique et non isoélectronique) est d'accroître le champ critique. Mais il est difficile de tirer des résultats expérimentaux une loi de E_c en fonction de la concentration c d'impuretés pour la confronter aux prévisions théoriques. Lee et al.⁽¹⁰⁾ prévoit une variation en c^2 pour un piégeage faible (impureté isoélectronique) et en c pour un piégeage fort (impureté non isoélectronique). A cela principalement deux raisons :

- on ne peut savoir exactement la concentration d'impuretés qui intervient réellement dans la composition des cristaux ;
- on ne voit pas non plus si les impuretés influent uniquement sur le piégeage de l'onde, car elles peuvent aussi modifier les liaisons, Se-Se dans NbSe_3 par exemple.

Pour TaS_3 orthorhombique, il a été montré ⁽¹⁶⁾ que le long de l'axe des chaînes la composante de la distorsion était incommensurable et devenait commensurable ($0,25 b^*$) à $T'_0 = 145 \text{ K}$ (cf. chapitre 1). Au-dessous de T'_0 le vecteur de la distorsion est $\frac{1}{2} a^*, \frac{1}{8} b^*, \frac{1}{4} c^*$.

Cette transition induit des anomalies dans les propriétés linéaires et non linéaires de TaS_3 orthorhombique mais cependant n'implique pas un piégeage par commensurabilité et ce à cause des deux autres composantes du vecteur d'onde (non parallèle à l'axe des chaînes).

§ 2. THEORIE DE BARNES ET ZAWADOWSKI ⁽¹⁷⁾

Par analogie avec l'effet Josephson où 2 états quantiques macroscopiques sont faiblement couplés par un processus à 2 fermions ⁽¹⁸⁾, Barnes et Zawadowski considèrent l'onde de densité de charge comme la superposition de 2 états quantiques macroscopiques qui sont couplés par le mouvement de l'onde à la vitesse v .

Chaque état est composé de paires d'électron-trou avec respectivement un moment total $\pm Q$. Un traitement de perturbation au second ordre prenant en compte la diffusion successive par 2 impuretés accompagnée d'un transfert de moment de l'ordre de Q , qui peut changer une paire électron-trou de moment $+Q$ en une paire de moment $-Q$, conduit à une densité d'énergie périodique dans l'espace réel de période égale à la moitié de celle de l'onde : $\lambda_p = \lambda_{\text{ODC}}/2$.

Le premier ordre quant à lui donne une contribution en λ_{ODC} conformément aux traitements classiques (12,19).

§ 3. DETERMINATION DE λ_p

Si dans l'espace des k_1 la distribution de Fermi se meut à la vitesse v , le courant dans l'échantillon est (1)

$$J_{\text{ODC}} = nev$$

où "ne" est la concentration totale d'électron affectée par la transition de Peierls.

La vitesse de l'onde peut s'écrire comme le produit de la fréquence fondamentale détectée dans le potentiel périodique et la périodicité du piégeage :

$$v = \lambda_p \nu$$

Aussi
$$J_{\text{ODC}} = ne\lambda_p$$

"ne" peut être déduit d'un simple calcul de bande : le niveau de Fermi est à $q = 2k_F = \frac{2\pi}{\lambda_{\text{ODC}}}$ et, en l'absence de toute transition de Peierls, il y a deux électrons dans la bande remplie jusqu'à $b^* = \frac{2\pi}{b}$ où b est le paramètre de la cellule élémentaire le long de l'axe des chaînes. Donc

$$ne = p \frac{2b}{\lambda_{\text{CDW}}} \frac{1}{v_{\text{cel.él.}}}$$

où "p" est le nombre de bandes affectées par l'onde et $v_{\text{cel.él}}$ le volume de la cellule élémentaire, ce qui permet d'écrire :

$$\frac{J_{\text{ODC}}}{v} = \frac{2ep}{A} \frac{\lambda}{\lambda_{\text{ODC}}} \quad (\text{eq. 2})$$

avec A section de la cellule unité perpendiculaire aux chaînes.

On déduit J_{ODC} directement par la mesure de la caractéristique $V(I)$ en supposant que

$$J_{ODC} = J \left(1 - \frac{R}{R_n}\right)$$

J est la densité de courant appliquée le long de l'échantillon ; R est la résistance mesurée correspondante, R_n est la valeur de la résistance dans l'état linéaire (avant le champ critique).

La fréquence fondamentale est définie comme celle qui apparaît la première dès que l'on dépasse le champ critique.

§ 4. DISPOSITIF EXPERIMENTAL

L'échantillon est monté en 4 fils. Les contacts de tension sont reliés à un analyseur de spectre qui visualise la transformée de Fourier de la tension dépendant du temps qui apparaît aux bornes de l'échantillon. La gamme de fréquence ainsi explorée est de 0 à 5 MHz. Le montage est représenté sur la figure 1.

Il est nécessaire de blinder correctement le système de câblage pour éviter les fréquences parasites et aussi d'éloigner tous les appareils qui émettent des fréquences (voltmètre, ordinateur,...) rendant le spectre indéchiffrable.

La figure 2 montre les courbes typiques enregistrées, ainsi que la manière dont on peut voir évoluer les fréquences en fonction du courant qui parcourt l'échantillon.

L'inconvénient de cet appareil utilisé est qu'il n'est pas d'une grande fiabilité en ce qui concerne l'amplitude des pics et ne permet pas de tirer des informations quantitatives sur l'importance relative de la tension alternative à une fréquence donnée par rapport à la tension de bruit.

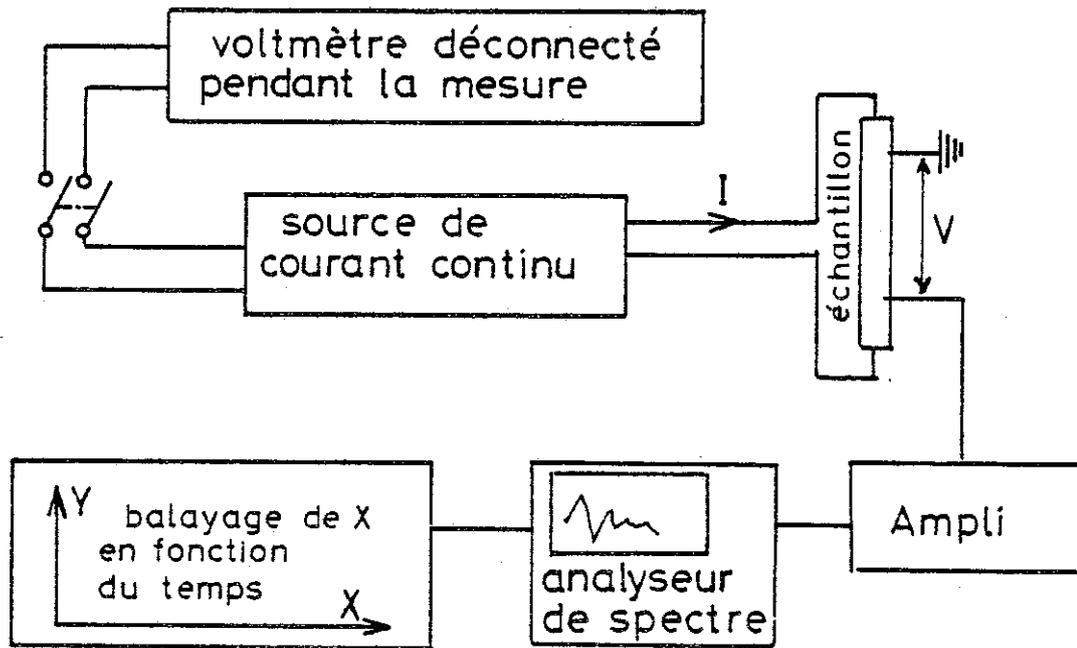


Figure 1 : Montage expérimental nous permettant d'enregistrer la transformée de Fourier de la composante alternative entre les contacts de tension.

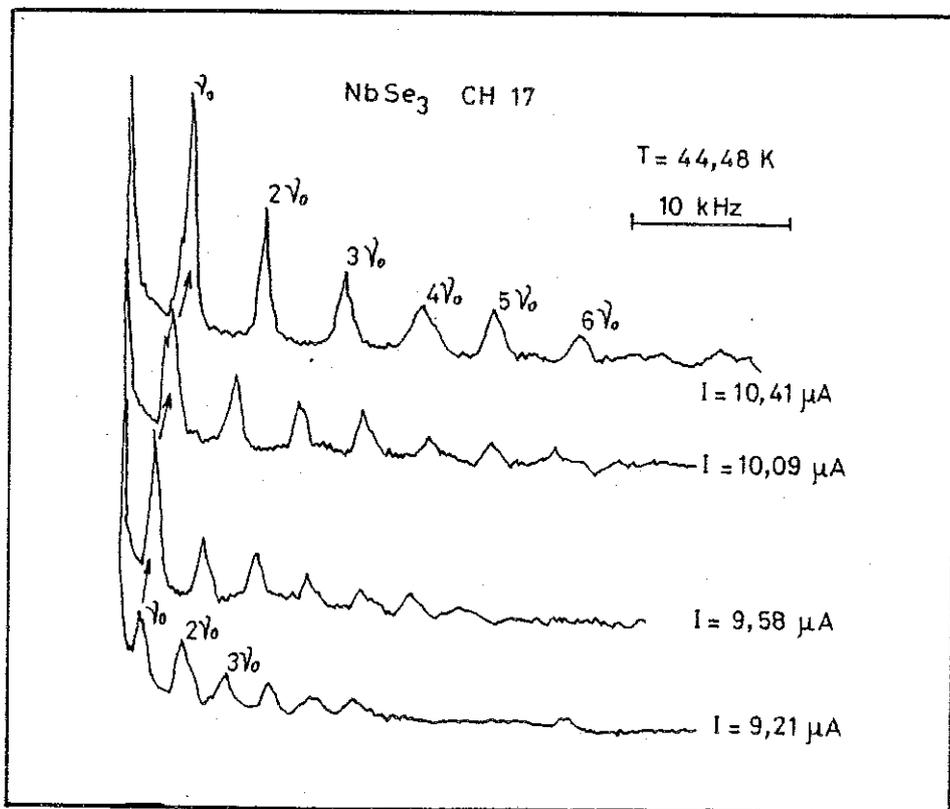


Figure 2 : Courbe obtenue avec le montage de la figure 1, pour chaque courant I , l'amplitude représentant la transformée de Fourier de la tension de bruit, en fonction de la fréquence ; les pics qui apparaissent mettent en évidence les fréquences du mouvement oscillatoire en fonction du temps. Lorsque I croît les fréquences se déplacent vers la droite.

§ 5. RESULTATS

La relation linéaire entre le courant "porté par l'onde" J_{ODC} et v , la fréquence fondamentale, est bien établie, reproductible et indépendante de la température pour tous les échantillons étudiés, au moins pour les températures où le gap de l'ODC est bien développé^(1,2,3,7). Il faut noter que pour les faibles courants et en particulier au voisinage de la transition, la linéarité de $j(v)$ n'est plus très bien vérifiée ce qui peut être dû à une mauvaise détermination de J_{ODC} . Nous reviendrons plus longuement sur cette question dans un chapitre ultérieur dans le cas de $NbSe_3$.

Mais pour des densités de courant de l'ordre de 100 A/cm^2 la relation linéaire s'applique remarquablement bien dans tous les cas. Dans la figure 3, nous avons tracé J_{ODC} en fonction de v pour différents types d'échantillons. La densité de courant J_{ODC} est calculée à partir d'une mesure de la section des échantillons déduite des valeurs des mesures de résistivité d'échantillons du même batch. Les valeurs de la résistivité reportées dans le tableau 1 sont une moyenne sur plusieurs cristaux dont la section a été mesurée par un microscope à balayage. Nous avons reporté les rapports J/v . Nous avons utilisé les arguments développés dans le premier chapitre, § 3, pour définir le nombre de bandes affectées par chaque onde de densité de charge.

Avec les valeurs ainsi définies et sans paramètre ajustable nous trouvons que pour tous les composés $\frac{\lambda_{\text{piégeage}}}{\lambda_{ODC}}$ est approximativement 0,5.

Le léger désaccord pour $NbSe_3$ peut provenir de la condensation partielle des électrons de la bande concernée, l'état fondamental restant métallique. De très petites poches d'électrons ont été détectées par les oscillations de Shunikov de Haas⁽²¹⁾, à 4,2 K.

En fait, les deux périodicités, en $\frac{\lambda_{ODC}}{2}$ et λ_{ODC} sont présentes sur les spectres observés.

TABLEAU I

	Structure	Température de transition de Peierls (K)	Section de la cellule Å^2 unité (Å^2)	ρ ($\mu\Omega - \text{cm}$)	J/v A/MHz-cm ²	P	$\lambda_p/\lambda_{\text{ODC}}$
NbSe ₃	monoclinic ²⁴	145	147.48	300 + 20	25	2	0.575
		59			25	2	0.575
TaS ₃	orthorhombic ²⁵	210	558.43	320 + 20	38	12	0.55
		27			3		
TaS ₃	monoclinic ²⁶	240	133.33	410 + 20	20	2	0.42
		160			3	20	2
(TaSe ₄) ₂	tetragonal ²²	262.5	90.84	1500 + 200	38	7	0.54

Tableau I : Paramètres et résultats expérimentaux permettant la détermination de $\lambda_{\text{piégeage}}/\lambda_{\text{ODC}}$ suivant l'expression (2).

Le rapport J/v est déduit de la figure 3 et p est une estimation du nombre de bandes affectées par chaque onde de densité de charge.

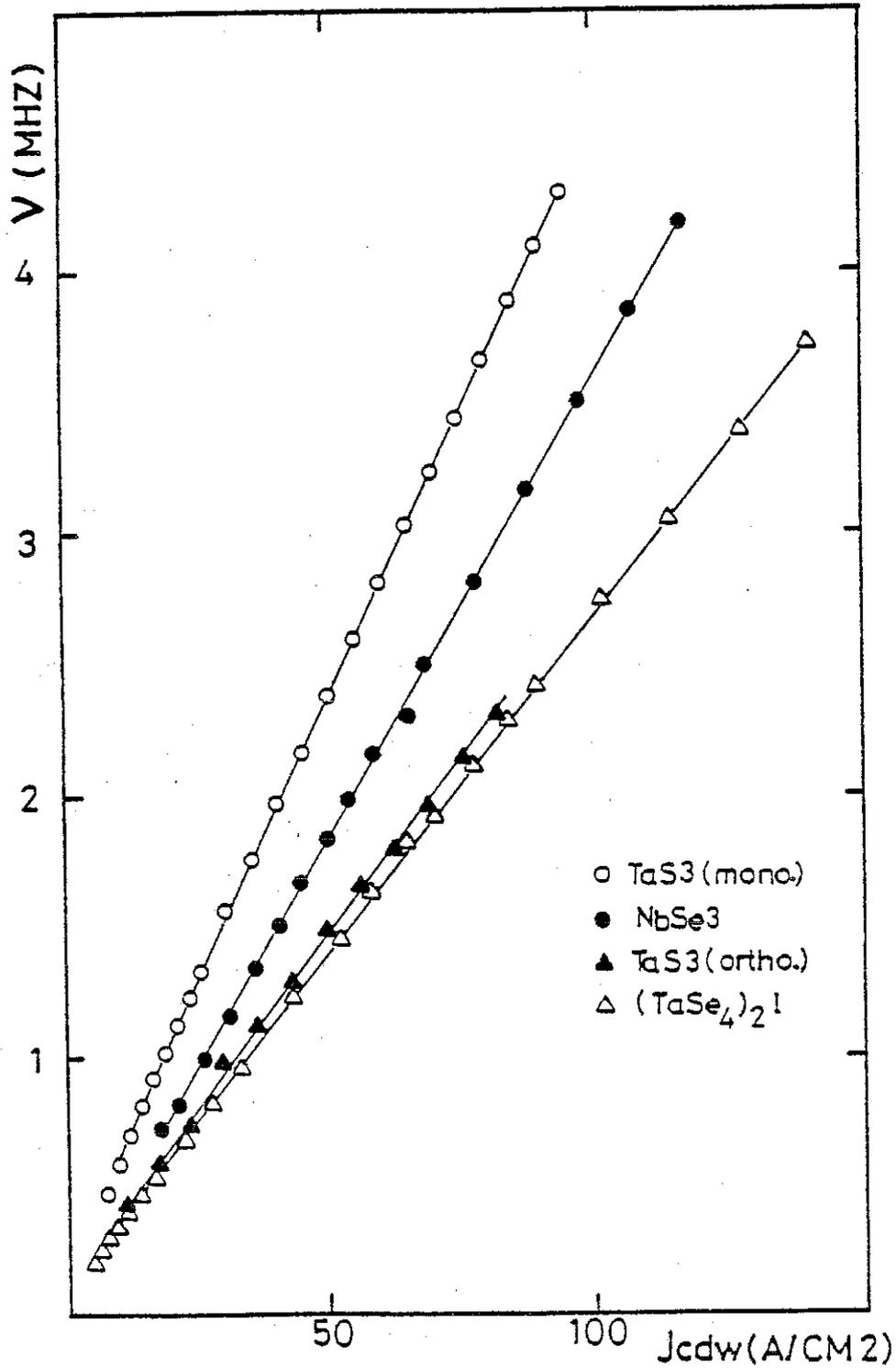


Figure 3 : Variation de la fréquence fondamentale ν , mesurée par la transformée de Fourier de la tension, en fonction du courant porté par l'onde à basse température par rapport à la transition de Peierls pour les matériaux présentant des effets de transport non linéaires (mesure à $T = 110$ K pour TaS₃ monoclinique, $T = 45$ K pour NbSe₃, $T = 81$ K pour TaS₃ orthorhombique et $T = 150$ K pour (TaSe₄)₂I).

Mais dans la majorité des échantillons étudiés jusqu'à maintenant, la périodicité en $\frac{\lambda_{ODC}}{2}$ prédite par Barnes et Zawadowski⁽¹⁷⁾ semble être l'effet prédominant. Il reste à étudier théoriquement et expérimentalement leur importance relative en fonction du piégeage et de la température.

BIBLIOGRAPHIE

1. For a review, P. MONCEAU, J. RICHARD, M. RENARD,
Phys. Rev. B25, 931 (1982), *et*
J. RICHARD, P. MONCEAU, M. RENARD,
Phys. Rev. B25, 948 (1982).
2. A. ZETTL, G. GRÜNER, A.H. THOMPSON,
Phys. Rev. B26, 5760 (1982)
and A. ZETTL, C.M. JACKSON, G. GRÜNER,
Phys. Rev. B26, 5773 (1982).
3. P. MONCEAU, H. SALVA, Z.Z. WANG,
Proceedings of the International Conference on "Synthetic low dimensional conductors and superconductors", Les Arcs, France, décembre 1982, Journal de Physique, sous presse.
4. A. ZETTL, C.M. JACSON, A. JANOSSY, G. GRÜNER, A. JACOBSEN, A.H. THOMSON,
Solid State Comm. 43, 345 (1982).
5. H. SALVA, Z.Z. WANG, P. MONCEAU,
to be published.
6. J. DUMAS, C. SCHLENKER, J. MARCUS *et* R. BUDER,
Phys. Rev. Lett. 50, 758 (1983).
7. Z.Z. WANG, M.C. SAINT-LAGER, P. MONCEAU, M. RENARD, P. GRESSIER,
A. MEERCHAUT, L. GUEMAS *et* J. ROUXEL,
Solid State Comm., sous presse.
8. H. FRÖHLICH,
Proc. R. Soc. London A 223, 296 (1954).
9. P.A. LEE, T.M. RICE *et* P.W. ANDERSON,
Solid State Comm. 14, 703 (1974).
10. P.A. LEE *et* T.M. RICE,
Phys. Rev. B19, 3970 (1979).
11. R. FLEMING *et* C.C. GRIMES,
Phys. Rev. Lett. 42, 1423 (1979).
12. P. MONCEAU, J. RICHARD *et* M. RENARD,
Phys. Rev. Lett. 45, 43 (1980).
13. S.N. ARTEMENDO *et* A.F. VOLKOV,
Zh. Eksp. Tear. Fiz 81, 1872 (1981);
Soviet Phys. J.E.T.P. 54, 992 (1982).

14. N.P. ORQ, J.W. BRULL, J.C. ECKERT, J.W. SAVAGE, S.K. KANNA et R.B. SOMOANO,
Phys. Rev. Lett. 42, 811 (1979).
15. Thèse J. RICHARD, U.S.M.G., p. 225 (1981).
16. Z.Z. WANG, H. SALVA, P. MONCEAU, J. RICHARD, C. ROUCAU, R. AYROLLES, F. LEVY, L. GUEMAS et A. MEERSCHAUT,
Journal de Physique Lettres, sous presse, 15 avril 1983.
17. S.E. BARNES et ZAWADOWSKI,
préprint.
18. B.D. JOSEPHSON,
Avan. Phys. 14, 419 (1965).
19. G. GRÜNER, A. ZAWADOWSKI et P.M. CHARKIN,
Phys. Rev. Lett. 46, 511 (1981).
20. P. MONCEAU et A. BRIGGS,
J. Phys. C11, L465 (1978).

CHAPITRE IV

FLUCTUATIONS DANS TaS_3 ET NbSe_3

R E S U M E

L'étude de la résistivité près de la température critique nous a permis de montrer le caractère résistif et unidimensionnel des fluctuations dans TaS_3 et $NbSe_3$ (transition haute température).

Ces fluctuations sont beaucoup plus importantes dans TaS_3 que dans $NbSe_3$.

Lorsque le caractère dominant des fluctuations est unidimensionnel, on ne peut définir un champ critique et si la partie fluctuative de la résistance est non négligeable, les caractéristiques $V(I)$ sont non linéaires quelque soit le courant appliqué.

Par ailleurs, au-dessous de la transition, l'écart à la conductivité normale (celle que l'on mesurerait s'il n'y avait pas eu transition) peut s'exprimer selon une loi de puissance du gap.

L'étude des champs critiques montre que l'on peut les écrire sous la forme de deux contributions, l'une prépondérante près de la température critique et variant approximativement comme l'inverse du gap et l'autre dominant à plus basse température et augmentant quand T diminue.

L'influence mutuelle des 2 ondes de densité de charges dans $NbSe_3$ est mise en évidence lorsque l'onde basse température se développe en présence de l'onde haute température :

Les fluctuations accompagnant la 2ème transition sont détectables sur un domaine de températures très restreint et ont un caractère tridimensionnel prononcé ce qui permet de mesurer un champ critique associé à l'onde basse température dès 2 K avant la transition. Celui de l'onde haute température se fixe alors et reste indépendant de T dans le domaine étudié.



P L A NINTRODUCTIONPARTIE I : CONDITIONS GENERALES

- § 1. Dimensionnalité et fluctuations - étude aux rayons X
- § 2. Comparaison avec les autres composés unidimensionnels
- § 3. Courbe de résistivité en fonction de T en champ nul
- § 4. Variation du champ critique en fonction de la température
- § 5. Conditions expérimentales

PARTIE II : RESULTATS ET DISCUSSION

- § 1. TaS_3 (orthorombique)
 - A. comportement critique de la résistivité à $T > T_c$
 - B. dépiégeage des fluctuations
- § 2. $NbSe_3$, transition haute température
 - A. $T > T_{c1}$
 - résistivité
 - dépiégeage des fluctuations
 - B. $T < T_{c1}$
 - étude de la conductivité
 - variation du champ critique
- § 3. $NbSe_3$, transition basse température
 - A. comportement de la résistivité
 - B. le champ critique
- § 4. Conclusion

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

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser particulièrement à l'évolution en température des phénomènes observés en nous limitant principalement autour des températures de transition.

Le but de cette étude est de comprendre les conditions dans lesquelles

- l'onde se développe (dimensionnalité, en particulier),
- les propriétés non linéaires apparaissent (champ critique).

C'est pourquoi, contrairement aux méthodes classiques d'études des transitions de phases (mesure de chaleur spécifique), notre effort portera sur la détermination des coefficients critiques de la résistivité et du champ critique, principales valeurs qui caractérisent "l'état ODC".

Tout d'abord, nous présenterons les conditions générales dans lesquelles les expériences ont été réalisées : résultats expérimentaux et théoriques antérieurs, dispositif expérimental ; puis nous présenterons l'ensemble des résultats que nous avons obtenus.

PREMIERE PARTIE : CONDITIONS GENERALES

§ 1. DIMENSIONNALITE ET FLUCTUATIONS - ETUDES AUX RAYONS X

L'apparition de l'onde de densité de charge s'accompagne d'une augmentation de la résistivité et le champ critique diverge lorsque l'on s'approche, par valeur inférieure de la température de transition, pour finalement disparaître à $T > T_c$.

La diffraction aux rayons X a mis en évidence des lignes diffuses dans différents composés (cf. tableau 2 du chapitre I).

Elles ont pour origine l'ordre unidimensionnel, à courte distance, qui s'installe avec l'apparition locale de l'onde de densité de charge à $T > T_c$.

En effet, au-dessus de $T_c = T_{3D}$ (cf. ch I), l'ODC préexiste temporairement et sur des portions de chaîne $\xi(T)$, mais il n'y a pas encore de cohérence entre les chaînes sauf si l'on se rapproche très près de T_c ($t = \frac{T - T_c}{T_c} \ll 1$). Ces fluctuations 1D donnent alors lieu à des plans de diffusion dans l'espace des moments et ainsi se manifestent par des lignes diffuses aux rayons X.

Ces fluctuations ont été récemment observées par la mise en évidence de lignes diffuses de très faible intensité par J.P. Pouget dans $NbSe_3$ ⁽¹⁾. Par contre dans TaS_3 elles sont bien plus intenses ⁽²⁾.

Nous avons souligné, dans le Chapitre I, § 3., la relation qu'il existait entre le caractère unidimensionnel des matériaux étudiés et l'existence de ces lignes diffuses. Jusqu'aux dernières observations de J.P. Pouget ⁽²⁾, il était admis que $NbSe_3$ était très peu unidimensionnel, surtout au regard du caractère semimétallique qu'il conserve après ses 2 transitions successives.

Les mesures de résistivité, nous le verrons, confirme le caractère unidimensionnel des processus de diffusion, au moins pour l'onde de densité de charge haute température.

TaS_3 est beaucoup plus unidimensionnel et la contribution des fluctuations est très importante.

§ 2. COMPARAISON AVEC LES AUTRES COMPOSÉS 1D

Les composés que nous étudions ne sont pas les seuls composés qui présentent une modulation spatiale de la charge. Des transitions de Peierls ont été observées dans de nombreux composés organiques qui sont intensément étudiés, en particulier par le laboratoire de Physique des Solides à Orsay.

Mais aucun d'entre eux ne présentent les propriétés non linéaires qui peuvent être associées aux ondes de densité de charge.

Des propriétés non linéaires ont été observées dans $(TMTSF)_2PF_6$ ⁽⁴⁾, mais elles peuvent parfaitement être attribuées à l'augmentation de la mobilité due à un échauffement des porteurs par le champ électrique.

Nous avons, par ailleurs, réalisé l'expérience sur un autre composé de la même famille, TMTSF-TCNQ et abouti aux mêmes conclusions.

Une autre particularité différencie les matériaux que nous étudions des autres unidimensionnels : à la transition de phase, les fluctuations sont résistives alors qu'elles donnent une contribution à la conductivité dans les composés organiques⁽⁵⁾.

nous avons reporté sur la figure 1 d'une part la conductivité de quelques composés organiques où l'on peut observer un pic dans la conductivité dans la zone de fluctuations unidimensionnelles, puis une brutale décroissance lorsque la transition métal-isolant a eu lieu, et d'autre part la résistivité de TaS_3 montrant son accroissement dû aux fluctuations.

Notons encore que les composés organiques ont un caractère beaucoup plus unidimensionnel que ceux que nous étudions, par exemple

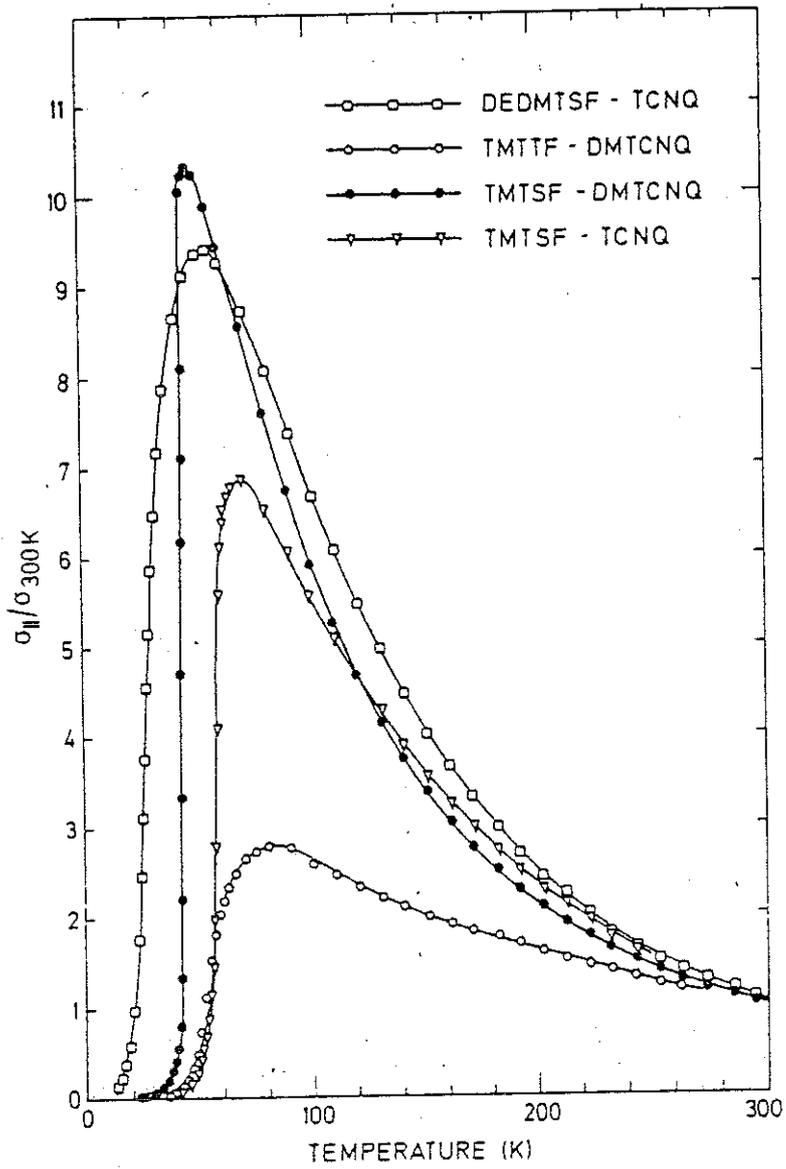
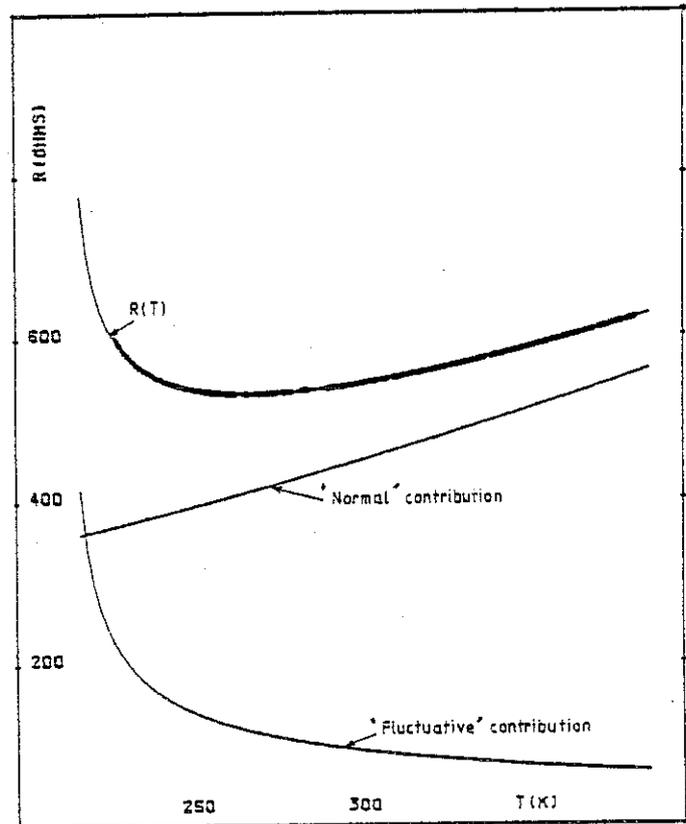


Figure 1a : Variation de la conductivité près de la température de transition pour différents composés organiques.

Figure 1b : Contribution normale (sans onde de densité de charge) et fluctuative de la résistivité de TaS_3 .



le rapport de conductivité pour TTF-TCNQ à la température de transition est de l'ordre de 1000 ⁽⁶⁾ alors qu'il est de l'ordre de 30 dans le cas de NbSe₃ ⁽⁷⁾ et environ 100 dans TaS₃ ⁽⁸⁾.

§ 3. COURBE DE RESISTIVITE EN FONCTION DE T EN CHAMP ELECTRIQUE FAIBLE

A $T \gg T_c$, NbSe₃ et TaS₃ sont des métaux et leur résistivité varie linéairement avec la température. Dans la zone où il existe des fluctuations, elles contribuent à la résistivité que l'on pourra décomposer en 2 parties, à toute T au-dessus de T_c

$$\rho = \rho_o + \rho_f$$

ρ_o : résistivité du matériel s'il n'y avait pas eu transition ; elle suit une loi métallique ;

ρ_f : contribution des fluctuations.

Cet excès de résistivité peut s'expliquer si l'on considère que dès que l'onde est condensée sur une portion de chaîne, elle est piégée et les électrons condensés ne peuvent participer à la conduction, nous verrons que l'application d'un champ électrique peut dépiéger ces "morceaux" d'onde et donner une extra-conductivité.

Dans la zone critique, principalement deux effets vont influencer la conductivité.

D'une part, la réduction du nombre de porteurs libres due à la condensation, d'autre part les processus de diffusion.

A $T > T_c$, nous pouvons faire l'hypothèse que le gap n'est pas encore assez ouvert pour affecter notablement le nombre de porteurs. De plus au-dessus de la transition, NbSe₃ est un bon conducteur avec une variation de la résistance en fonction de la température ⁽⁷⁾, qui suit la loi

$$\rho_o \sim T^{0,98}$$

La résistivité résiduelle est petite dans les bons échantillons. On peut donc dire que, au moins à $T \gtrsim T_c$, la diffusion avec les impuretés ne jouera pas le rôle principal dans les processus de relaxation.

A la transition, le phonon $\omega(2k_F)$ est macroscopiquement occupé : c'est donc lui qui va dominer.

La contribution de la diffusion critique a été calculée dans le cadre de la théorie de champ moyen par Horn et Guildotti⁽⁶⁾.

Ils montrent que la partie fluctuative de la résistivité suit une loi de puissance qui dépend de la dimension "d" des processus de diffusion.

Ces résultats sont :

$$d = 1, \quad \frac{d\rho_f}{dT} \sim t^{-(1 + \nu + \eta\nu)} \sim t^{-1,5} \quad (1)$$

$$d = 2, \quad \frac{d\rho_f}{dT} \sim t^{-(1 + \eta\nu)} \sim t^{-1,0} \quad (2)$$

$$d = 3, \quad \frac{d\rho}{dT} \sim t^{-(1 + \eta\nu - \nu)} \sim t^{-0,5} \quad (3)$$

où $t = (T - T_c)/T_c$
 ν = exposant critique de la longueur de corrélation
 η = celui de la fonction de réponse $\chi(k)$ à $T = T_c$.

La théorie de champ moyen donne $\eta = 0$ et $\nu = 0.5$.

d n'est pas la dimensionnalité des fluctuations qui est 3 près de T_c mais des processus de diffusion ; par exemple, pour $d = 1$, les conditions sont limitées sur une chaîne, pour $d = 2$ sur un plan...

A $T < T_c$, le nombre de porteurs varie très rapidement avec l'ouverture du gap et cela va fortement affecter le comportement de la conductivité.

Mais raisonner en termes de la réduction d'une fraction de la surface de Fermi, provoquée par l'apparition du gap ne suffit pas pour rendre compte des phénomènes.

En effet, les observations des oscillations de "Haas-Shubnikov" dans NbSe_3 ^(19,10) montrent à basse température une surface de Fermi anisotrope et suggère une forme en "pancake" plutôt que plane comme pour un véritable unidimensionnel.

Gorkov et al. ⁽¹¹⁾ ont proposé un modèle pour expliquer l'anomalie que présentent la résistivité de NbSe_3 au-dessous de la transition. Ils tiennent compte de 3 effets qu'ils traitent en perturbation :

- le mécanisme de diffusion électron-phonon,
- la diffusion par les impuretés,
- l'anisotropie de la surface de Fermi qui est supposée être due uniquement au tunneling entre les chaînes.

Les deux premiers effets ont déjà été discutés par Bardeen et al. ⁽¹²⁾, pour expliquer la non supraconductivité de Fröhlich lorsque l'onde est complètement dépiégée, aboutissant à une conductivité non nulle sous champ fort.

L'anisotropie semble avoir une très grande importance sur l'amplitude de l'anomalie de la résistivité. En effet, avec les hypothèses précédentes, Gorkov et al. obtiennent pour $T < T_c$ une conductivité qui s'écrit :

$$\sigma = \sigma_0 \left\{ 1 - \frac{\pi \Delta^2 \tau}{2T [4(\Delta\tau)^2 + 1]^{1/2}} \right\} < \frac{1}{R} > \quad (4)$$

où σ_0 est la conductivité ohmique, qui serait celle du matériau s'il n'y avait pas eu transition ;

Δ est le gap, Δ varie en fonction de la température en $t^{1/2}$ près de T_c ($t = |T - T_c| / T_c$) ;

τ , temps de relaxation, défini uniquement à partir du mécanisme de diffusion électron-phonon la diffusion par les impuretés, étant ici aussi négligé.

$$- \left\langle \frac{1}{R} \right\rangle = \frac{1}{S} \int d^2 P_{\perp} \frac{1}{R}$$

S est la section de la zone de Brillouin perpendiculaire à l'axe des chaînes, tandis que P_{\perp} est la composante du moment perpendiculaire au chaîne.

$$R = ch^2(\eta/2T)$$

T est la température;

$\eta = \eta(P)$ décrit la déviation de la surface de Fermi par rapport à la condition de "nesting" parfait (surface plane).

L'équation (4) montre que la taille de l'anomalie est très sensible au paramètre de nesting η . Dans le cadre des hypothèses faites, l'expression (4) de la conductivité est exacte, mais la calculer exige une connaissance exacte de la forme de la surface de Fermi, que nous n'avons pas.

Par contre, près de T_c , on peut supposer que $\left\langle \frac{1}{R} \right\rangle$ est constant par rapport au gap qui varie très vite et (9) devient :

- très près de T_c où $\Delta\tau \ll 1$

$$\sigma - \sigma_0 \sim \Delta^2 \sim t$$

et si $\Delta\tau \gg 1$

$$\sigma - \sigma_0 \sim \Delta \sim t^{1/2} \quad (5)$$

Dans $NbSe_3$, les mesures de RMN⁽¹³⁾ ont montré que les 2 ondes qui apparaissent successivement affectent 2 bandes électroniques différentes.

On pourra donc appliquer le même raisonnement indifféremment pour les 2 ondes.

§ 4. VARIATION DU CHAMP CRITIQUE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

On peut résumer le comportement du champ électrique critique qui semble général à tous les composés étudiés, de la manière suivante :

- $T \lesssim T_c$: un net changement de régime apparaît dans la courbe de la résistance différentielle en fonction du champ appliqué définissant le champ critique E_c . Ce champ est assez élevé près de T_c ;
- quand on s'éloigne de T_c (par valeurs inférieures), le champ critique décroît rapidement pour arriver à un minimum quand le gap est totalement développé ;
- puis on observe une remontée très rapide quand la température décroît. Cette augmentation reste actuellement totalement inexplicée. Pour les matériaux récemment synthétisés, nous avons remarqué⁽¹⁴⁾ que cette remontée de $E_c(T)$ pouvait être représentée par une loi exponentielle :

$$E_c(T) = E_0 \exp - \left(\frac{T}{\alpha}\right)$$

avec α de l'ordre de 150 K dans le cas de $(TaSe_4)I$ - cf. fig. 2;

- à très basses températures, des résultats très parcellaires pour TaS_3 tendaient à indiquer que le champ critique chute brutalement.

En résumé, nous pouvons dire que le comportement du champ critique en fonction de la température reste un problème non résolu.

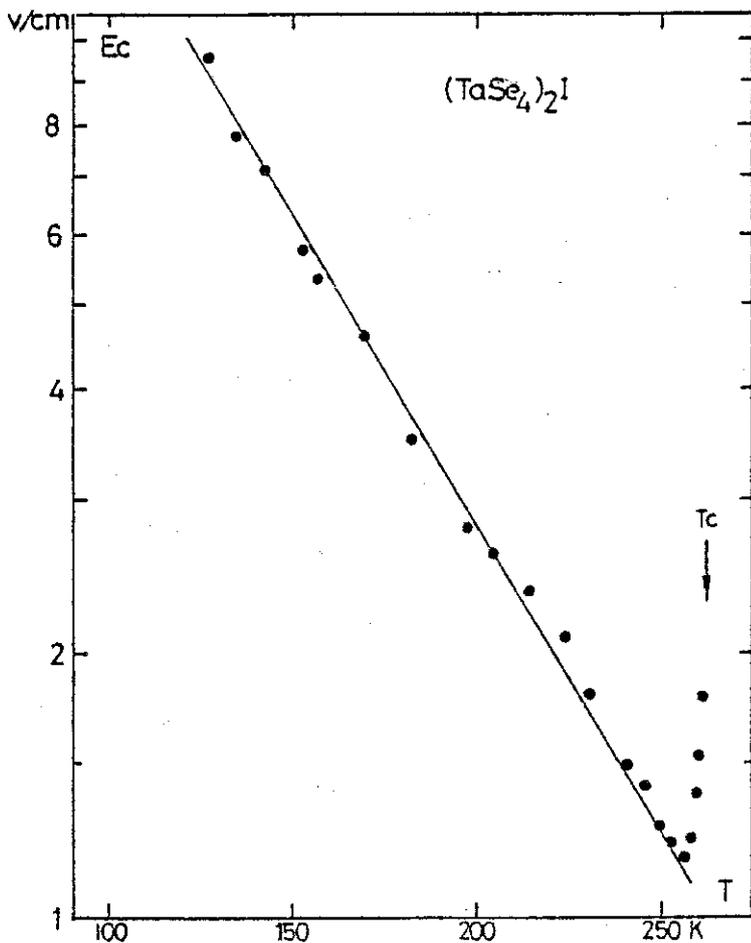


Figure 2 : Variation du champ critique (en coordonnées logarithmiques) en fonction de la température. Aux basses températures, E_c suit approximativement une loi en $\exp -(T - T^* / \alpha)$ avec $\alpha \sim 150$ K.

§ 5. CONDITIONS EXPERIMENTALES

Les expériences sont réalisées dans la zone de températures près de la transition où tous les paramètres varient très rapidement. Il nous faut donc une très bonne stabilité en température. Nous utiliserons donc le cryostat à liquide cryogénique (cf. chapitre 2).

Pour l'étude de TaS_3 ($T_c \sim 215$ K) et pour la transition haute température (145 K) de $NbSe_3$, le liquide utilisé est le fréon et l'oxygène pour celle de $NbSe_3$ basse température (59 K), la précision en températures est de 20 mK dans tous les cas.

Le montage de mesure utilisé est celui décrit au chapitre 2 pour la mesure de $\frac{dV}{dI}$ et ne présente aucune particularité.

DEUXIEME PARTIE : RESULTATS ET DISCUSSION

Nous allons d'abord présenter ceux de TaS₃ orthorhombique où l'effet des fluctuations est très important, puis ceux de NbSe₃, à la transition haute température qui sont tout à fait similaires mais d'amplitude beaucoup plus faible. Enfin nous exposerons les résultats de NbSe₃ à la transition basse température qui sont compliqués par l'apparition d'une onde de densité de charge en présence d'une autre.

1. TaS₃ (orthorhombique) :

La température de transition est définie par le pic de la dérivée logarithmique de la résistivité en fonction de la température. Pour l'échantillon considéré $T_c = 211,9$ K.

A. Comportement critique de la résistivité à $T > T_c$.

La variation de la résistance en fonction de la température peut s'écrire :

$$R = A + BT + CT^2 + \frac{D}{(T - T_c)^\alpha}$$

où $A + BT + CT^2 = R_0$ est la résistance "normale" et $R_f = \frac{D}{(T - T_c)^\alpha}$ celle due aux "fluctuations".

La contribution relative de ces 2 termes est montrée figure 1b : on remarque que la partie due aux fluctuations est très importante même très au-dessus de T_c . A l'ambiante, elle est déjà presque la moitié de la résistance totale mesurée. Ceci est à mettre en relation avec l'observation aux Rayons X de lignes diffuses très intenses.

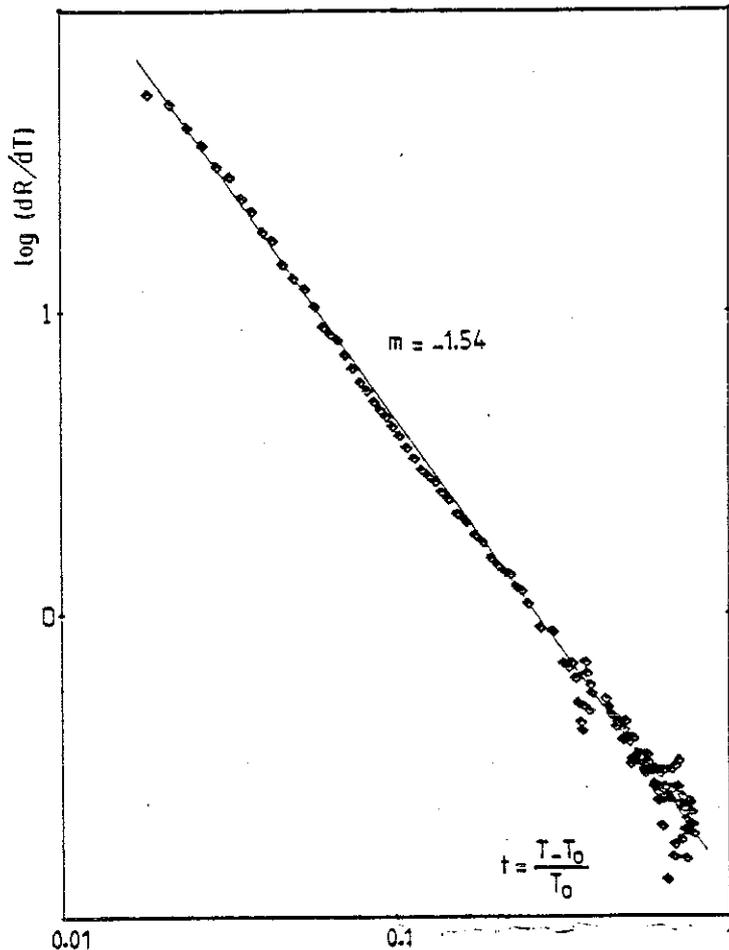


Figure 3 : Exposant critique de $\frac{dR_f}{dT}$, au-dessus de T_0 pour TaS_3 .

Sur la figure 3, nous avons tracé la variation de $\text{Log } \frac{dR_f}{dT}$ en fonction de $\text{Log } t$ ($t = \frac{T - T_c}{T_c}$) qui donne l'exposant critique calculé par Horn et Guidotti pour $d = 1$. Ce résultat suggère que les fluctuations unidimensionnelles dans TaS_3 sont bien développées pour $T > T_0$. Par ailleurs, pour T très proche de T_c , on attend un changement de régime où les fluctuations auraient un caractère tridimensionnel plus prononcé et où la diffusion critique serait décrite par $d = 3$. Ceci ne semble pas observé dans TaS_3 sauf si l'élargissement de la transition due aux inhomogénéités dans l'échantillon était très important, ce qui cependant ne semble pas être le cas ici.

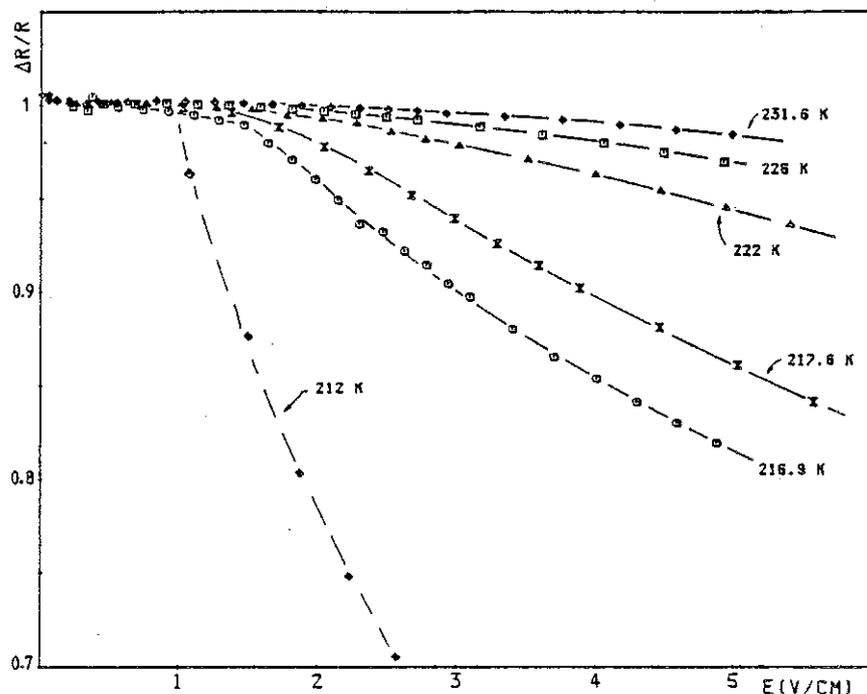


Figure 4a : Variation de la contribution fluctuative à la résistance (normalisée à la résistance en l'absence d'onde de densité de charge) en fonction du champ électrique appliqué à différentes températures. Pour $T = 212$ K, on peut définir un champ critique, alors que T est supérieur à T_0 . Cela est possible car l'ordre tridimensionnel est déjà bien établi.

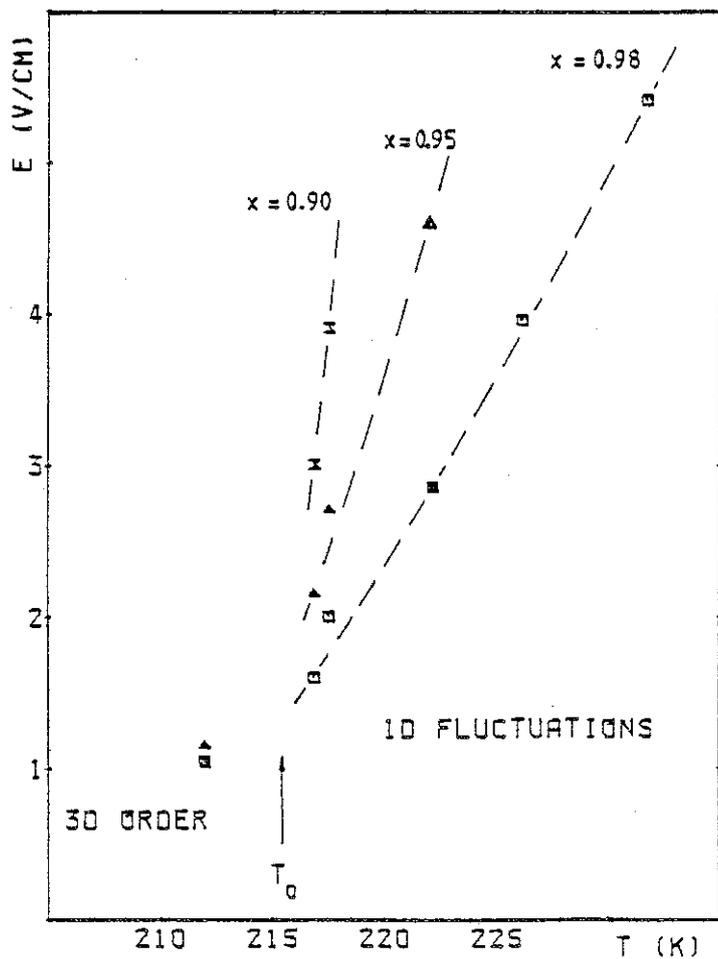


Figure 4b : Dépendance en température des champs électriques nécessaires pour diminuer la résistance fluctuative de x %, où

$$x = \frac{|R(E) - R(E \rightarrow \infty)|}{|R(E = 0) - R(E \rightarrow \infty)|}$$

B. Dépiégeage des fluctuations.

La figure 4a montre la variation de la partie fluctuative de la résistance en fonction du champ électrique pour différentes températures au-dessus de T_0 . Il n'y a pas de champ critique : R_f varie dès qu'un très petit champ est appliqué et la variation est de moins en moins importante quand T croît.

Nous avons aussi reporté la même courbe pour $T = 212$ K. On peut aisément définir un champ critique, alors que T est supérieur à T_0 . Cela est possible car on est très proche de la transition et l'ordre tridimensionnel est déjà bien établi.

Sur la figure 4b, a été porté en fonction de la température le champ électrique pour lequel la résistance varie de x %. Au-dessus de T_0 , les fluctuations de l'onde donnent une distribution de champ électrique non uniforme.

Ces fluctuations bien définies peuvent être dépiégées individuellement par un champ électrique et contribuer au courant, et ce au moins 20 K au-dessus de la transition de Peierls, sans la présence de champ critique bien défini.

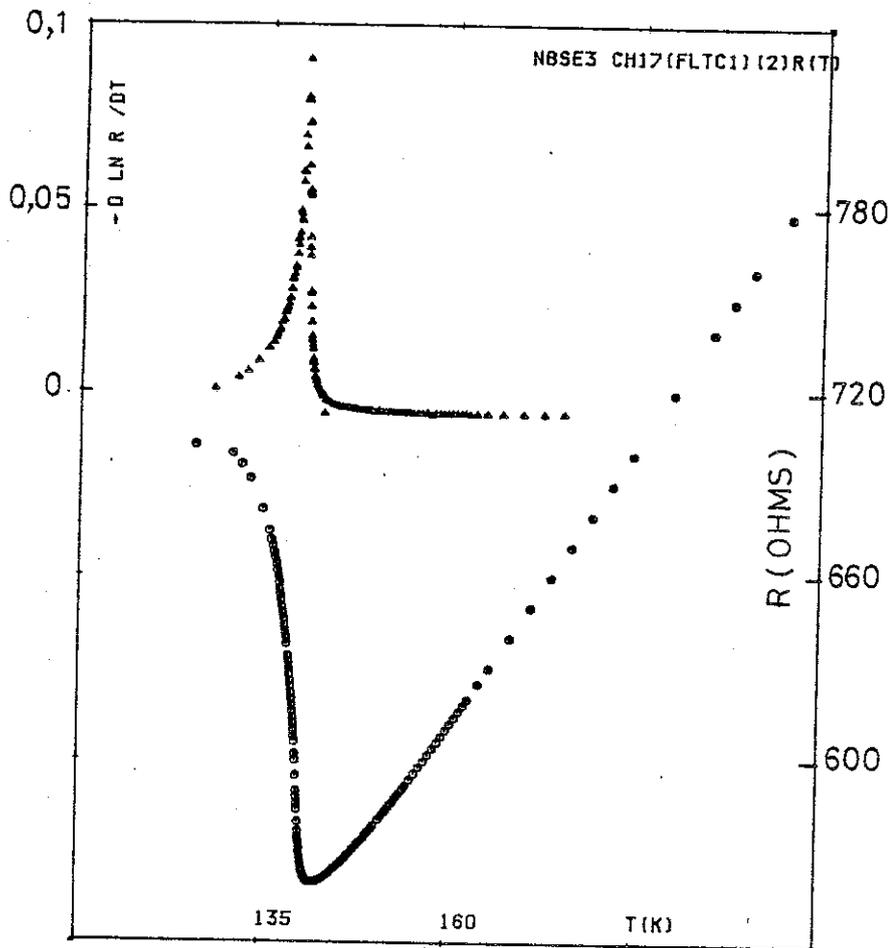
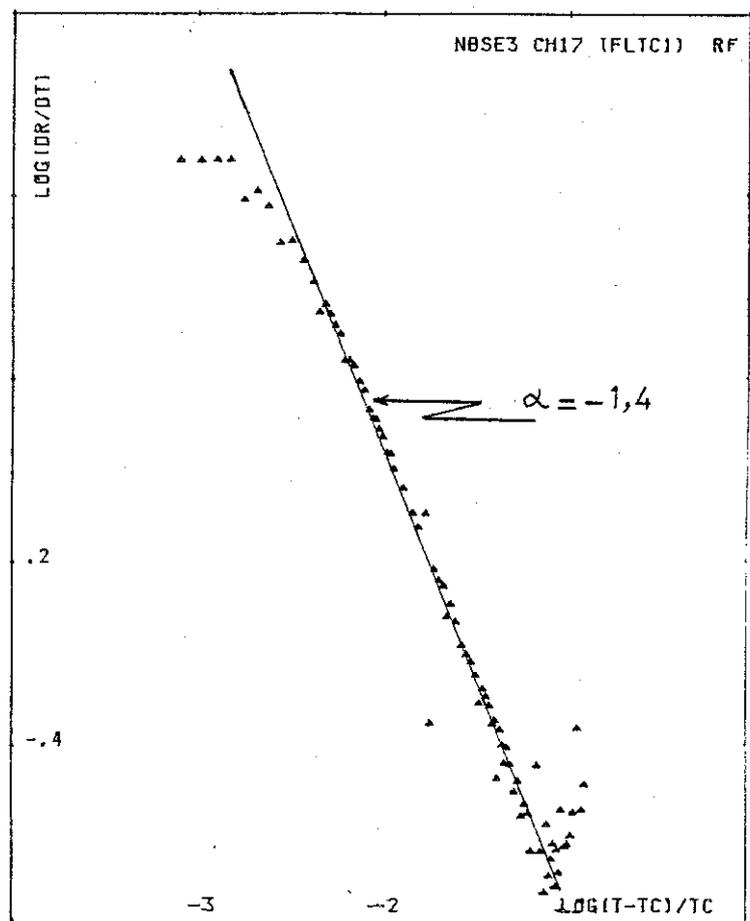


Figure 5 : Variation de la résistivité de NbSe₃ autour de la transition haute température. Le pic de la dérivée logarithmique permet de définir la température de transition. Ici $TC_1 = 140,25$ K.

Figure 6 : Exposant critique de dR_f/dT en fonction de $t = T - TC_1 / TC_1$ pour $T > TC_1$; vers $t \sim 10^{-3}$, la pente décroît, l'ordre tridimensionnel devenant important (cf. eq. 1, 2, 3).



§ 2. NbSe₃, TRANSITION HAUTE TEMPERATURE

Nous allons retrouver les mêmes caractéristiques que celles décrites pour TaS₃ mais visibles sur des gammes de températures beaucoup plus petites. Le pic de la dérivée logarithmique définit $T_{c1} = 140,25$ K (figure 5).

a. $T > T_{c1}$:

. Résistivité :

Comme pour TaSe₃, nous pouvons écrire sa résistance sous la forme :

$$R = A + BT + CT^2 + \frac{D}{(T - T_{c1})^{-\gamma}}$$

$$= R_o + R_f$$

Mais ici R_f est très faible et négligeable dès 160 K. Sur la courbe 6, nous avons reporté $\frac{dR_f}{dT}$ en fonction de $t = \frac{T - T_{c1}}{T_{c1}}$ en coordonnées log-log. L'exposant critique obtenu est

$$\alpha = -1,4$$

Là encore, c'est celui qui correspond à des conditions de diffusion limites à une seule chaîne. Si on ajoute à cela la mise en évidence récente des lignes diffuses, NbSe₃ est en réalité plus unidimensionnel que ne pouvait laisser supposer son caractère semimétallique à basse température, après l'apparition successive de deux ondes de densité de charge.

Pour $|T - T_c| \sim 10^{-3} T_c$ on observe un changement de régime que l'on peut interpréter comme dû aux conditions de diffusion devenant à 3 dimensions très près de $T_c = T_{3D}$.

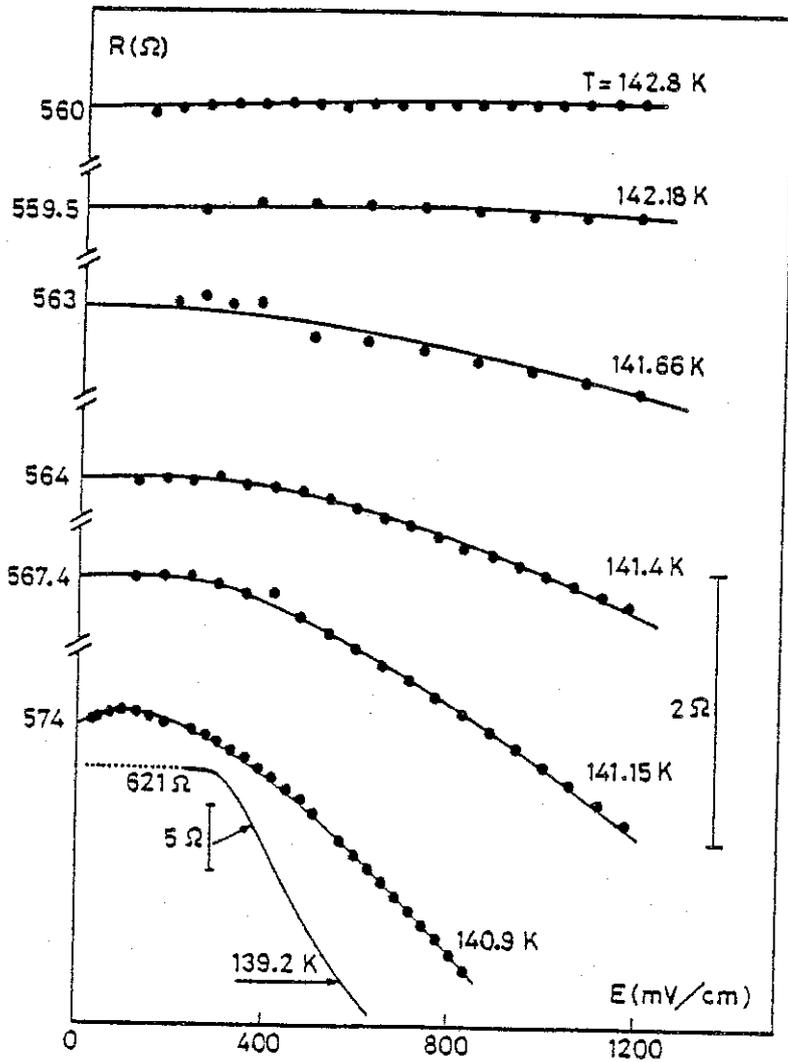
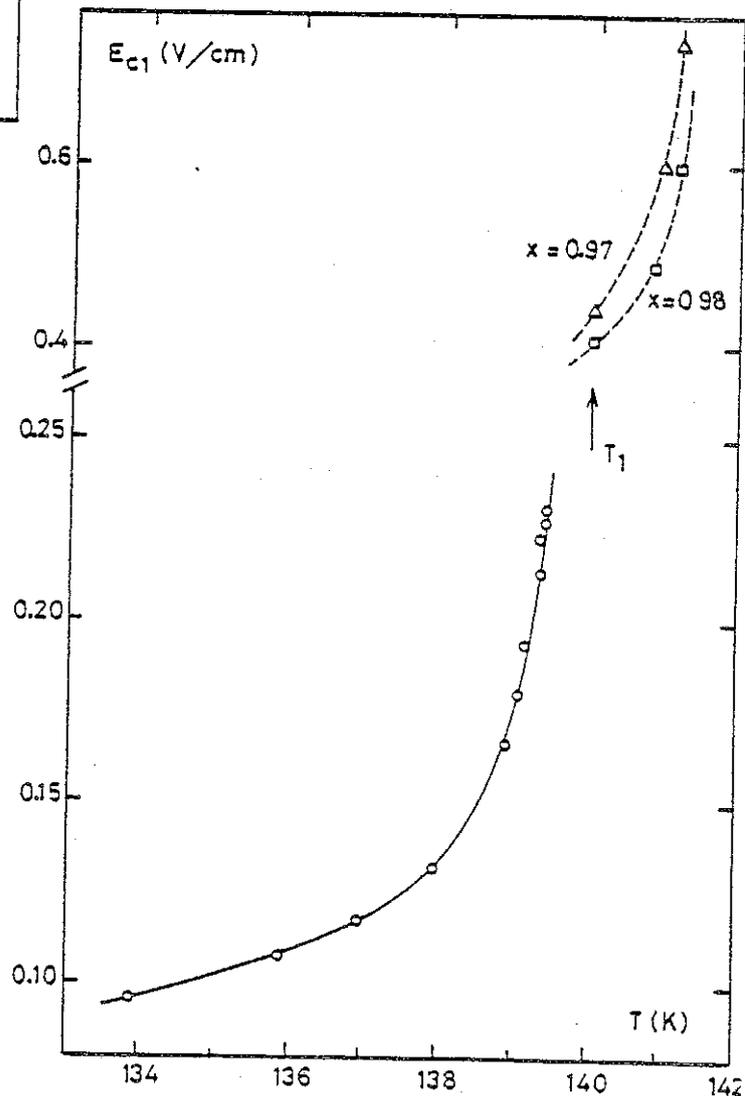


Figure 7b : Variation en fonction de la température du champ électrique critique au-dessus de T_{C1} et du champ nécessaire pour diminuer la résistance fluctuative pour $x = 0,97$ et $x = 0,98$.

Figure 7a : Variation de la résistance de NbSe₃ en fonction du champ électrique pour différentes températures. A $T = 139,2 \text{ K} < T_{C1}$, il est encore possible de définir un champ critique. Le comportement non linéaire est encore visible jusqu'à 2 K au-dessus de $T_{C1} = 140,25 \text{ K}$.



. Dépiégeage des fluctuations :

La figure 7 montre la variation de la résistance en fonction du champ à différentes températures au-dessus de T_{c1} ; là encore il n'est plus possible de définir un champ critique. Le comportement non linéaire est observable sur une zone très restreinte de la température : 2 K seulement.

b. $T < T_c$:

. Etude de la conductivité :

Nous avons tracé dans la figure 8 la variation de $\text{Log } \sigma_1$ en fonction de $\text{Log } |T - T_{c1}| / T_{c1}$ avec

$$\sigma_1 = \sigma - \sigma_0$$

σ est la conductivité mesurée, et

σ_0 est la conductivité calculée s'il n'y avait pas eu de transition et déduite de la résistivité à $T > 160$ K.

La variation du paramètre d'ordre tracé par Fleming et al. (16) montre qu'il est difficile de rendre compte par un exposant critique du comportement de Δ à toute température mais près de T_c : $\Delta \sim t^\eta$ avec $\eta \lesssim 0,5$.

L'exposant déduit de la figure 8 est proche de celui du gap comme le prévoyait le modèle de Gorkov.

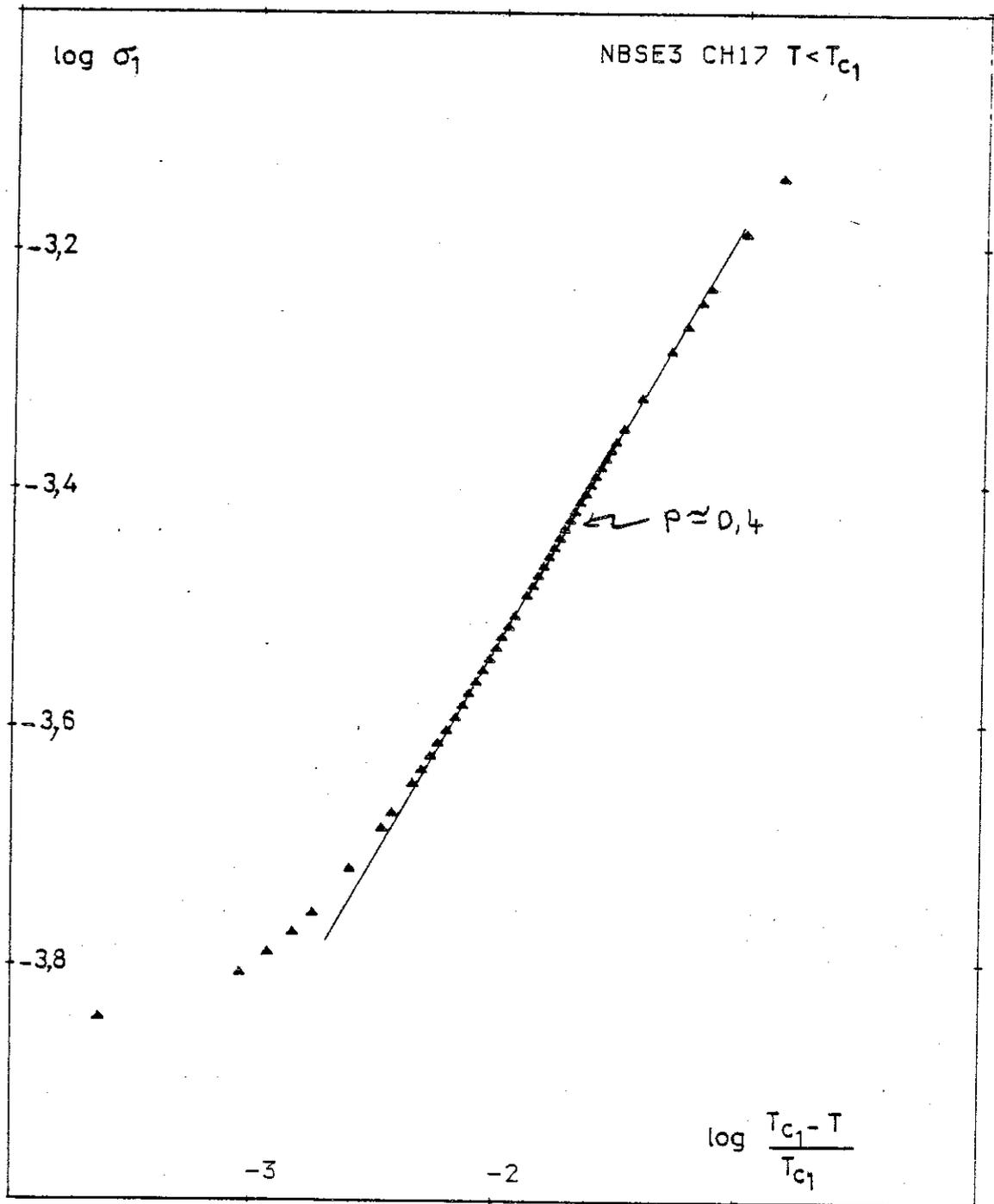


Figure 8 : Exposant critique de $\sigma_1 = \sigma_0 - \sigma_{\text{mes}}$ où σ_{mes} est la conductivité mesurée, et σ_0 , la conductivité s'il n'y avait pas eu transition.

. Variation du champ critique :

La figure 7b montre la variation de E_c en fonction de la température.

Il est parfaitement défini jusqu'à environ $T_1 = 139,8$ K (c'est-à-dire 0,5 K en dessous de la transition). Au-dessous de cette température, il augmente avec T très vite et on peut déduire (cf. fig. 9) une loi de puissance en t :

$$E_c \sim t^\alpha \quad \text{avec } \alpha = -0,4 \text{ très proche de } \Delta^{-1}.$$

Il est à noter que plus l'on s'approche de T_c plus les valeurs de E_c sont difficilement reproductibles, cela pour plusieurs raisons :

- comme nous l'avons vu le champ varie très vite en fonction de la température qui est définie à $\Delta T = 20$ mK près ce qui correspond à une variation de quelques mV en champ, près de T_c ;
- il existe une hystérésis : le champ critique trouvé en température croissante diffère (~ 5 % pour 139,5 K) de celui mesuré quand la température décroît ;
- les mesures sont faites dans une zone d'instabilité de l'onde et il paraît tout à fait naturel que son mécanisme de dépiégeage le soit aussi.

Ces réserves étant faites, on peut relier le comportement en Δ^{-1} de $E_c(T)$ aux hypothèses de Lee et Rice⁽¹⁷⁾. En effet, ceux-ci ont discuté le modèle à 2 fluides indépendants, l'un étant celui constitué par les électrons qui restent normaux après la transition, l'autre celui constitué par les électrons condensés dans l'onde, soit $\rho_s(T)$. Cette fraction d'électron, $\rho_s(T)$ est réduite par les excitations au-dessus du gap de Peierls $2\Delta(T)$. Normalement⁽¹²⁾, les variations de la fraction superfluide varie comme Δ^2 ou $(T - T_c)/T_c$ près de T_c . Cela est dû au fait que l'on prend pour moment $m v_g$ des quasi-particules $\hbar \vec{k}$ plutôt que

$\frac{m}{\hbar} dE_q/dk$ avec $E_q = (\epsilon^2 + \Delta^2)^{1/2}$, énergie des quasi-particules. Lee Rice (17) aussi bien que Borjäck et Overhauser (18) ont montré que l'on doit utiliser la 2ème journée et on obtient une variation de ρ_s en Δ .

Cela revient à considérer que les 2 fluides interagissent et que l'onde dans son mouvement entraîne tout ou partie des électrons restés normaux.

Comme l'ont noté Lee et al. (19), près de T_{c1} , la valeur locale de la phase du paramètre d'ordre est piégée aux sites d'impureté. L'énergie élastique, f , nécessaire pour faire glisser la phase est probablement une fonction compliquée de Δ qui peut varier d'une fonction de Δ une fonction indépendante de Δ . Le champ critique est relié à f par :

$$f = \rho_s E_c$$

en tenant compte de la dépendance de ρ_s en Δ , on en déduit que

$$E_c \sim \Delta^{-\eta}$$

avec η compris entre 0 et 1.

Les résultats expérimentaux montrent que $\eta \sim 1$ ce qui tendrait à prouver que la force élastique dépend très peu du gap.

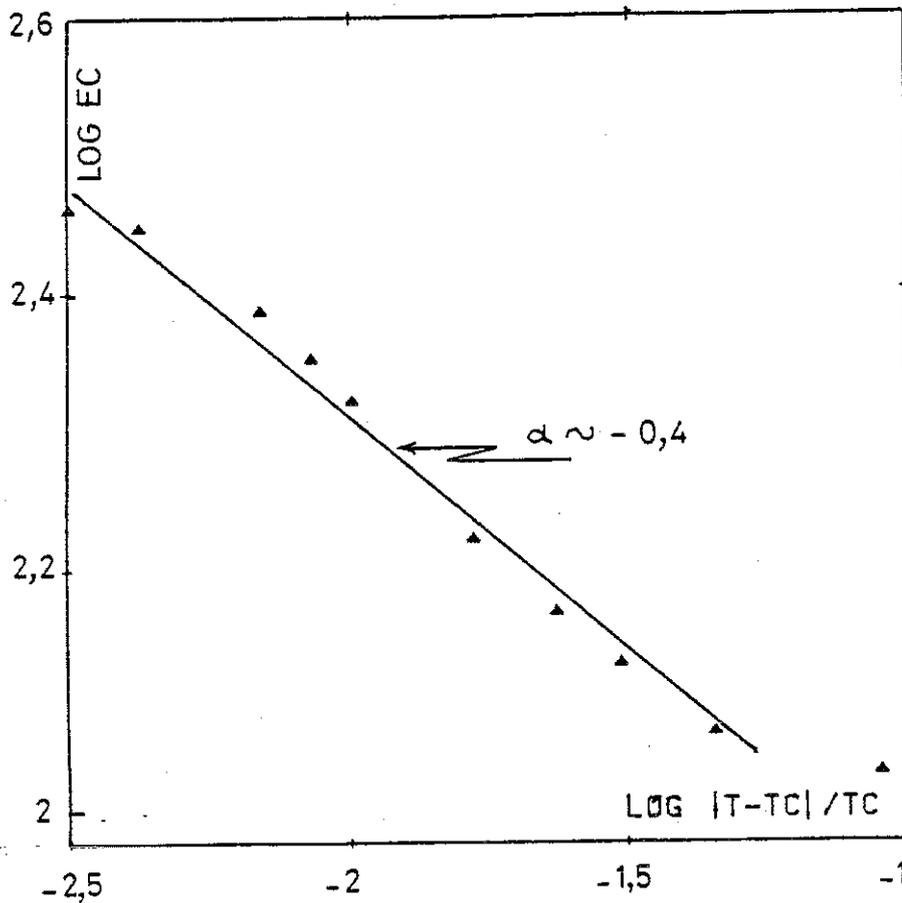


Figure 9 : Exposant critique de E_{C1} en fonction de $t = (T_{C1} - T) / T_{C1}$ au-dessous de la transition pour l'onde haute température de $NbSe_3$ (CH 17).

Dire que la courbe représentant Log de E_c en fonction de Log de $(T - T_{C1}) / T_{C1}$ est une droite n'est pas tout à fait exact. Car un examen plus soigneux montre que très près de T_{C1} le champ critique ne diverge pas, il tend vers une limite de l'ordre de 300 mV/cm (pour l'échantillon considéré), c'est-à-dire environ 4 fois le champ critique minimum. De plus, les résultats montrent sans ambiguïté qu'il disparaît avant T_{C1} (à 138,9 K), c'est-à-dire 0,5 K avant la transition. Dans l'autre limite, pour des températures où le champ critique est minimum, commence à se faire sentir le mécanisme qui est responsable de la remontée de E_c à basse température.

En clair, on peut écrire $E_c(T)$ comme la somme de deux contributions :

$$E_c(T) = E_{c1}(T) + E_{c2}(T)$$

$E_{c1}(T)$ est dû à l'ouverture du gap et à l'augmentation du nombre d'électrons condensés $\rho_s(T)$ et qui décroît quand T diminue et $E_{c2}(T)$ qui décrit la remontée à basse température.

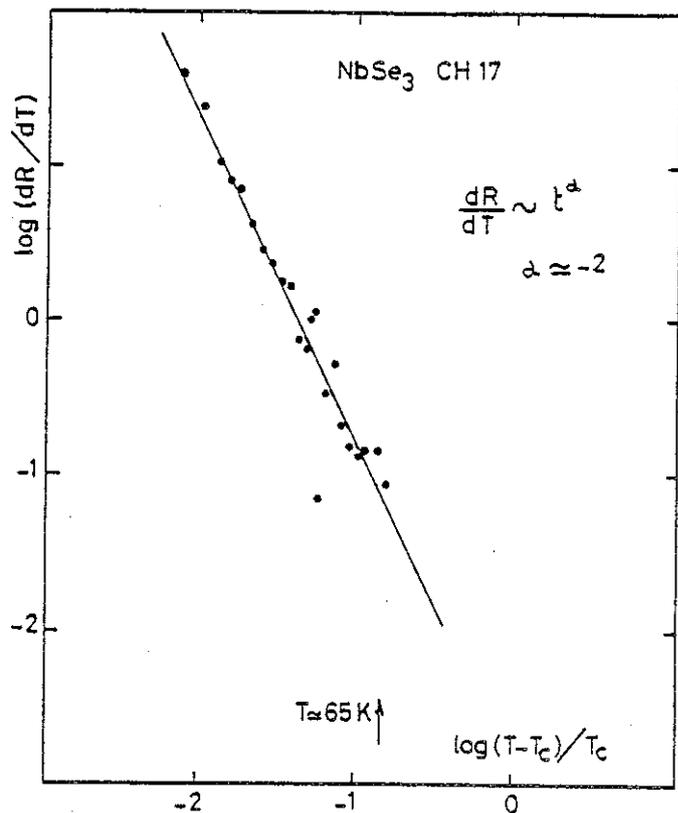


Figure 10 ; Exposant critique de la contribution fluctuative de la résistance pour l'onde basse température dans NbSe₃.

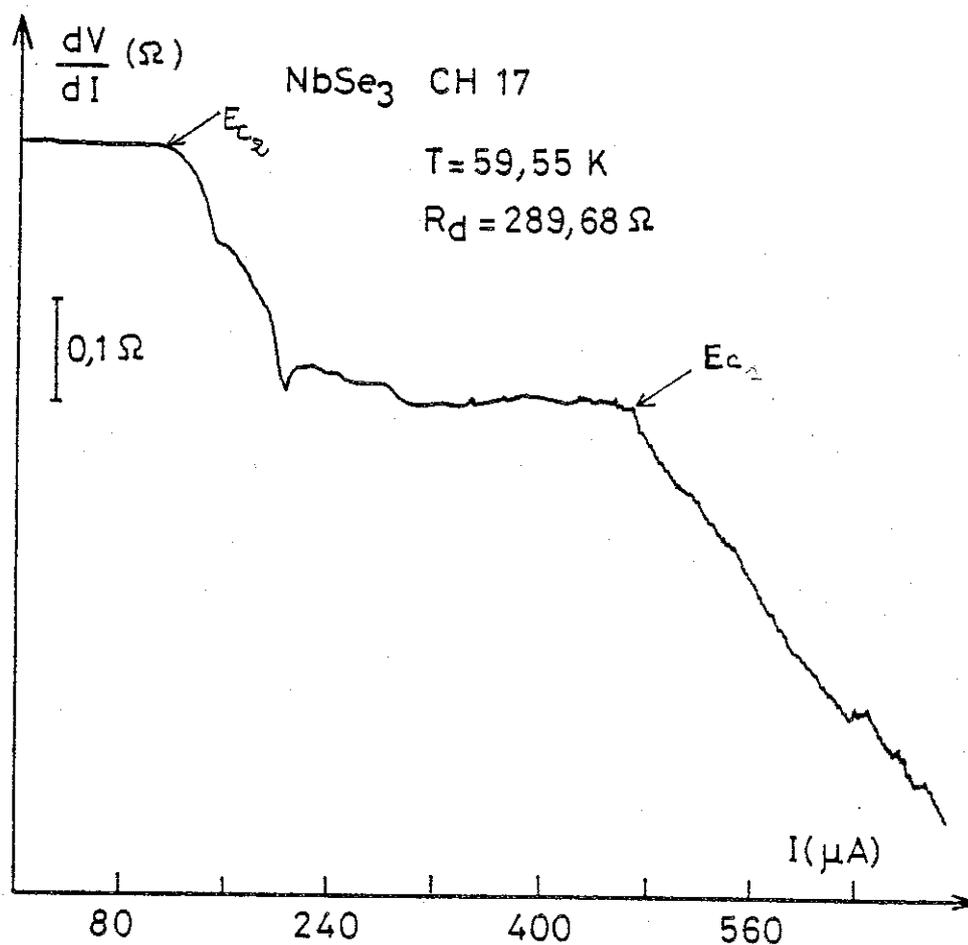


Figure 11 : Mise en évidence de la coexistence des deux champs critiques à l'apparition de l'onde basse température ; E_{c1} correspond au dépiégeage de l'onde haute température et E_{c2} à celui de l'onde basse température.

§ 3. NbSe₃, TRANSITION BASSE TEMPERATURE

Le pic de la dérivée logarithmique donne $T_{c2} = 57,90$ K.

A. Comportement de la résistivité.

Les fluctuations résistives ne peuvent être mises en évidence que dans une zone très restreinte de 5 à 6 K au-dessus de la transition.

L'exposant critique déduit de la courbe de la figure 10 est contre toutes prévisions : - 2.

Comme nous allons le voir, tous les résultats concernant cette onde sont fortement influencés par l'existence de l'onde qui est développée à plus haute température.

B. Le champ critique.

Contrairement à TaS₃ et à la première onde de NbSe₃ où il fallait descendre en dessous de T_c pour pouvoir définir un champ critique, celui de l'onde basse température dans NbSe₃ apparaît avant la température de transition. Dès 61,5 K, il est possible de voir les deux champs critiques associés au dépiégeage de chacune des deux ondes comme le montre la figure 11, et dont on peut suivre l'évolution quand T décroît.

La figure 12 montre la variation des deux champs critiques. L'observation de ces courbes incite plusieurs remarques :

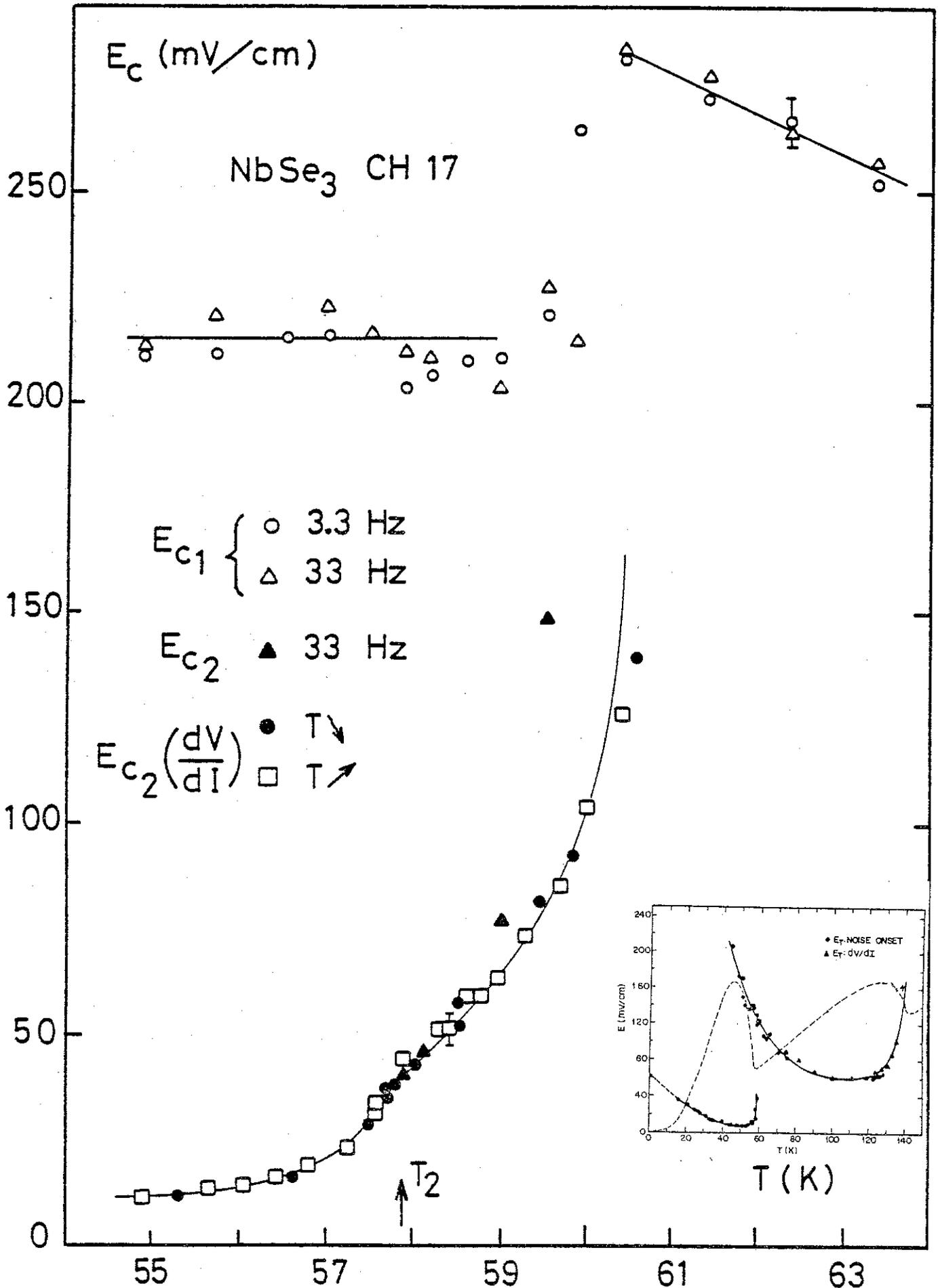


Figure 12 : Variation des champs critiques de chacune des deux ondes de NbSe₃, près de la température de la deuxième transition (E_{C1} est celui de l'onde haute température, E_{C2} celui de l'onde basse température), En bas à droite cette variation selon (20).

. Nous avons reporté à droite les résultats publiés par Fleming ⁽²⁰⁾. Ses résultats sont différents en particulier en ce qui concerne le champ critique de la haute température près de T_{c2} . En effet, il a déterminé les champs critiques à partir des mesures de bruit large bande (à 75 kHz). Or nous avons remarqué que les champs critiques définis à partir des courbes de $\frac{dV}{dI}$ et celles de bruit large bande étaient identiques près des maximums de résistivité mais lorsque la température décroît les champs critiques ne sont plus les mêmes sauf si les mesures de bruit sont faites à très basse fréquence (quelques Hz) alors que Fleming a travaillé à 75 kHz.

. A l'apparition du champ critique de l'onde basse température, on observe une discontinuité dans la variation de celui de l'onde haute température. E_{c1} diminue donc brusquement pour se fixer à environ 200 mV/cm (un peu plus de 2 fois sa valeur minimum, aux alentours de 100 K), et devient indépendant de T dans la limite étudiée.

. Le champ critique de l'onde basse température est mis en évidence au moins 2 K au-dessus de T_{c2} , alors que le gap est pratiquement encore inexistant. Il semble augmenter jusqu'à la valeur de E_{c1} dans cette zone de température.

Il décroît très rapidement quand T décroît et $T = T_{c2}$ on remarque une anomalie.

Nous suggérons qu'au-dessus de T_{c2} dans une zone de quelques degrés apparaissent les fluctuations tridimensionnelles de l'onde de densité de charge basse température. Les fluctuations, puisque 3d, ont un champ critique et elles se couplent à l'onde haute température provoquant la diminution de E_{c1} .

A T_{c2} et au-dessous, l'ordre est complètement tridimensionnel et le couplage des deux ondes fixes E_{c1} a une valeur indépendante de la température.

Au-dessous de T_{c2} , il est possible d'écrire E_{c2} sous la forme d'une loi de puissance de $t = \frac{T_{c2} - T}{T}$ avec pour exposant $\alpha = -0,45$ (cf. fig.13). A partir de T_{c2} , le comportement de E_{c2} est analogue à celui observé pour le champ critique de l'onde haute température précédemment étudié. Nous généraliserons donc les conclusions faites pour E_{c1} à E_{c2} .

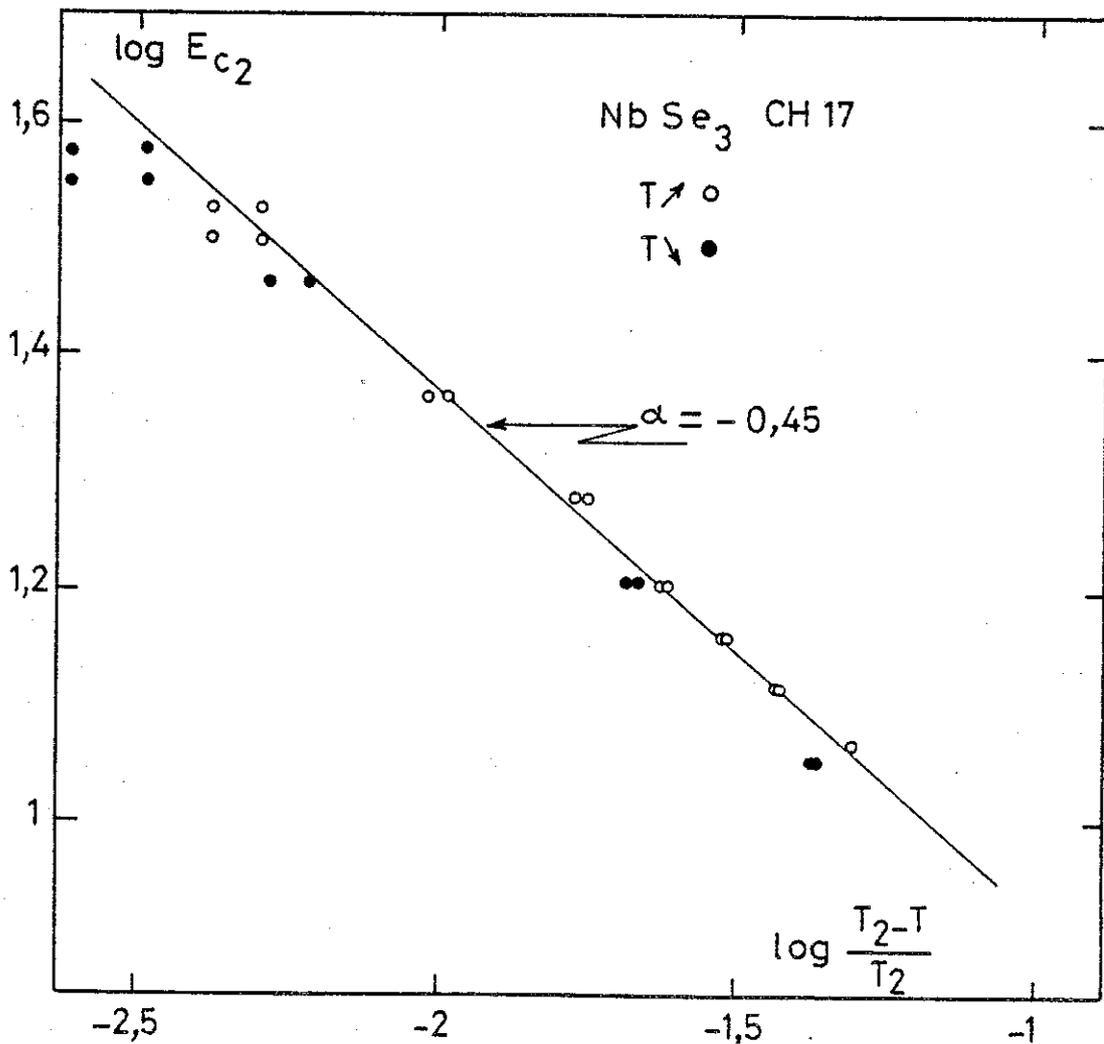


Figure 13 : Exposant critique du champ critique associé à l'onde basse température au-dessous de $T_2 = 57,9$ K.

§ 4. CONCLUSION

L'influence des fluctuations a été mise en évidence sur le comportement de la résistivité et du champ critique.

Elles sont beaucoup plus importantes dans TaS_3 que dans $NbSe_3$.

Ces fluctuations sont résistives et unidimensionnelles dans TaS_3 et $NbSe_3$ pour la transition haute température. Les caractéristiques $V(I)$ ne possèdent pas de champ seuil et présentent un comportement non linéaire quelque soit le courant appliqué.

Lorsque T est très près de T_c , ou au-dessus de T_{c2} pour l'onde basse température dans $NbSe_3$, l'ordre tridimensionnel est déjà bien établi, alors il devient possible de définir un champ critique.

Au-dessous de la température de transition, on peut écrire ce champ seuil comme la somme de deux contributions. La première, prépondérante près de T_c , décroît approximativement comme l'inverse du gap Δ , quand T décroît.

La deuxième augmente quand la température diminue et domine à basse température.

Par ailleurs, nous avons montré qu'il existe une influence mutuelle sur les deux ondes de $NbSe_3$ près de la transition basse température qui se traduit par l'existence d'un champ critique E_{c2} associé à l'onde basse température au moins 2 K avant la transition et d'autre part un blocage à valeur fixe par rapport à la température du champ critique de l'onde haute température à l'apparition de E_{c2} .

BIBLIOGRAPHIE

1. J. RICHARD, H. SALVA, M.C. SAINT-LAGER, P. MONCEAU,
à paraître dans Journal de Physique.
2. J.P. POUGET, R. MORET, A. MEERSCHAUT, L. GUEMAS et J. ROUXEL,
in proceedings of Conference Les Arcs, 1982.
3. SAMBONGI T., TSUTSUMI K., SCHIOZAKI Y., YAMAMOTO A. , YAMAYA K.
et ABE Y.,
Solid State Comm. 22, 729 (1979).
4. E.M. CONWELL et N.C. BANEK,
Phys. Rev. B24, 4883 (1981).
5. C.S. JACOBSEN, Kell MORTENSEN, J.R. ANDERSEN et K. BECHGAARD,
Phys. Rev. B 18, 905 (1978).
6. P.M. HORN et GUIDOTTI,
Phys. Rev. B16, 491 (1977).
7. N.P. ONQ, P. MONCEAU,
Phys. Rev. B16, 3443 (1977).
8. T. TACKOSHIMA, P. IDO, K. TSUTSUMI, T. SAMBONQI, S. HONMA,
K. YAMOYA et Y. ABE,
Solid State Comm. 35, 911 (1980).
9. P. MONCEAU,
Solid State Comm. 24, 331 (1977).
10. R.M. FLEMING et R.V. COLEMANN,
Bull. Am. Phys. Soc. 22, 281 (1977).
11. L.P. GOR'KOV et E.N. DOLGOV,
JETP, 42, 101 (1981).
12. D. ALLENDER, J.W. BRAY, J. BARDEEN,
Phys. Rev. B9, 119 (1974).
13. F. DEVREUX,
J. Phys. 43, 1489 (1982).
14. Z.Z. WANG, M.C. SAINT-LAGER, P. MONCEAU, M. RERNARD, P. GRESSIER,
A. MEERSHAUT, L. GUEMAS, J. ROUXEL,
Solid State Comm. 46, 325 (1983).
15. Voir par exemple A.W. HIGGS et J.C. GILLS (non publié).
16. R.M. FLEMING, D.E. MONTON et D.B. MC WHAN,
Phys. Rev. B18, 5560 (1978).

17. T.M. RICE, P.A. LEE et M.C. CROSS,
Phys. Rev. B20, 1345 (1979).
18. M.L.BORIACK et A.W. OVERHAUSER,
Phys. Rev. B15, 2847 (1977) ; B17, 2395 (1978).
19. P.A. LEE et T.M. RICE,
Phys. Rev. B19, 3970 (1979).
20. R.M. FLEMING,
Phys. Rev. B22, 5606 (1980).

CHAPITRE V

INFLUENCE DE LA FREQUENCE SUR LA CONDUCTIVITE ELECTRIQUE
DE NbSe_3

R E S U M E

Nous avons mesuré la réponse continue sous champ électrique alternatif pur et étudié la variation du champ critique en fonction de la fréquence à 3 températures différentes (37 K, 45 K, 57 K).

Le modèle de l'oscillateur harmonique suramorti rend compte d'une manière satisfaisante des résultats obtenus comme cela est le cas pour la conductivité alternative pour des champs de faible amplitude. Mais ce modèle est insatisfaisant dès que l'on fait intervenir un champ continu.

Les résultats obtenus permettent, en utilisant la loi d'échelle établie par Bardeen de calculer une longueur de cohérence de quelques dizaines de microns.

P L A N

§ 1. INTRODUCTION

§ 2. EXISTENCE D'UN MODE COLLECTIF DE CONDUCTION

§ 3. INFLUENCE DU CHAMP ELECTRIQUE ET DE LA FREQUENCE SUR LA CONDUCTIVITE

A. Conductivité en fonction d'un champ continu, $\sigma(E)$;

Conductivité en fonction d'un champ alternatif de faible amplitude, $\sigma(\omega)$

. modèle classique

. modèle quantique

B. Couplage "ac-dc"

. Le champ continu E est inférieur au champ critique E_c

. Le champ continu E est supérieur au champ critique E_c

C. Conductivité en présence d'un champ alternatif pur, de grande amplitude

§ 4. CONDITIONS EXPERIMENTALES

§ 5. RESULTATS

§ 6. DISCUSSION

§ 7. CONCLUSION

§ 1. INTRODUCTION

De nombreux phénomènes de transport électrique sont observés dans les matériaux étudiés, qui sont associés au mouvement d'une onde de densité de charge qui serait piégée à faible champ électrique et mobile au-delà d'un champ critique.

Résumons ces propriétés :

- une conduction non linéaire au-delà d'un champ critique $E_c^{(1,2)}$:

$$E < E_c \quad \sigma(E) = \sigma_0$$

$$E > E_c \quad \sigma(E) = \sigma_0 + \sigma_e(E)$$

σ_0 est la conductivité ohmique,

$\sigma_e(E)$ est l'extraconductivité dans l'état non linéaire;

- la réponse à un champ radiofréquence est fortement dépendante de la fréquence⁽³⁾ ;
- la génération d'un bruit avec 2 composantes : une large bande, l'autre périodique^(3,4) ;
- l'introduction des impuretés augmente le piégeage (E_c)⁽⁵⁾.

Nous nous intéresserons dans ce chapitre aux deux premières propriétés, qui concernent la réponse continue de l'onde de densité de charge à une excitation.

Les champs et énergies mis en jeu sont très inférieurs au gap de Peierls ($\Delta \gtrsim 780 \text{ K} \equiv 10^{12} \text{ Hz}$), ne l'affectent donc pas et peuvent donc être traités comme des perturbations.

Les énergies associées à la dépendance en champ et en fréquence sont plusieurs ordres de grandeur plus petites que l'énergie thermique kT . En effet, les champs critiques correspondent à une température de l'ordre de 0,1 K. Cela, ajouté à l'observation du bruit périodique

suggère fortement un transport de courant par l'intermédiaire d'un mode collectif.

C'est pourquoi il nous semble utile de décrire à nouveau l'origine d'un tel mode.

§ 2. EXISTENCE D'UN MODE COLLECTIF DE CONDUCTION

La supraconductivité de Fröhlich ⁽⁶⁾ est due à la dégénérescence de l'état fondamental de l'onde de densité de charge, c'est un mode uniforme de moment $q = 0$.

Les modes d'excitations à $q \neq 0$ sont de deux types :

- les amplitudons : ce sont des modulations périodiques de l'amplitude de l'onde, le nombre d'électrons condensés n'est pas conservé localement. Leurs lois de dispersion possèdent un gap à toute température. Nous ne tiendrons pas compte de ce type d'excitations car elles mettent en jeu des énergies beaucoup trop grandes pour être concernées par les perturbations que nous considérons ;
- les phasons, quant à eux, sont des modulations périodiques de la phase de l'onde, représentées par :

$$\rho = \rho_0 (1 + \alpha \cos(2k_F x + \Phi)) \quad (\text{éq. 1, chap. I})$$

Les phasons sont obtenus par le remplacement de Φ en $\Phi(x, t)$ où

$$\phi(x, t) = \phi_q^0 \sin(qx - \omega_q t)$$

et leur loi de dispersion s'écrit pour des faibles q :

$$\omega_q \approx q^2$$

Φ représente la position de l'ODC par rapport au laboratoire.

Le mode de phason est donc un mode de glissement de l'onde et jouera un rôle important dans la conductivité électrique.

Lorsque q tend vers 0, $\omega_q \rightarrow 0$. C'est la supraconductivité de Fröhlich. Ce comportement est une conséquence de l'invariance par translation. Si cette symétrie est brisée alors un gap apparaîtra dans la loi de dispersion des phasons.

Le piégeage en imposant à la phase des positions énergétiquement favorables, lève cette dégénérescence, modifie les modes normaux de vibration et leur relation de dispersion en introduisant un gap.

L'onde de densité de chaque est piégée, et les électrons condensés ne participent pas à la conduction. Une oscillation de la phase produit un dipôle entre l'onde et les atomes du réseau ; ce mode est donc un mode optiquement actif.

Nous distinguons généralement 2 types de piégeage, par commensurabilité et par impureté. Le piégeage par commensurabilité se produit lorsque le vecteur d'onde de la distorsion du réseau peut s'écrire

$$2k_F = \frac{2\pi}{Q} \frac{P}{m}$$

où a est le pas du réseau,
 p et m sont des entiers.

Il est prépondérant si m et p sont petits ($\leq 4,5$).

Les échantillons étudiés ont tous des vecteurs d'onde tels que ce type de piégeage est exclu (cf. chapitre I). On vérifie expérimentalement que ce sont bien les impuretés qui sont les principales causes du piégeage ⁽⁵⁾.

Soit ω_T le gap introduit par les impuretés dans le mode des phasons.

Pour ω_q et q qui tendent vers zéro, une résolution classique permet de calculer la constante diélectrique ⁽⁷⁾ :

$$\epsilon(0, \omega) = 1 + \frac{4\pi n e^2}{6m\Delta^2} + \frac{4\pi n e^2}{M} \frac{1}{\omega_T^2 - \omega^2}$$

ou bien

$$\epsilon(0, \omega) = 1 + \epsilon_e + \epsilon_{\text{ODC}}$$

où

$$\epsilon_e = \frac{4\pi n e^2}{m} \frac{1}{6\Delta^2}$$

est la contribution individuelle des électrons excités au-dessus du gap de Peierls Δ , avec m masse des particules

et où

$$\epsilon_{\text{ODC}} = \frac{4\pi n_e^2}{M} \frac{1}{\omega_T^2 - \omega^2}$$

est la réponse du condensat d'électrons, M est la masse associée ou masse de Fröhlich.

n est le nombre total d'électrons affectés par le gap de Peierls.

C'est l'expression standard pour un mode optique.

En utilisant la relation :

$$\epsilon - 1 = 4\pi i \sigma(\omega) / \omega$$

et en introduisant une durée de vie finie pour les excitations ⁽⁸⁾ ; la conductivité s'écrit :

$$\sigma(\omega) = -i\omega \frac{ne^2}{m} \left[\frac{2}{3} \frac{1}{\Delta^2} + \frac{1}{(\omega_T^2 - \omega^2) - i\omega\Gamma} \frac{m}{M} \right]$$

La partie réelle de $\sigma(\omega)$ est représentée par la figure 1.

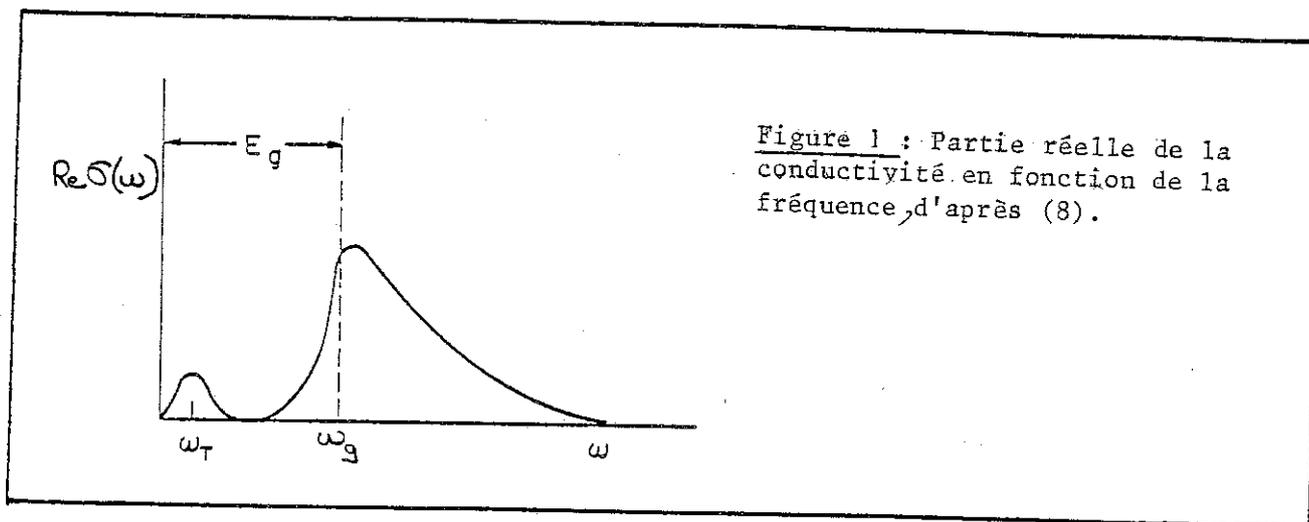


Figure 1 : Partie réelle de la conductivité en fonction de la fréquence, d'après (8).

Nous remarquons que les modes à une particule influencent surtout la conductivité à très hautes fréquences auxquels nous sommes loin d'accéder avec nos méthodes expérimentales. Au-delà de ω_g ($\Delta = 2\hbar\omega_g$), nous avons un comportement du type électrons libres.

Dans le domaine de fréquence qui nous intéresse, on pourra écrire :

$$\sigma(\omega) = \frac{ne^2}{M} \frac{-i\omega}{(\omega_T^2 - \omega^2) - i\omega\Gamma} \quad (1)$$

C'est l'expression qui découle de l'hypothèse de l'oscillateur harmonique (cf. chapitre, § 5).

§ 3. INFLUENCE DU CHAMP ELECTRIQUE ET DE LA FREQUENCE SUR LA CONDUCTIVITE

Différents modèles ont été proposés pour rendre compte des propriétés non linéaires. La plupart suppose donc que seules les fluctuations de phases sont importantes et que l'onde de densité de charge est rigide et répond comme une seule particule à une excitation extérieure.

Deux d'entre eux ont été présentés au cours du chapitre d'introduction (§ 3 et 4). Nous allons maintenant les discuter selon des points de vue légèrement différents.

A. Conductivité en fonction d'un champ continu, $\sigma(E)$; conductivité en fonction d'un champ alternatif de faible amplitude, $\sigma(\omega)$.

. Modèle classique :

L'ODC est assimilée à un oscillateur suramorti. Pour tenir compte de la dépendance de la conductivité en champ continu, on suppose que lorsque l'ODC se déplace d'une période λ , où λ est la période de l'onde, la même configuration d'énergie se reproduit ; aussi le mouvement de l'onde est représenté par celui d'une particule dans un potentiel périodique, incliné par le champ électrique.

L'équation du mouvement s'écrit⁽⁹⁾ :

$$\frac{dx^2}{dt^2} + \frac{1}{\tau} \frac{dx}{dt} + \frac{\omega_o^2}{Q} \sin Qx = \frac{eE}{M} \quad (2)$$

$$Q = 2\pi/\lambda = 2 k_F$$

Les résultats du chapitre 3 tendraient à prouver qu'en réalité :

$$Q = 4\pi/\lambda$$

Cette équation conduit à une discontinuité pour un champ critique $E_c = M\omega_o^2/eQ$ au-delà duquel la conductivité est fortement non linéaire.

La figure 2 donne une représentation du potentiel pour des champs $E < E_c$ et $E > E_c$.

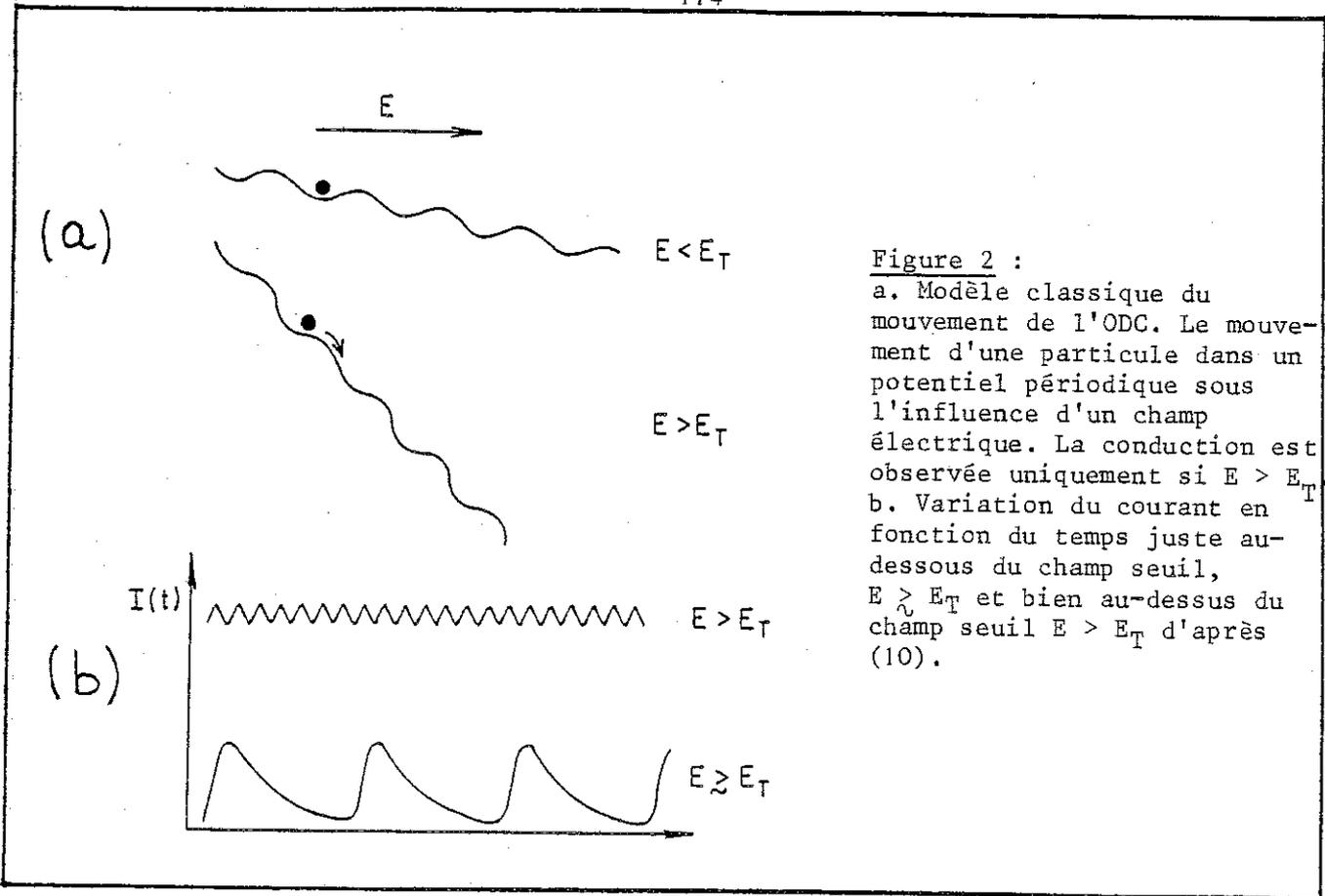


Figure 2 :
 a. Modèle classique du mouvement de l'ODC. Le mouvement d'une particule dans un potentiel périodique sous l'influence d'un champ électrique. La conduction est observée uniquement si $E > E_T$
 b. Variation du courant en fonction du temps juste au-dessous du champ seuil, $E \gtrsim E_T$ et bien au-dessus du champ seuil $E > E_T$ d'après (10).

Dans ce modèle, la conductivité s'écrit :

$$E < E_c \quad \sigma(E) = \sigma_o = \frac{ne^2\tau}{m} \quad (\text{conductivité ohmique})$$

et

$$E > E_c \quad \sigma(E) = \sigma_o \left(1 + \left(\frac{E_c}{E}\right)^2\right)^{1/2}$$

Cette relation ne rend pas compte d'une manière satisfaisante des résultats expérimentaux qui seraient plutôt en bon accord avec le modèle quantique dont il sera question plus loin.

Par contre, la conductivité pour un champ radiofréquence de faible amplitude est représentée d'une manière tout à fait satisfaisante, par celle d'un oscillateur suramorti dans un potentiel harmonique⁽¹¹⁾ $\left(\frac{\omega_o^2}{Q} \sin Qx \approx \omega_o^2 x\right)$, c'est-à-dire que l'on suppose les puits du potentiel assez profonds en champ faible pour pouvoir s'écrire :

$$\frac{\omega_o^2}{Q} \sin Qx \approx \omega_o^2 x$$

La conductivité est alors définie par l'équation (1).

. Modèle quantique ⁽¹²⁾ :

L'onde est représentée par un état quantique pour lequel le potentiel périodique conduit à l'ouverture d'un faible gap, E_g . Pour contribuer à la conduction, l'onde doit être excitée au-delà de ce gap par un processus similaire à l'effet Zener (effet à une particule).

Pour définir un champ critique, E_c , J. Bardeen ⁽¹³⁾ introduit une longueur de corrélation, L , le long de laquelle le champ doit être appliqué pour qu'il soit effectif dans l'accélération de l'onde ; la conductivité s'écrit alors :

$$E < E_T \quad \sigma(E) = \sigma_0$$

$$E > E_T \quad \sigma(E) = \sigma_0 + \sigma_\infty \left(1 + \frac{E_c}{E}\right) \exp(-E_c/E)$$

où
$$\sigma(E) = \sigma_0 + \sigma_{dc} \left(\frac{E}{E_c}\right)$$

Dans la limite quantique, il existe une loi d'échelle entre la dépendance en champ et en fréquence ⁽¹⁴⁾ :

$$\sigma^t \left(\frac{\omega}{\omega_p}\right) = \sigma_{dc} \left(\frac{E}{E_c}\right)$$

où
$$\hbar\omega_p = E_g = e^* E_c L$$

e^* est la charge associée à l'onde.

$$e^* = 10^{-3} e \text{ (charge de l'électron)}$$

Ce modèle prévoit un comportement tout à fait spécifique concernant la réponse de l'onde de densité de charge à l'action combinée d'un champ alternatif de faible amplitude et d'un champ continu.

$$E(t) = E_0 + E_1 \cos \omega t$$

En effet la fréquence et le champ étant équivalents, on attend donc que l'énergie associée au champ alternatif $\hbar\omega$ assiste celle provenant du champ continu $eE_0 L$ (c'est l'effet tunnel assisté). C'est pourquoi des expériences de ce type ont été réalisées.

B. Couplage "ad-dc".

, Le champ continu E_0 est inférieur au champ critique E_c :

Les résultats expérimentaux (15) n'ont pas jusqu'à ce jour confirmé ces prévisions qui constituent un test primordial du modèle de Bardeen.

Par contre, ils montrent que dans la limite des faibles fréquences on a la relation (fig. 3) :

$$E_{c,dc} = E_c - \alpha E_0 \quad (3)$$

où

E_c est le champ critique mesuré avec un champ continu seul,
 E_0 amplitude du champ alternatif,
 $\alpha = \sqrt{2}/2$ dans l'expérience considérée.

$E_{c,dc}$ = champ continu pour lequel en présence du champ alternatif $E_1 \cos \omega t$, la conductivité devient non linéaire.

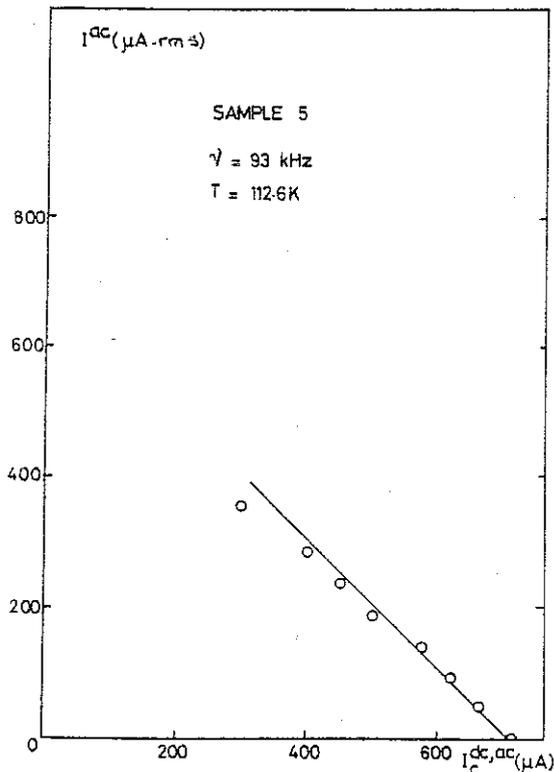


Figure 3 : Variation du courant critique $I_c^{dc,ac}$ mesurée lorsqu'un champ continu et alternatif sont superposés en fonction de l'amplitude du courant alternatif.

. Le champ continu E_0 est supérieur au champ critique E_c :

L'onde de densité de charge participe alors à la conduction, sa vitesse v_D est modulée par le potentiel périodique représentée fig. 2 :

$$v_D = \frac{2\pi v}{Q} = \frac{\omega_D}{Q}$$

Lorsque la fréquence ω_D associée au mouvement de l'onde et celle du champ alternatif appliqué sont voisines, il y a interférence et on observe des pics dans la courbe dV/dI (cf. fig. 10 du chapitre I).

C. Conductivité en présence d'un champ alternatif de grande amplitude.

Nous nous sommes intéressés à la réponse de l'onde sous un champ alternatif seul, d'amplitude assez grande pour observer les effets non linéaires.

En se référant au modèle le plus simple, celui de l'oscillateur harmonique suramorti, nous supposons que l'onde de densité de charge peut être dépiégée sous l'effet d'une excitation $E e^{i\omega t}$, et ainsi contribuer à la conductivité si le déplacement maximum induit par le champ alternatif excède une valeur critique X_{crit} (16).

De l'équation :

$$\frac{1}{\tau} \frac{dx}{dt} + \omega_0^2 x = \frac{eE}{m} e^{i\omega t}$$

On déduit le déplacement maximum induit par ce champ :

$$X_0 = \frac{eE}{m} \frac{\omega_0^2}{[1 + (\omega/\omega_0^2\tau)^2]^{1/2}}$$

et de $X_{crit} = X_0$ on tire :

$$E_{crit}(\omega) = E_{crit}(\omega = 0) [1 + (\omega/\omega_0^2\tau)^2]^{1/2}$$

ou encore

$$\frac{E_c(\omega)}{E_c(\omega=0)} = \left[1 + \left(\frac{\omega}{\omega_p}\right)^2 \right]^{1/2} \quad (4)$$

où $\omega_p = \omega_0^2 \tau$

$E_c(\omega=0) = E_c$ est le champ critique en continu pur.
 $E_c(\omega)$ est la valeur de l'amplitude du champ alternatif pour laquelle la conductivité continue mesurée devient non linéaire.

§ 4. CONDITIONS EXPERIMENTALES

Les mesures ont été réalisées dans $NbSe_3$ au-dessous de la transition basse température (59 K) pour des raisons de commodités, les champs mis en jeu étant les plus faibles ($E_c = 10$ mV/cm pour l'onde basse température et ~ 100 mV/c pour l'onde haute température).

Cela présente 2 avantages :

- 1) les risques d'échauffement de l'échantillon sont moins importants ;
- 2) nous limitons les difficultés dues aux contraintes inhérentes au fonctionnement de notre appareillage (source de tension alternative limitée à 14 V pour une charge de 1 k Ω , cette limite décroît quand la fréquence augmente).

Le montage électrique est basé sur le montage $\frac{dV}{dI}$ représenté à la figure 4b du chapitre "Dispositif expérimental". La source de courant continue est remplacée par une source de tension alternative.

Les mesures sont délicates car les problèmes de résonance sont très importants. Notre préoccupation principale a donc consisté à en limiter les effets.

Ces résonances proviennent essentiellement du circuit RLC constitué par les câblages, ainsi que des interférences avec le pont alternatif nous permettant de mesurer la résistance différentielle.

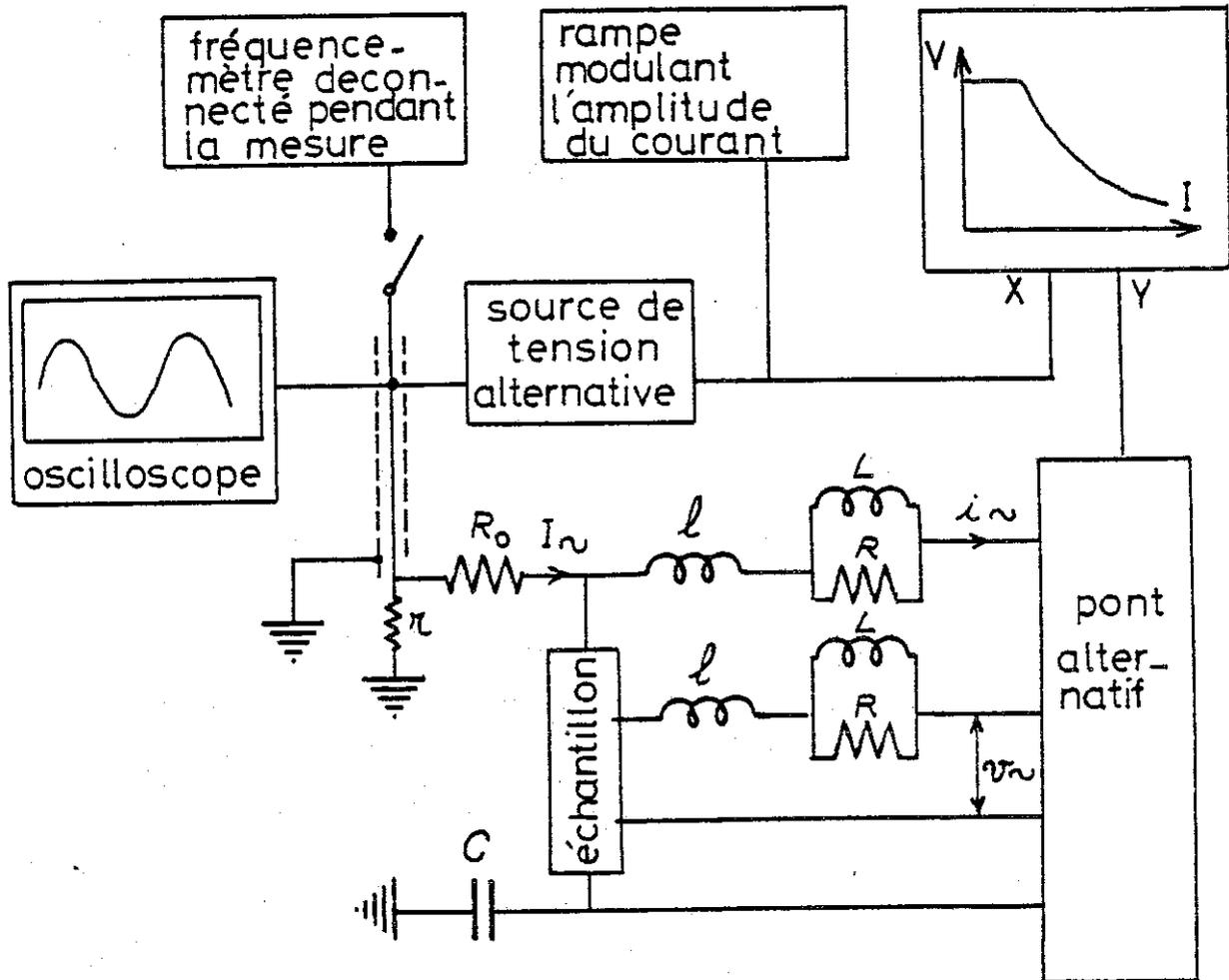


Figure 4 : Dispositif expérimental : le circuit RLC est mis au point pour absorber les fréquences parasites :
 $l = 470 \text{ H}$; $L = 220 \text{ mH}$; $R = 15 \text{ k}\Omega$; $C = 1 \text{ }\mu\text{F}$; $R_0 = 1 \text{ k}\Omega$ et $r = 50 \text{ }\Omega$.
 La source de tension alternatif débite sur une résistance de $5 \text{ k}\Omega$ en série avec l'échantillon ; une rampe module l'amplitude du courant, mesuré visuellement sur l'oscilloscope. Tout le câblage est constitué de connecteurs coaxiaux.

Nous avons donc mis au point un circuit de selfs, résistance et capacité, représenté dans la figure 4 .

Les mesures, là encore, sont réalisées à courant réglé, la source débitant une tension, la résistance de $1 \text{ k}\Omega$ en série avec l'échantillon permet de faire circuler un courant constant dans l'échantillon.

Une vue générale du montage est représentée figure 4 . Il a été testé sur une résistance de 100Ω - simulant l'échantillon - à 300 K et 77 K .

L'expérience a été réalisée à 3 températures différentes qui sont reportées figure 5 : $37, 47$ et 57 K .

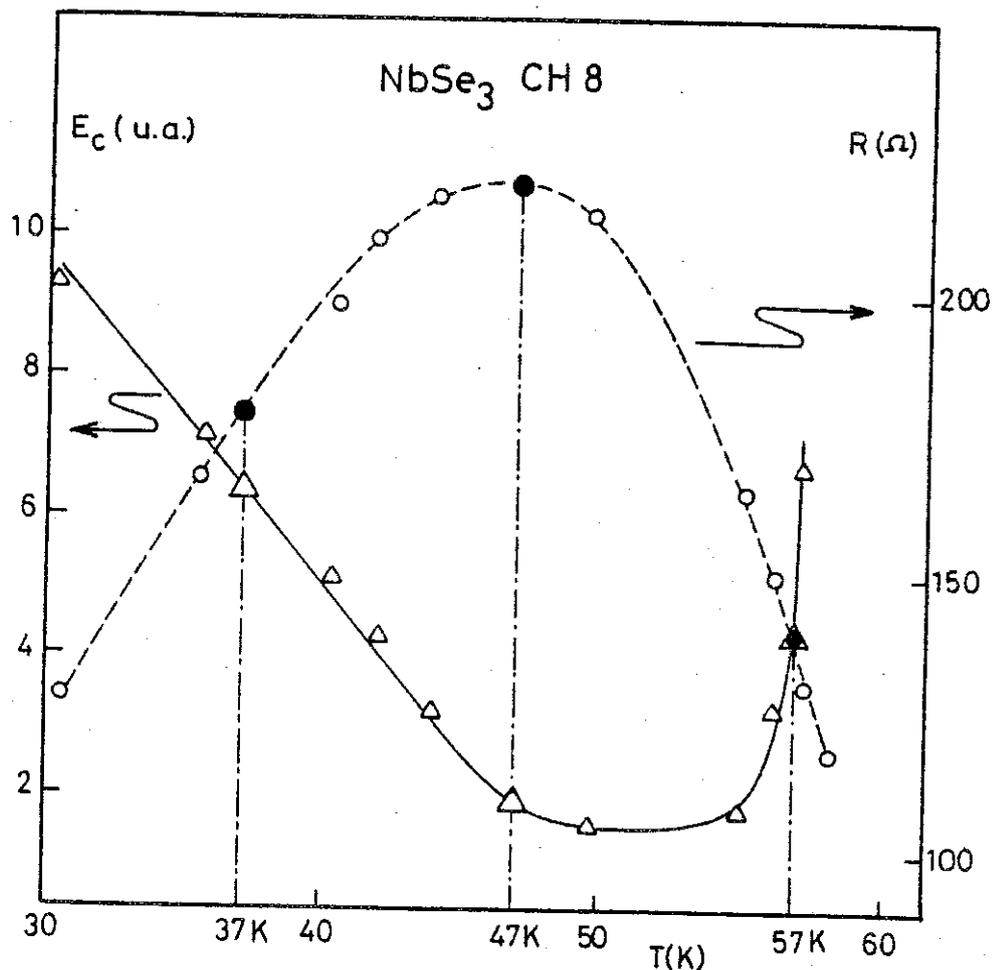


Figure 5 : En trait plein variation de $E_c(T)$ et en pointillé de $R(T)$. Les mesures ont été réalisées à $37, 47$ et 57 K . Les paramètres évoluent assez lentement en température pour 37 et 47 K et très rapidement à 57 K .

La précision en température est d'environ 100 mK. Sur plusieurs heures ou jours cela est suffisant pour les deux températures 47 et 37 K car les paramètres (R et E_c) qui entrent en jeu dans les mesures peuvent être considérés comme constants pour cette variation de température. Il n'en est pas de même pour les mesures à 57 K où la valeur de $E_c(\omega)$ mesurée l'est à environ 10 % près.

Les résultats qui vont être présentés et discutés ont été réalisés sur 2 échantillons différents, ceux obtenus pour le couplage ac-
dc l'ont été sur l'échantillon 5 à $T = 112,6$ K, c'est-à-dire pour l'onde haute température et ceux en champ alternatif pur ont été mesurés sur l'échantillon "CH₁₃" et concernent l'onde basse température. Les phénomènes observés sont analogues pour les deux ondes mais les ordres de grandeur un peu différents.

§5. RESULTATS

A température et fréquence fixe, l'amplitude du courant alternatif croît avec le temps et est enregistrée sur l'entrée X d'un enregistreur. La réponse mesurée est la résistance différentielle et ce par le pont alternatif, relié à l'entrée Y. Les caractéristiques ainsi tracées sont analogues à celles obtenues avec une source de courant continu à 2 réserves près :

- la réponse est plus bruyante,
- le courant critique est supérieur à celui obtenu en courant d'excitation continu et croît avec la fréquence.

En tout état de cause, un champ alternatif a la même influence sur le ODC qu'un courant continu : il produit un excès de courant continu associé au mouvement de l'onde, comme le montre la figure 6.

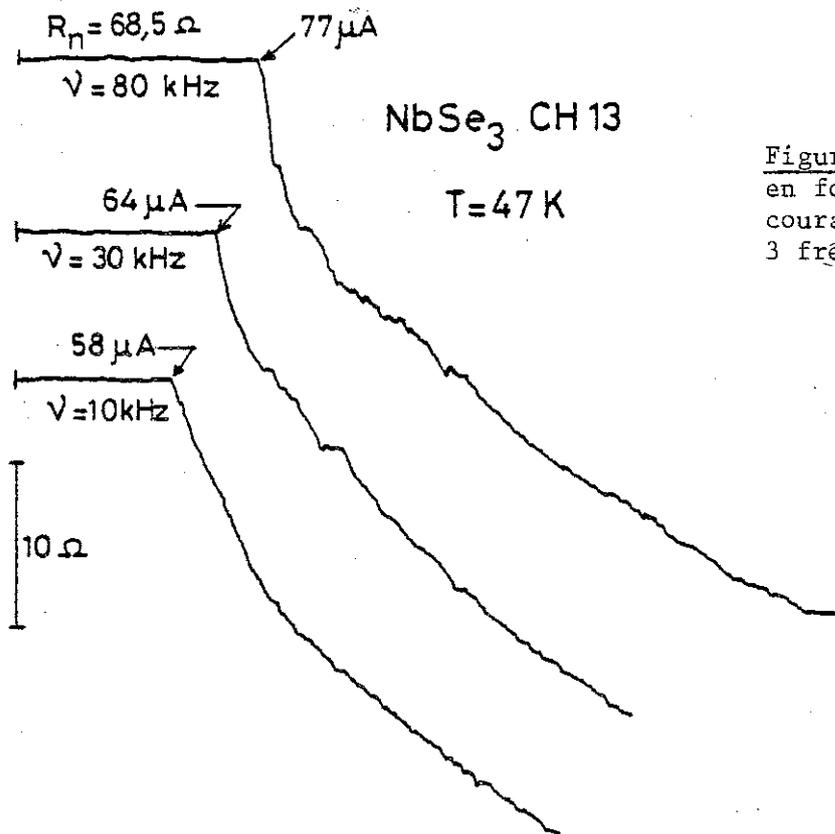


Figure 6 : Résistance différentielle en fonction de l'amplitude du courant alternatif appliqué pour 3 fréquences différentes (à 47 K).

Les résultats sont reportés sur la figure 7 avec en abscisse $\text{Log} \left(1 - \left(\frac{\omega}{\omega_p}\right)^2\right)$ et en ordonnée $\text{Log} E_c(\omega) / E_c(\omega = 0)$. Suivant l'équation 2, la courbe attendue est une droite de pente 1/2. Nous voyons que l'accord est satisfaisant, sauf pour les très basses fréquences, avec les paramètres suivants :

$$\omega_p = 2,2 \text{ MHz pour } T = 47 \text{ K}$$

$$\omega_p = 7,85 \text{ MHz pour } T = 37 \text{ K}$$

Les champs critiques continus étant respectivement :

$$E_c = 19,2 \text{ mV/cm}$$

$$E_c = 67,3 \text{ mV/m}$$

Les fréquences caractéristiques ω_p varient dans le même rapport que les champs critiques en fonction de la température.

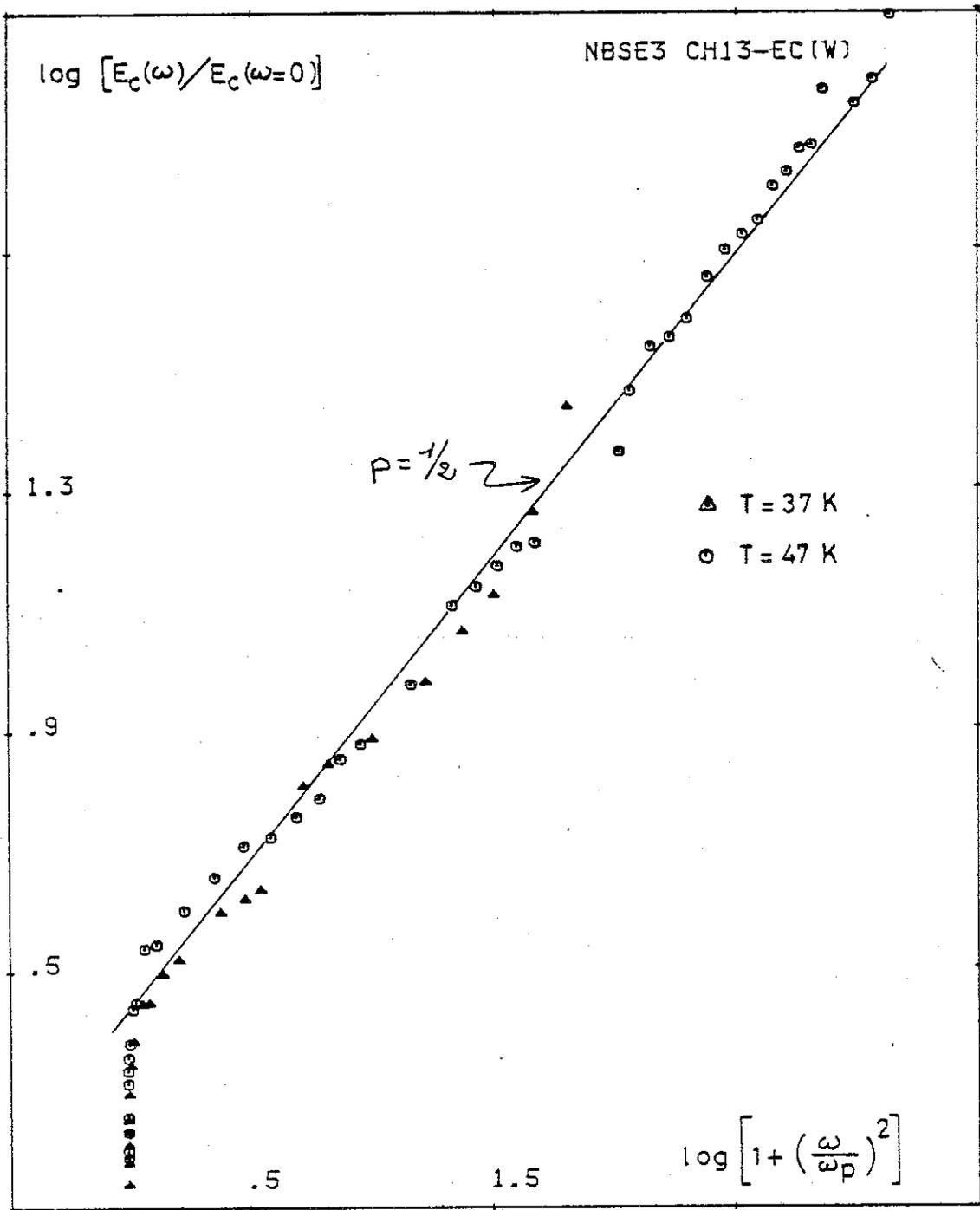


Figure 7 : Variation de $\text{Log} \frac{E_c(\omega)}{E_c(\omega=0)}$ en fonction de $\text{Log} \left(1 + \left(\frac{\omega}{p} \right)^2 \right)$, la pente est égale à 1/2 conformément au modèle de l'oscillateur harmonique suramorti.

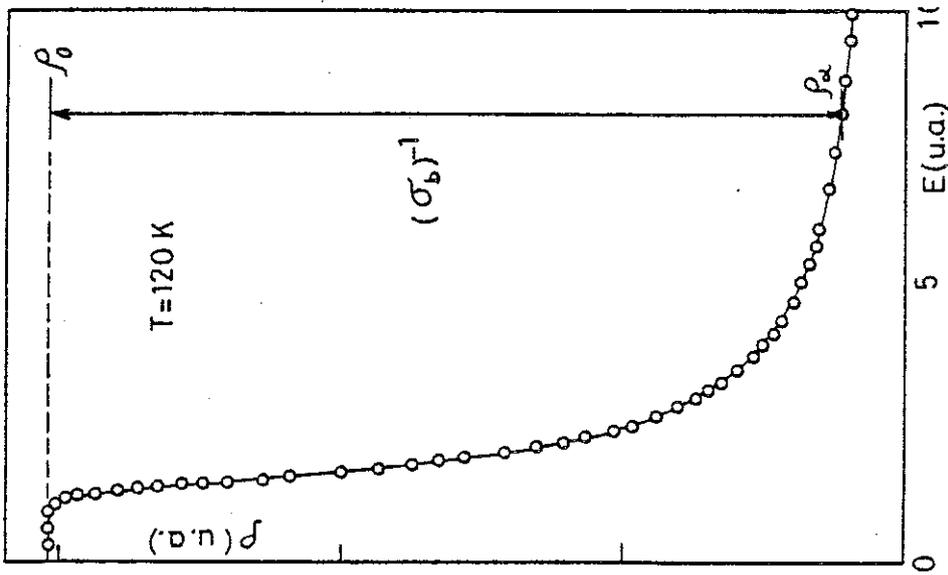
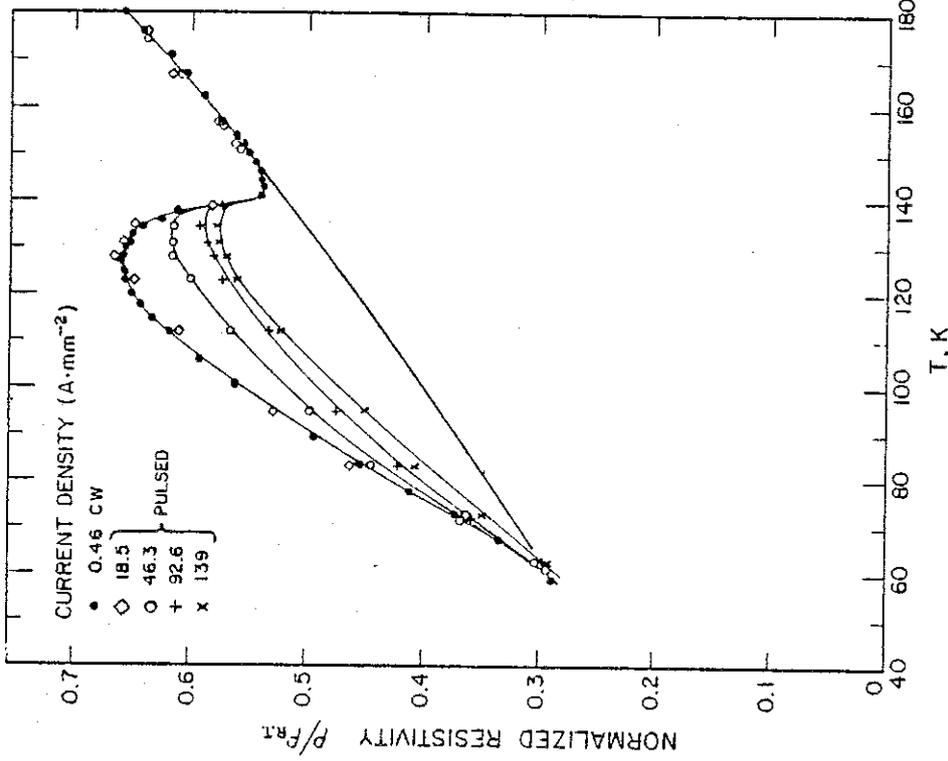
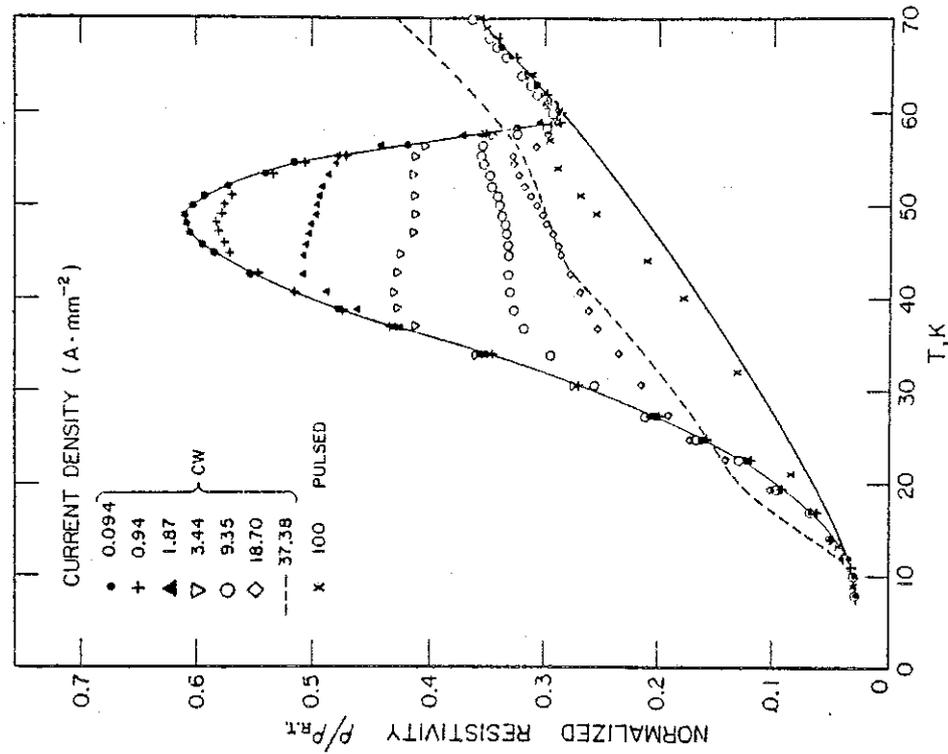


Fig. 8a : Evolution des courbes de résistivité dans NbSe₃ en fonction de T pour différentes densités de courant appliquées aux bornes de l'échantillon

Fig. 8b : Evolution de la résistivité en fonction du champ appliqué $\rho = \rho_0$ à T fixé pour un champ nul. $\rho = \rho_\alpha$ pour un champ infini.

La fréquence du piégeage ω_p est beaucoup plus faible dans nos échantillons que celles observées par Grüner et al. En fait comme il l'a été observé pour les champs critiques, la fréquence de piégeage dépend de la pureté de l'échantillon : s'il est très pur, ω_p sera faible.

A $T = 57$ K, les résultats sont beaucoup moins clairs; d'une part la précision est moins grande, mais aussi on est très proche de la transition et le gap de Peierls n'est pas encore tout à fait ouvert. La remontée très rapide du champ critique continu dans cette zone en est le reflet comme nous l'avons vu au chapitre précédent. C'est pourquoi on ne peut s'attendre à ce que $E_c(\omega)$ obéisse à une loi simple en fonction de ω à cette température.

§ 6. DISCUSSION

Le modèle classique de l'oscillateur harmonique suramorti rend donc assez fidèlement compte du comportement de la conductivité alternative en champ fort et en champ faible.

Si nous réécrivons l'équation (1) en introduisant les grandeurs associées de l'onde de densité de charge :

$$\frac{dX^2}{dt^2} + \frac{1}{\tau} \frac{dX}{dt} + \omega_o^2 X = \frac{V}{M} \rho E \quad (5)$$

où V est le volume de l'échantillon

M , la masse de Fröhlich

$$V/M \approx 10^{-3} \text{ g/cm}^3$$

ρ est la charge électronique condensée dans l'onde

$$\rho = ne$$

e est la charge électronique

n est déduit des courbes $j_{ODC} = nev$

et $n = 1,2 \times 10^{21}$ électron/cm³ (17).

(5) peut alors s'écrire :

$$\frac{dX^2}{dt^2} + \frac{1}{\tau} \frac{dX}{dt} + \omega_o^2 X = 2 \times 10^{12} E$$

où X est en cm et E en V/cm.

Lorsqu'on applique un champ continu E :

$$\omega_0^2 X_M = 2 \times 10^{12} E_c$$

l'onde participera à la conduction pour un champ E_c , lorsqu'elle sera déplacée d'une distance minimum X_M .

En toute rigueur, on peut définir cette longueur caractéristique comme la longueur d'onde du piégeage λ_{ODC} . En effet, après avoir parcouru une longueur λ_{ODC} , la phase de l'onde retrouve une configuration énergétiquement équivalente (cf. fig. 2).

L'équation permet d'estimer ω_0

$$\omega_0 = \left(\frac{2 \times 10^{12}}{X_M} E_c \right)^{1/2}$$

et $\omega_p = \omega_0^2 \tau$

donc

$$\omega_p = 1,4 \times 10^{19} E_c \tau \quad (7)$$

Par ailleurs, en champ infini, on peut négliger le terme d'inertie et celui de la force de rappel :

$$\frac{1}{\tau} \frac{dX}{dt} = 2 \times 10^{12} E$$

Or le courant de l'onde s'écrit :

$$j = \rho \frac{dX}{dt}$$

et avec les valeurs numériques

$$j = 4 \times 10^{14} \tau E$$

j est exprimé en A/cm².

Soit σ_b , tel que

$$j = \sigma_b E$$

on en déduit :

$$\sigma_b = 4 \times 10^{14} \tau \quad (8)$$

σ_b est l'extra-conductivité induite par le mouvement de l'onde en champ électrique infini. Cette hypothèse revient à considérer qu'en champ infini la conductivité retrouve un comportement du type ohmique, c'est-à-dire indépendante de E, ce qui est conforme aux résultats expérimentaux (11).

Nous avons montré sur la figure 8a l'évolution des courbes de résistivité en fonction de la température alors qu'un champ électrique continu est appliqué à l'échantillon. Nous voyons que sous champ très fort la résistivité tend vers une limite comparable dans NbSe_3 à la résistivité qui serait celle de l'échantillon s'il n'y avait pas eu transition; soit $\rho_\alpha(T)$ cette résistivité, et $\rho_o(T)$ la résistivité mesurée à la même température. Nous avons reproduit en 8b, pour une température donnée, l'évolution de la résistivité en fonction du champ, elle varie de ρ_o pour $E \ll E_c$ à ρ_α pour E tendant vers l'infini.

Nous pouvons donc écrire :

$$\alpha_b = \sigma_\alpha - \sigma_o = \frac{1}{\rho_\alpha} - \frac{1}{\rho_o}$$

L'analyse des courbes nous permet d'estimer $\rho_n(T)$ et $\rho_o(T)$ en fonction de la résistivité à la température ambiante qui est $3 \cdot 10^{-4} \Omega \text{ cm}$. Nous sommes donc munis de deux équations dont la seule valeur indéterminée directement par l'expérience est τ .

Nous avons résumé les valeurs obtenues dans le tableau 1, où τ_1 est le temps de relaxation déterminé à partir du champ critique et de la fréquence de piégeage (éq. 7), et τ_2 est celui déterminé à partir de σ_b (éq. 8).

	T_K	$\frac{E}{V/cm}$	ω_p Hz	σ_b $(\Omega cm)^{-1}$	ω_p/E_c	τ_1 (s)	τ_2 (s)
Ech.5	112,6K	0,425	$\sim 2 \cdot 10^7$	$3,3 \cdot 10^3$	$4,7 \cdot 10^7$	$3,4 \cdot 10^{-12}$	$0,8 \cdot 10^{-11}$
CH 13	45 K	$19,2 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^6$	$1,33 \cdot 10^4$	$1,15 \cdot 10^8$	$0,82 \cdot 10^{-11}$	$3,3 \cdot 10^{-11}$
	37 K	$67,3 \cdot 10^{-3}$	$7,8 \cdot 10^6$	$1,67 \cdot 10^4$	$1,17 \cdot 10^8$	$0,83 \cdot 10^{-11}$	$4,2 \cdot 10^{-11}$

Pour un échantillon donné $\frac{\omega_p}{E_c}$ paraît donc être constant en accord avec le modèle de Bardeen où

$$e^* E_c L = \hbar \omega_p$$

e^* est une charge équivalente à $e^* = 10^{-3} e$ et L la longueur sur laquelle il faut accélérer l'onde pour qu'elle participe à la conduction.

Pour CH₁₃ nous obtenons :

$$L \sim 70 \mu m \text{ (pour les 2 températures)}$$

et l'échantillon 5

$$L \sim 30 \mu m.$$

Ces longueurs peuvent être reliées aux domaines vus par Fung et Steed (19) puis par Fleming (20) qui ont noté qu'ils n'évoluaient pas en fonction de la température.

La formule classique donne donc τ_1 indépendant de la température.

Par contre, τ_2 est déduit à partir de σ_b qui est, nous l'avons vu, fonction de la température.

Nous serons très prudents dans nos conclusions, pour plusieurs raisons :

Nous avons déterminé ω_p dans CH_{13} à partir des mesures de champ critique alternatif, or il n'est pas sûr et cela a été noté par d'autres expérimentateurs (16), que l'on trouve la même valeur pour ω_p par des mesures directes de $\sigma(\omega)$.

D'autre part, il serait intéressant de mesurer ω_p systématiquement en fonction de la température et comparer plus rigoureusement son évolution par rapport à E_c , en particulier sur les nouveaux composés $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}(\text{NbSe}_4)_{3,33}\text{I}$, pour lesquels il a été observé une loi en $\exp(-\alpha T)$ pour le champ critique E_c (cf. §4, chapitre 4).

Par ailleurs, nous avons à partir de l'équation (5) de l'oscillateur harmonique, mené le calcul pour le couplage ac.dc :

$$\text{où} \quad E(t) = E_0 + E_1 \cos \omega t$$

$$\text{avec} \quad E_0 < E_c$$

En tenant compte dans nos hypothèses du fait que les expériences sont réalisées à courant réglé, nous avons obtenu la relation que doivent vérifier E_0 et E_1 pour que la conductivité en fonction du champ passe du régime ohmique au régime non ohmique :

$$E_0 + E_1 = E_c$$

et non pas le résultat obtenu expérimentalement où (15) :

$$E_0 + \frac{\sqrt{2}}{2} E_1 = E_c$$

§ 7. CONCLUSION

Le modèle de l'oscillateur harmonique suramorti explique les résultats de la conductivité alternative en champ faible et le comportement du champ critique sous champ alternatif pur en fonction de la fréquence. Mais ce modèle est moins satisfaisant dès qu'on introduit un champ continu.

B I B L I O G R A P H I E

1. P. MONCEAU, N.P. ONG, A.M. PORTIS, A. MEERSCHAUT et J. ROUXEL,
Phys. Rev. Lett. 37, 602 (1976).
2. R.M. FLEMING et C.C. GRIMES, Phys. Rev. Lett. 42, 1423 (1979).
3. G. GRÜNER, L.C. TIPPIE, J. SANNY, W.G. CLARK et N.P. ONG,
Phys. Rev. Lett. 45, 935 (1980).
4. P. MONCEAU, J. RICHARD et M. RENARD,
Phys. Rev. Lett. 45, 43 (1980).
5. J.W. BRILL, N.P. ONG, J.C. ECKERT, J.W. SAVAGE, S.K. KHANNA,
R.B. SOMOANO,
Phys. Rev. B23, 1517 (1981).
6. M. FRÜHLICH,
Proc. R. Soc. A223, 296 (1954).
7. P.A. LEE, T.M. RICE et P.W. ANDERSON,
Sol. St. Comm. 14, 703 (1974).
8. A. MEEGER et A.F. GARITO,
dans "Quasi One Dimensional Conductors", édité par H.G. Schuster
(Springer Verlag Berlin, 1975), p. 151.
9. P. MONCEAU, J. RICHARD et M. RENARD,
Phys. Rev. B25, 931 (1982).
10. G. GRÜNER,
comments Sol. St. Phys. 10, 183 (1983).
11. A. ZETTL, C.M. JACKSON et G. GRÜNER,
Phys. Rev. B26, 5773 (1982).
12. J. BARDEEN,
in Proceedings of the International Conference on Low Dimensional
Conductors, Boulder, Colorado, 1981 (Mol. Cryst. Liq. Cryst. 81, 1
(1982)).
13. J. BARDEEN,
Phys. Rev. Letters 45, 1978 (1980).
14. J.R. TUCKER,
IEE Journ. Quantum Electronics, QE-15, 1234 (1979).
15. P. MONCEAU, J. RICHARD et M. RENARD,
Solid St. Comm. (1982).

16. GRÜNER, W.G. CLARK, A.M. PORTIS,
Phys. Rev. B24, 3641 (1981).
17. Thèse J. RICHARD, U.S.M.G., p. 215 (1981).

CHAPITRE VI

ORDRE A LONGUE DISTANCE DANS NbSe_3

R E S U M E

L'existence de grandes longueurs de cohérence de plusieurs microns est fait généralement admis.

Notre objectif étant de mesurer des échantillons sur des longueurs de cet ordre de grandeur, nous avons été amenés à étudier les effets des contacts qui jusqu'à présent avaient été ignorés.

En créant des équipotentielle, les contacts imposent une vitesse nulle à la phase de l'onde dans leur voisinage, alors qu'elle se déploie dans le reste de l'échantillon.

Dans un modèle où l'interface, séparant la partie libre de l'échantillon et la partie sous l'influence du contact, est composé de vortex, l'excès de potentiel induit par le contact est lié à l'énergie de création d'un vortex.

Le potentiel ainsi calculé est de l'ordre du millivolt, en bon accord avec les résultats expérimentaux.

D'autre part, le contact possède une largeur critique de quelques dizaines de microns en deça de laquelle il n'étend pas son influence sur toute l'épaisseur de l'échantillon.

Dans une seconde partie, nous étudions les comportements anormaux que présentent les caractéristiques dV/dI et $V(I)$ dans $NbSe_3$, au-dessous de la transition basse température. Nous présentons un modèle qui explique les cycles d'hystérésis observés dans ce cas.

P L A NINTRODUCTIONPREMIERE PARTIE : INFLUENCE DES CONTACTS SUR LES PROPRIETES NON LINEAIRES

§ 1. DISPOSITIF EXPERIMENTAL

- A. Laque d'argent
- B. Contacts pressés

§ 2. INHOMOGENEITE DU CHAMP ELECTRIQUE DANS LE CAS METALLIQUE

§ 3. INFLUENCE DE L'INHOMOGENEITE DU CHAMP SUR LE MOUVEMENT DE L'ONDE, POSITION DU PROBLEME

- A. Les résultats
- B. Influence des contacts sur le mouvement de l'onde de densité de charge

§ 4. SIGNIFICATION DE V_0 - 1ère hypothèse

§ 5. MODELE DE MAKI ET ONG

§ 6. CONSEQUENCES DU MODELE DE MAKI

§ 7. AUTRES OBSERVATIONS IMPUTABLES A L'EFFET DES CONTACTS

§ 8. CONCLUSION

DEUXIEME PARTIE : ETUDE DU MECANISME DE DEPIEGEAGE DANS $NbSe_3$ ONDE BASSE TEMPERATURE

§ 1. INTRODUCTION

§ 2. EVOLUTION DES CYCLES D'HYSTERESIS EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

§ 3. EVOLUTION DES FREQUENCES

§ 4. INTERPRETATION

CONCLUSION

Ce chapitre est organisé de la manière suivante : après une introduction où nous justifierons l'effort entrepris pour réaliser des mesures sur des longueurs très petites, nous exposerons dans la première partie les problèmes rencontrés. Nous discuterons le plus important d'entre eux, à savoir le rôle des contacts.

Au cours de la deuxième partie, à partir des résultats obtenus, nous présenterons un modèle rendant compte des effets tout à fait particuliers à l'onde basse température de NbSe_3 .

INTRODUCTION LONGUEUR DE COHERENCE - DOMAINES

Nous avons déjà souligné le problème que pose la faiblesse des énergies mises en jeu pour induire le comportement non linéaire par rapport à l'énergie thermique $\frac{1}{2} k_B T$, le calcul présenté ici a été proposé par Bardeen et al. (1).

Les impuretés réparties au hasard créent un potentiel de piégeage sur la phase de l'onde qui peut être décrite par $V(\phi)$, tel que $V(0) = 0$ et qui se développe en puissances de ϕ . Le coefficient de ϕ^2 dans $V(\phi)$ exprime en terme de fréquence de piégeage est

$$V(\phi) \rightarrow \frac{1}{2} m^* \lambda^2 v_p^2 \phi^2$$

où m^* est la masse de bande d'un électron,

λ est la longueur d'onde de l'ODC.

En introduisant :

- v_p = vitesse correspondant à la fréquence ν_p :

$$v_p = \lambda \nu_p$$

- $\alpha \approx \frac{M_F + m}{m}$ = pour inclure le mouvement des ions, M_F , masse de Fröhlich = 10^3 masse d'un électron, nous prendrons

$$\alpha m^* \sim 10^3 \text{ masse électronique ;}$$

- N_c , le nombre d'électrons condensés dans l'onde ;
la hauteur maximum de la barrière de potentiel est

$$\frac{1}{2} \alpha N_c m^* v_p^2$$

La condition de stabilité en température s'écrit :

$$\frac{1}{2} \alpha N_c m^* v_p^2 > \frac{1}{2} k_B T$$

En utilisant les résultats obtenus pour l'échantillon CH_{13} au cours du chapitre V :

$$v_p = \frac{7,85}{2\pi} \text{ Mhz} \quad \text{à } T = 37 \text{ K}$$

on obtient

$$N_c > 2 \cdot 10^{11} \text{ électrons}$$

or

$$n_c = \frac{N_c}{V} \approx 1,2 \cdot 10^{21} \text{ électrons/cm}^3$$

et

$$V > 1,6 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3$$

Si pour la longueur du domaine, on prend la longueur L déterminée par la loi d'échelle $\hbar\omega_p = eE_c L$ (2) qui est $70 \mu\text{m}$, on en déduit une section s :

$$s = 0,22 \mu^2$$

La valeur très faible du champ critique impose une cohérence de l'onde sur un grand volume dans lequel elle se meut comme un tout avec un seul degré de liberté.

Pour les échantillons dont la fréquence de piégeage est très faible, la cohérence pourrait alors être imposée à tout l'échantillon, permettant de visualiser directement le comportement oscillatoire en fonction du temps (4) (cf. fig. 13 du chapitre I).

Deux autres résultats mettent en évidence l'existence de domaines.

Les observations en "Transmission électronique macroscopique" faites par Fung et Steed (3) puis par Fleming (5), montrent dans les tâches de surstructures de l'onde de densité de charge de NbSe_3 des zones brillantes délimitées par des zones plus que sombres et de dimensions de l'ordre de $20 \text{ nm} \times 20 \text{ nm} \times 2 \text{ }\mu\text{m}$.

D'autre part, des résultats préliminaires (4) de la diffusion aux rayons X à haute résolution (radiation synchrotron) indique un ordre à longue distance supérieur à $1 \text{ }\mu\text{m}$.

L'existence de domaines a été ainsi suggérée dans différents modèles.

Lee et Rice font intervenir une longueur de cohérence qui serait nécessaire aux impuretés pour piéger l'onde. Dans ce modèle, le piégeage imposé par une impureté est trop faible pour vaincre la force élastique de l'onde, il faut pour cela un nombre N d'impuretés. La longueur de cohérence ainsi définie est reliée à l'inverse de la concentration d'impuretés.

Renard (7) introduit des domaines où la phase est cohérente et peut être représentée par un seul paramètre ϕ_0 . Si 2 domaines arrivent en contact et si leur différence de phase est petite ils vont se fondre en un seul, mais si la phase est très différente (c'est-à-dire de l'ordre de π), une paroi apparaît où les électrons sont supposés être dans l'état normal (le paramètre d'ordre s'annule à la barrière).

PREMIERE PARTIE : INFLUENCE DES CONTACTS SUR LES EFFETS NON LINEAIRES

Les constatations du paragraphe précédent montrent que les longueurs mises en jeu sont macroscopiques et qu'il n'est pas utopique d'essayer d'isoler un nombre restreint de domaines.

Le premier résultat qui était attendu, selon le modèle quantique de Bardeen (8) (où L est la longueur sur laquelle l'onde doit être accélérée pour participer à la conduction) est une augmentation du champ critique si la longueur de mesure est inférieure à L .

§ 1. DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Les expériences ont été réalisées sur $NbSe_3$ et en particulier à 45 K, c'est-à-dire pour l'onde basse température. Les résultats se généralisent aisément à l'onde haute température.

Les mesures réalisées sont des mesures de résistance différentielle dont le montage a été représenté figure 4b du chapitre II.

L'échantillon est donc monté en 4 fils, les fils de tension étant rapprochés le plus possible pour accéder aux plus petites distances. Pour cela, 2 techniques ont été utilisées.

A. Laque d'argent.

C'est la méthode classique utilisée en général dans toutes nos expériences. Les fils d'or sont collés sur l'échantillon avec une goutte de laque d'argent, sur la figure 1a, les 2 contacts extrêmes sont les arrivées de courant. Les contacts intermédiaires sont répartis sur l'échantillon, séparés par des longueurs variables. Un interrupteur permet de sélectionner les 2 fils entre lesquels les mesures de tension seront réalisées.

Le problème le plus important provient du fait que les gouttes sont réalisées à la main et il est donc difficile de les faire moins larges que 50 μm , limitant ainsi les distances accessibles.

De plus, lorsque l'étalement de la goutte est de l'ordre de grandeur des distances interfils, on n'a aucune précision sur la longueur qu'il faut prendre en compte dans les résultats ne sachant pas à quel endroit le contact se fait sous la goutte.

Pour résoudre ce problème, nous avons procédé de la manière suivante : on mesure la résistance de l'échantillon, à température ambiante, sur une grande longueur, par rapport à laquelle la largeur de la goutte peut être négligée définissant ainsi le rapport

$$\frac{\rho}{s} = \frac{R}{\ell}$$

et pour chaque portion d'échantillon de résistance R_i , on déduit :

$$\ell_i = \frac{\rho}{s} R_i$$

Nous supposons la section constante, ce qui est le cas à environ 10 % près d'une manière générale dans les échantillons de NbSe_3 , précision bien meilleure que celle des longueurs qui peut aller jusqu'à 100 % d'incertitude.

Les valeurs des différentes longueurs ainsi calculées sont approximativement celles directement mesurées avec un micromètre entre les fils d'or.

Mais si cette approximation peut être faite à 300 K lorsque l'échantillon est dans l'état métallique, qu'en est-il lorsque l'onde existe et qu'il s'agit d'étudier son mécanisme de dépiégeage ?

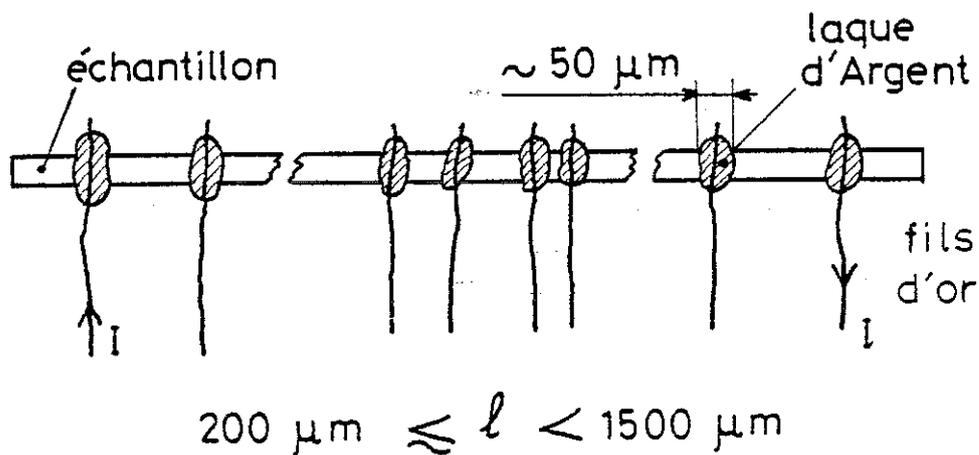


Figure 1a: Montage des contacts d'argent (a) et pressés (b) ; l'arrivée du courant se fait par les 2 fils extrêmes, la tension est prise entre les fils intermédiaires sélectionnée par un interrupteur. Toutes les combinaisons sont ainsi possibles.

Fig. 1b

contacts pressés

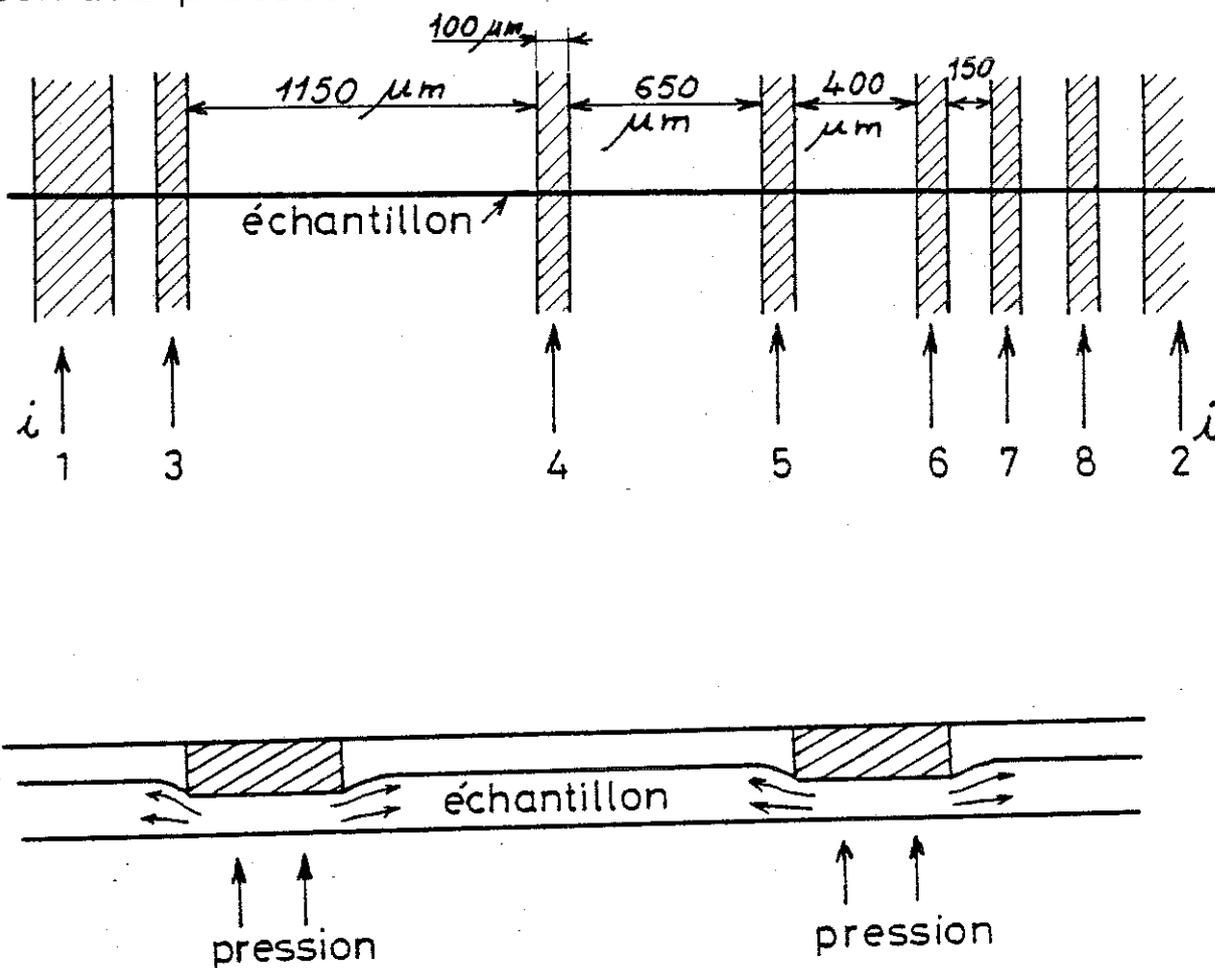


Figure 2 : L'échantillon est déformé par la pression sur les contacts d'or. Des déformations se propagent le long de l'échantillon.

B. Les contacts pressés (figure 1b).

L'échantillon est ici placé sur une plaque de quartz où ont été déposés des traits d'or, puis il est pressé mécaniquement pour réaliser le contact à l'aide d'une autre plaque de quartz, le tout serré par une vis.

Nous avons obtenu dans les conditions extrêmes des contacts de largeur de 8 μm et une distance intercontacts de 22 μm .

Ce système nous a donc permis d'accéder pour la première fois à des longueurs de l'ordre de celles prévues théoriquement.

Cependant la contrainte mécanique semble fortement perturber l'échantillon. En effet, nous avons remarqué que même sur des longueurs où nous n'attendons aucun effet, l'échantillon se comporte comme si sa concentration d'impuretés avait augmenté :

- diminution du rapport de résistivité (R.R.R.) :

$$\text{RRR} = \frac{R(T_{\text{ambiante}})}{R(4,2 \text{ K})}$$

- accroissement du champ critique.

Dans le tableau 1 nous avons reporté quelques valeurs qui nous ont amené à cette hypothèse.

Tableau 1

Echantillon CHBI	E_c Ordre de grandeur	RRR	Largeur de contact
$l = 5 \text{ mm}$	30 mV/cm	64	laque d'argent
$150\mu\text{m} < l < 1,2\text{mm}$	70 mV/cm	~ 30	100 μm
$25\mu\text{m} < l < 150\mu\text{m}$	70 mV/cm	~ 40	entre 8 et 50 μm

Nous pouvons imaginer qu'un effet analogue à celui des impuretés se produit dans l'échantillon.

En effet, le piégeage est réalisé par les impuretés au sens large du terme : inclusion d'atomes étrangers ou d'électrons mais aussi lacunes et dislocations.

Nous avons représenté figure 2 un échantillon déformé par la pression des contacts et le long duquel se propagent des déformations.

Les "impuretés" ainsi formées diminuent la longueur de cohérence, qui devient alors inaccessible avec notre système. Devant l'incohérence des résultats que nous obtenions, nous avons dirigé notre étude sur l'influence des contacts, qui peuvent être ignorés quand la largeur est très petite devant les longueurs mesurées mais ne sont plus négligeables quand les grandeurs sont comparables.

Nous ne ferons dorénavant plus de distinctions entre les deux types de contacts.

§ 2. INHOMOGENEITE DU CHAMP ELECTRIQUE DANS LE CAS METALLIQUE

Les équipotentiels et les lignes de courant imposées par les contacts sont représentées figure 3.

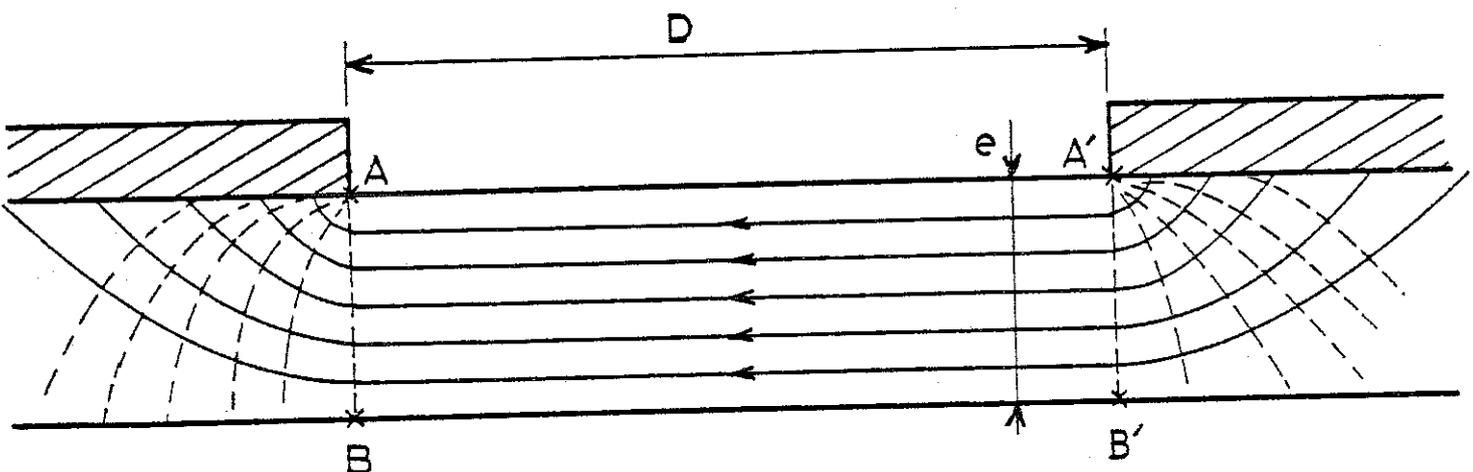


Figure 3 : Schéma de la distribution des lignes de courant (en trait plein) et des lignes de champ (tirets) au voisinage des contacts. Le champ électrique le long des chaînes est inhomogène.

Les chaînes les plus proches des contacts sont soumises lors de l'application d'un champ électrique, à une différence de potentiel plus grande que celles qui en sont le plus éloignées.

Pour un potentiel V , la longueur entre BB' sera apparemment augmentée d'une longueur Δl par rapport à D , la distance intercontacts.

Nous avons calculé dans le cas métallique la perte du champ en B qui est :

$$0,56 eE$$

où $E = V/D$, champ entre A et A'
 et e , l'épaisseur de l'échantillon.

Les échantillons de $NbSe_3$ sont très fins et la section de ceux que nous avons mesuré est de l'ordre de $40 \mu^2$.

L'augmentation apparente de la longueur entre B et B' est donc évaluée à environ $2 \times 4 \mu m$.

Ceci est très faible, quand la distance entre les contacts est de $150 \mu m$ mais peut avoir une importance pour des contacts de l'ordre de $20 \mu m$.

§ 3. INFLUENCE DE L'INHOMOGENEITE DU CHAMP ELECTRIQUE SUR LE MOUVEMENT DE L'ONDE, POSITION DU PROBLEME

A. Résultats.

Nous distinguerons 2 cas, les contacts larges ($100 \mu m$) et les contacts de largeur inférieure à $50 \mu m$. Nous avons reporté figure 4a la variation de $V = RI_c$ en fonction des différentes longueurs. L'allure des courbes montre que V peut s'écrire :

$$V = V_0 + \alpha l \quad (1)$$

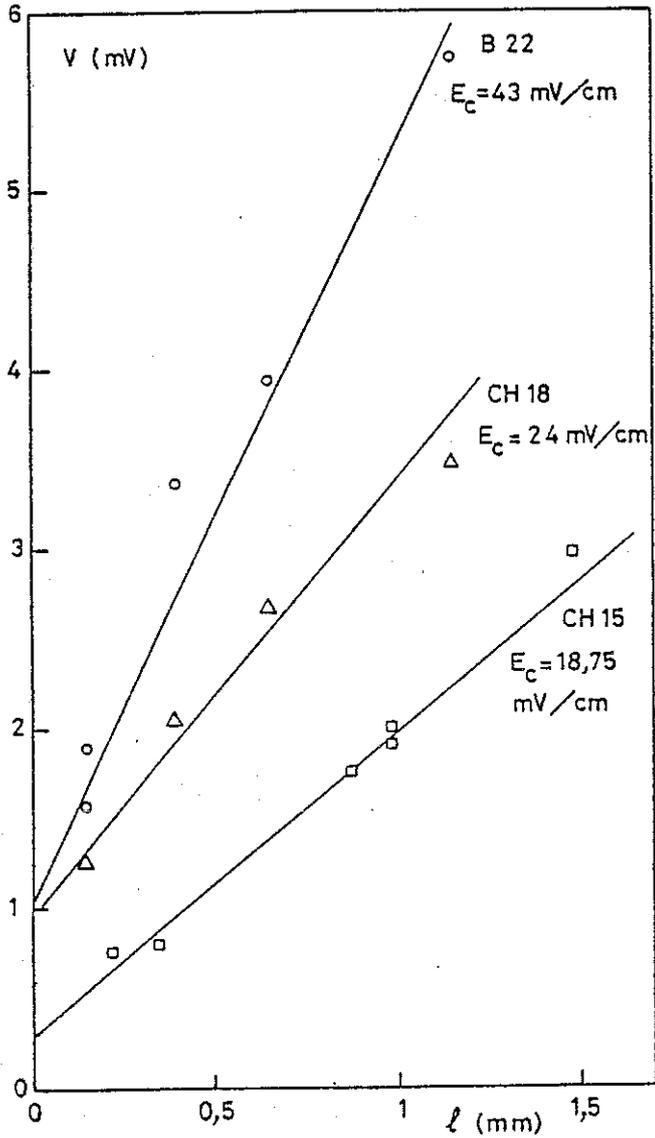


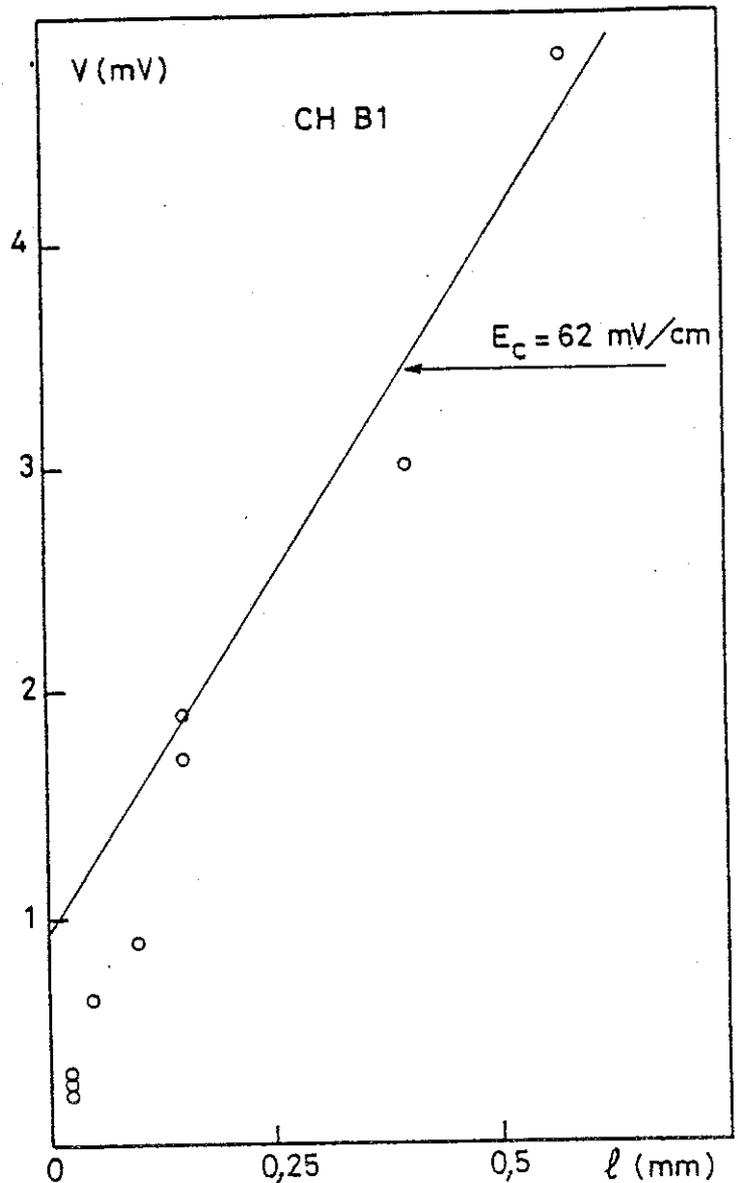
Figure 4a : Variation de $143 V = RI_c$ en fonction de la longueur pour différents échantillons. B22 et CH18 ont été mesurés avec des contacts pressés de largeur de 100μ pour $l = 0$. On extrapole une valeur de $V_0 \sim 1$ mV; CH15 a été mesuré avec des contacts à la laque d'argent. Sa courbe ne passe pas par l'origine $V(l = 0) \approx 0,3$ mV. La largeur des contacts varie ici de 300 à $50 \mu\text{m}$.

V peut s'écrire dans tous les cas :

$$V = V_0 + E_c l$$

Figure 4b : Variation de $V = RI_c$ pour l'échantillon CHB1. On remarque 2 régimes.

Les points pour les longueurs $\geq 150 \mu\text{m}$ ont été réalisés avec des contacts pressés de $100 \mu\text{m}$ de large, comme en 4a la droite ne passe pas par l'origine $V(l=0) \sim 1$ mV. Les points correspondants aux plus petites largeurs ont été réalisés avec des contacts pressés, mais beaucoup moins large $< 50 \mu\text{m}$.



si V_0 est dû aux contacts, α représente alors le vrai champ critique et donc

$$V = V_0 + E_c \ell$$

E_c est constant sur les longueurs considérées.

L'échantillon CH_{B1} a été découpé en 3 morceaux, le premier a été mesuré avec des contacts réalisés à la laque d'argent sur une longueur de 5,1 mm, le champ critique obtenu est de 30 mV/cm.

Un autre l'a été dans les mêmes conditions que ceux représentés figure 4b et présente le même comportement

avec
$$V = V_0 + E_c \ell$$

où
$$V_0 \approx 1 \text{ mV}$$

et
$$E_c = 63 \text{ mV/cm} \quad (\text{cf. fig. 4b}).$$

L'écart des 2 champs critiques peut être attribué aux perturbations introduites dans l'échantillon par la pression comme il a été remarqué dans le § 2. Enfin la dernière partie a été mesurée sur le peigne représenté figure 5.

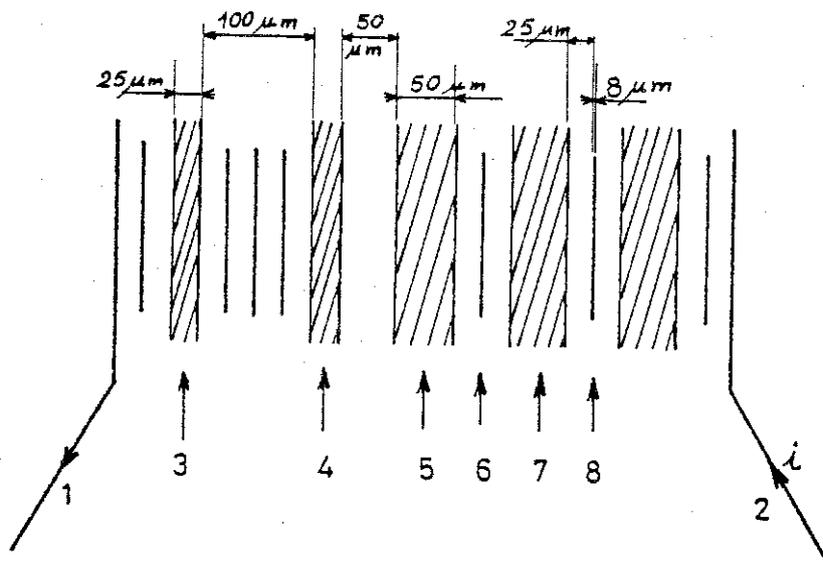


Figure 5 : "Peigne" utilisé pour les distances très courtes ($\leq 100 \mu\text{m}$).

Les longueurs intermédiaires sont de 100, 50 et 25 μm et les contacts ont leur largeur inférieure ou égale à 50 μm .

Les points alors obtenus ont été reportés figure 4b, ils ne suivent plus la relation (1).

B. Influence des contacts sur le mouvement de l'onde.

L'électrode impose à l'onde une vitesse nulle dans sa zone d'influence, la partie libre de l'échantillon est le siège du mouvement de l'onde où $v_D \neq 0$ dans le cas où le champ électrique appliqué est supérieur au champ critique.

La zone où la vitesse sera nulle peut être représentée suivant le schéma reproduit figure 6.

L'onde sur chaque chaîne doit sur une courte distance varier sa vitesse v_D pour atteindre une vitesse nulle et ceci à des niveaux différents sous le contact suivant son éloignement par rapport à l'électrode. Si le bord du contact est pris pour origine, la chaîne la plus éloignée aura sa zone de transition à une distance d à l'intérieur du contact, cette distance est au moins de l'ordre de celle calculée au § 2, à partir des lignes de champ au voisinage des contacts dans le cas métallique.

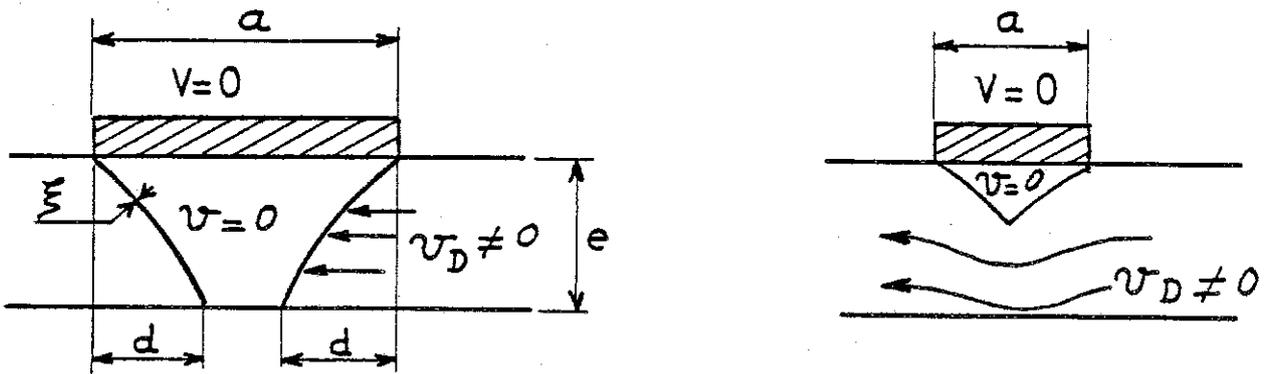


Figure 6 : L'effet des contacts sur le mouvement de l'onde est représenté dans 2 cas différents :
 6a : la largeur du contact est supérieure à $2d$
 6b : la longueur du contact est inférieure à $2d$.
 La vitesse de l'onde est annulée sous le contact sous une fraction de volume qui est fonction de a et de l'épaisseur de l'échantillon.

2 situations peuvent se produire :

. $a > 2d$ (figure 6a)

a étant la largeur du contact ; alors l'énergie que devra fournir le système pour conserver la cohérence de la phase (sans pour l'instant donner une signification à cette énergie) sera indépendante de a , cette énergie correspond à V_0 déduit des courbes de la figure 4a.

. $a < 2d$ (figure 6b)

Sur une fraction de la section de l'échantillon, la vitesse de l'onde ne sera pas perturbée, V_0 sera plus faible ou nulle. Le comportement observé dans CH_{B1} et reproduit figure 4b suggère que

$$2d \sim 50 \mu\text{m}$$

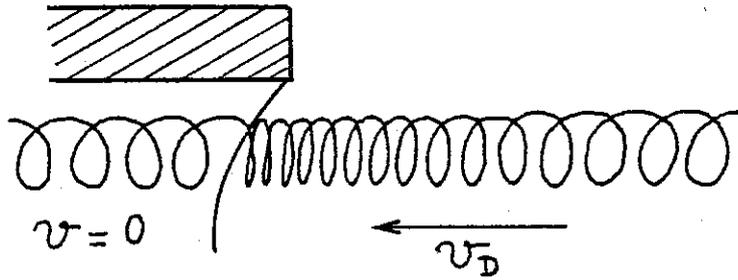


Figure 7a : Distorsion de la phase dû à la vitesse de l'onde.

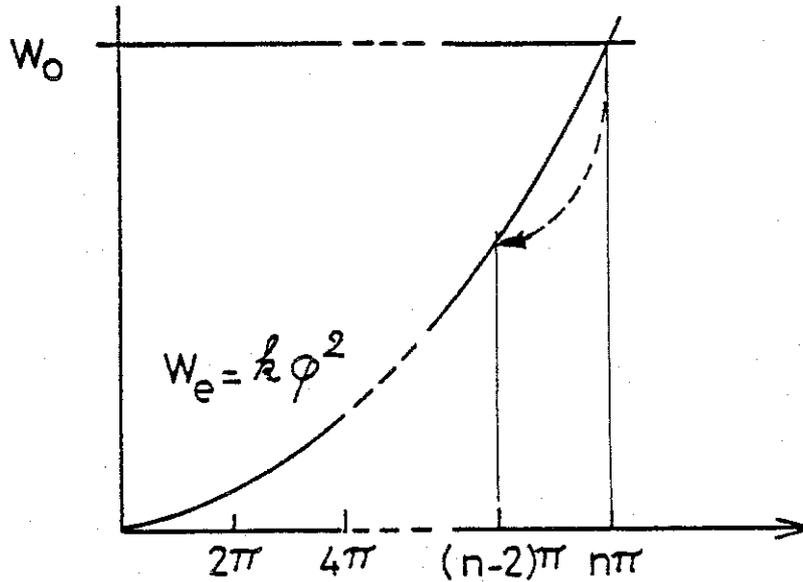


Figure 7b : Comparaison de l'énergie de distorsion de l'onde et W_0 , celle d'annulation du paramètre d'ordre, pour $\rho = n\pi$, $W_e = W_0$, le paramètre d'ordre tombe, la phase se raccorde et le cycle recommence. L'énergie est dissipée et n'est pas réintroduite dans le système.

§ 4. SIGNIFICATION DE v_D , 1ère HYPOTHESE

La vitesse de la phase sous un champ électrique $E > E_c$ s'écrit :

$$v_D = \frac{d\phi}{dt} = \frac{2\pi\nu_D}{\lambda} \quad (2)$$

où ν est la fréquence de la modulation de la vitesse de l'onde dans le potentiel périodique créé par les impuretés réparties au hasard (cf. chapitre III).

L'arrivée permanente de la phase va coûter une énergie de distorsion, que nous supposerons élastique :

$$W_e = k(\phi^2 - \phi_0)^2$$

où $\phi = v_D t$ est la phase du côté libre de l'échantillon, et $\phi_0 = \text{cte}$, celle où l'électrode impose une vitesse nulle.

Cette énergie va s'accumuler jusqu'à devenir équivalente à celle que coûterait l'annulation du paramètre d'ordre (cf. fig. 7a,b). Soit W_0 , cette énergie.

Le paramètre d'ordre s'annulant, le raccord de la phase peut se faire et le cycle, représenté figure 7b, recommence. A chaque fois, l'énergie est dissipée et n'est pas réintroduite dans le système. Soit E_s l'énergie de condensation par unité de surface et S la section de l'échantillon :

$$W_0 = E_s \times S$$

la largeur minimum ξ n'est rien d'autre que la longueur de cohérence du paramètre d'ordre

$$\xi = \frac{\hbar v_F}{\Delta}$$

avec v_F = vitesse de Fermi et Δ le gap.

La puissance dissipée est :

$$P_1 = \frac{W/v}{n}$$

Pour un électron, l'énergie de condensation s'écrit :

$$E_c = \frac{1}{2} \frac{\Delta^2}{E_F} \text{Log} \frac{2E_F}{\Delta}$$

et $E_s = E_c \times n_o \times \xi$

où n_o est le nombre d'électrons par unité de volume,

$$n_o = 1,2 \cdot 10^{21} / \text{cm}^3$$

avec $2E_F = 6000 \text{ K}$

$$\Delta = 700 \text{ K (cf. tableau 1 du chapitre 1)}$$

$$E_s \sim 30 \text{ eV}$$

La puissance dissipée P correspond à un potentiel V_o , telle que

$$P_1 = V_o j_{\text{ODC}} S = \frac{E_s S v}{n}$$

J_{ODC} est le courant porté par l'onde :

$$J_{\text{ODC}} = n_o e v = n_o e \lambda v$$

avec $n_o \lambda e = 25 \text{ A/MHz cm}^{-2}$ dans NbSe_3 (cf. tableau 1, chapitre III).

Donc

$$P_1 = \frac{v}{J_{\text{ODC}}} \times \frac{E_s}{n}$$

et pour $n = 1$ et $S \sim 30 \mu^2$

$$V_o = 120 \text{ mV}$$

ce qui est beaucoup trop important devant la grandeur obtenue expérimentalement qui est de 1 mV.

Le système a donc choisi une solution plus économique en énergie.

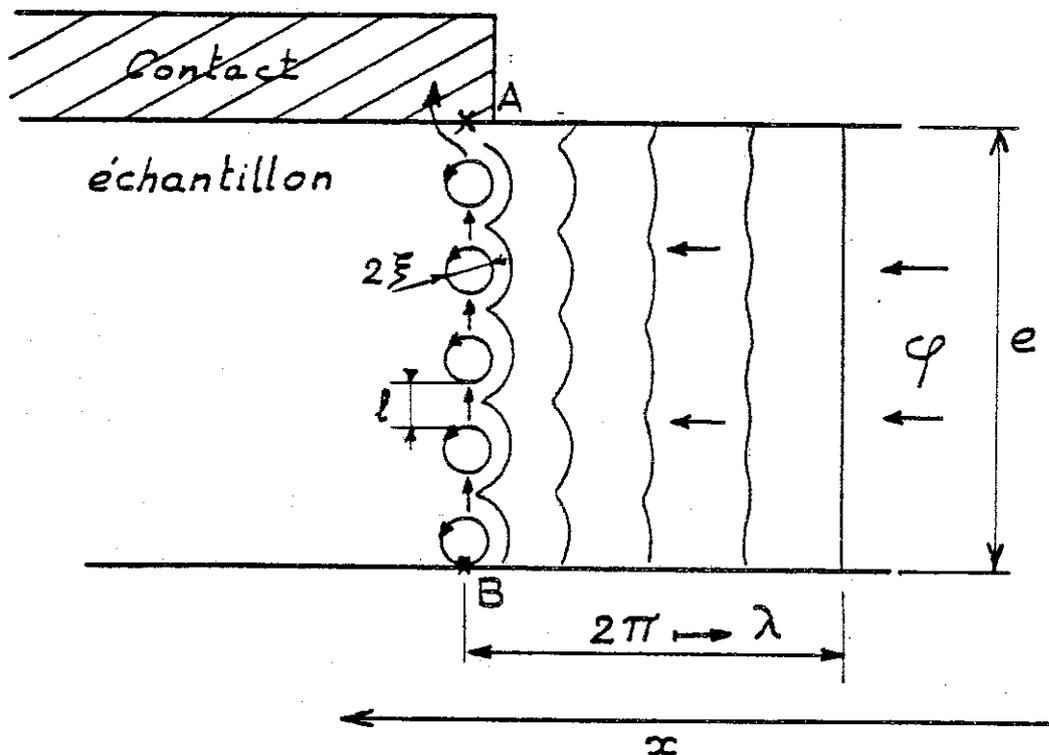


Figure 8 : L'interface séparant l'onde en mouvement de l'onde immobile est composée de vortex, autour desquels la phase tourne de 2π et à l'intérieur desquels le paramètre d'ordre s'annule. Nous l'avons supposé perpendiculaire aux chaînes pour plus de simplicité, pour un courant supérieur au courant critique. L'onde est décrite par : $\rho = \rho_0 (1 + \cos Q(x + v_D t))$. Le front d'onde arrive à l'interface en se déformant, de plus les vortex sont animés d'un mouvement et d'une vitesse v_s en direction de l'électrode, tel que

$$\frac{2\pi v_s}{\ell} = Q v_D, \quad Q = \frac{2\pi}{\lambda}$$

A chaque fois que la phase avance de λ , un vortex disparaît en A, dans le contact ; et un nouveau est créé en B. L'accord de phase est ainsi respecté à chaque instant. L'énergie qu'il faut fournir est donc celle qui correspond à la création d'un seul vortex.

Maki (9) a proposé un modèle que nous allons maintenant présenter.

§ 5. MODELE DE MAKI ET ONG

Dans ce modèle, le paramètre d'ordre ne s'annule plus sur toute la surface de l'interface séparant l'onde en mouvement et l'onde immobile mais uniquement sur des portions appelées vortex, par analogie avec les vortex dans les supraconducteurs de type II, et autour desquels la phase tourne de 2π . Ils vont être animés d'un mouvement perpendiculaire à celui de la phase et être évacués dans l'électrode ; soit v_s , leur vitesse.

Lorsqu'un vortex disparaît en A, un nouveau apparaît sur la face de l'échantillon opposée au contact (en B) et cela se produit à chaque fois que l'onde a avancé d'une longueur λ (longueur d'onde de l'onde de densité de charge), cf. fig. 8. Si ℓ est l'espacement entre les vortex, cette condition va s'écrire :

$$\frac{2\pi v_s}{\ell} = Q v_D$$

où $Q = \frac{2\pi}{\lambda}$

si v_D augmente le nombre des vortex va croître.

A courant régulé, la non linéarité apparaîtra pour I_c , telle que :

$$RI_c = V_0 + E_c L$$

où R est la résistance de l'échantillon,

E_c le véritable champ critique de dépiégeage de l'onde,

L la longueur de l'échantillon entre les contacts,

et V_0 le potentiel associé à la création du premier vortex.

Pour un vortex, la puissance dissipée P_0 est :

$$P_0 = \frac{P_1 \times \pi \xi}{e}$$

avec P_1 = puissance dissipée lorsque toute l'interface devient normale et calculée précédemment, il faut donc la réduire d'un facteur $\frac{\pi \xi}{e}$ car avec ce modèle seule une épaisseur $\pi \xi$, diamètre d'un vortex, est concerné alors que P_1 avait été calculé pour la totalité :

$$\xi = \frac{\hbar v_F}{\Delta}$$

avec $v_F = 10^8$ cm/s

et $\Delta = 700$ K

$$\pi \xi \approx 200 \text{ \AA}$$

or $e \approx 6 \text{ \mu m}$

Le potentiel qui lui est alors associé est

$$V'_0 = 0,4 \text{ mV par électrode}$$

et donc

$$V_0 = 0,8 \text{ mV}$$

ce qui est à peu de choses près la valeur expérimentale.

§ 6. CONSEQUENCES DU MODELE DE MAKI

Maki (9) a montré que l'arrivée périodique des vortex sur l'électrode pouvait être à l'origine du bruit périodique observé entre les contacts de tension. Pour cela, il s'appuie sur plusieurs observations faites par Ong et al. (10), selon lesquelles l'amplitude de ce bruit périodique serait indépendant de la concentration d'impuretés c , de la longueur de l'échantillon, de la fréquence et de la température (sauf près de T_c). Nos résultats n'ont pas confirmé du moins en ce qui concerne

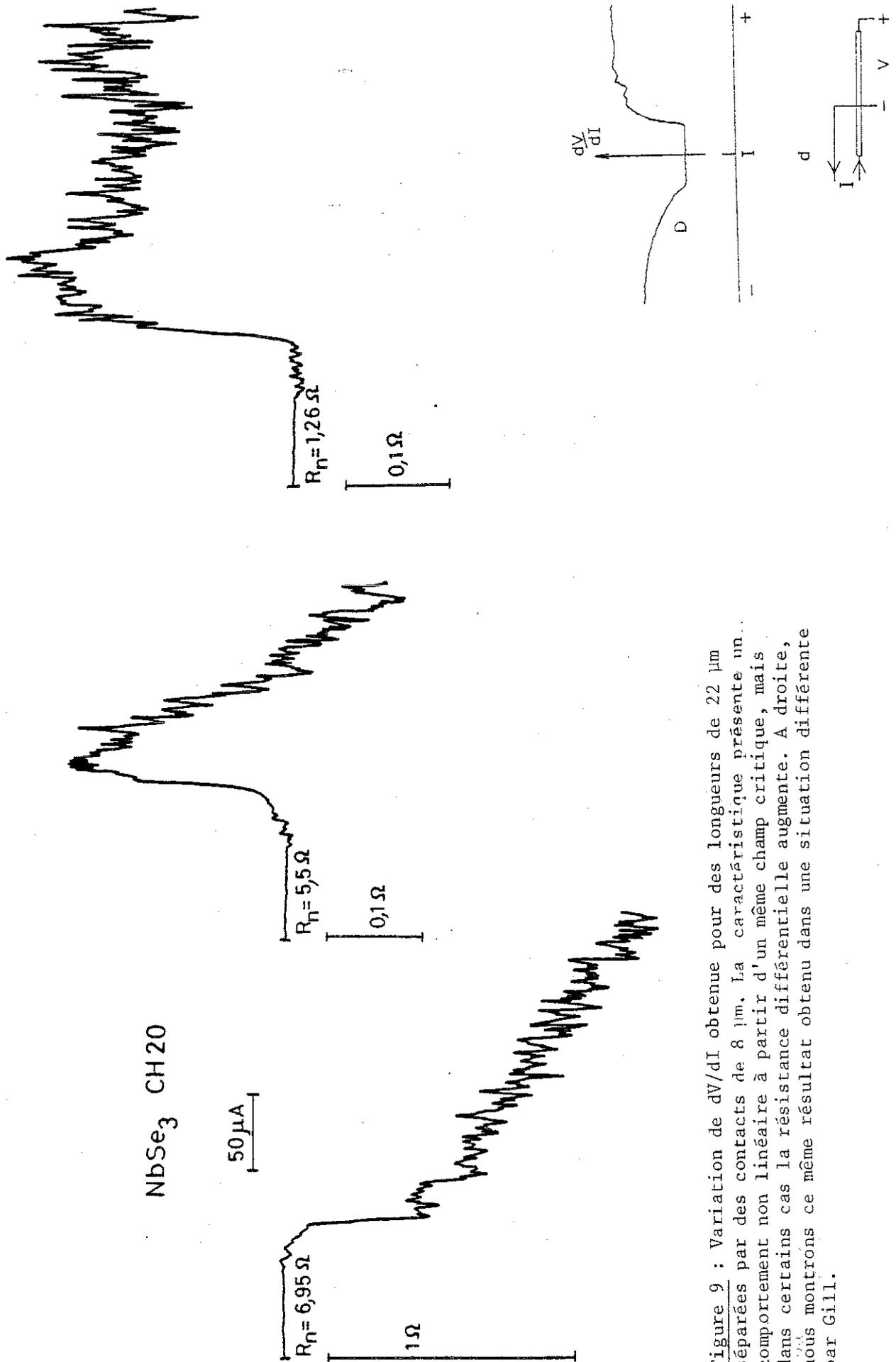


Figure 9 : Variation de dV/dI obtenue pour des longueurs de $22 \mu m$ séparées par des contacts de $8 \mu m$. La caractéristique présente un comportement non linéaire à partir d'un même champ critique, mais dans certains cas la résistance différentielle augmente. A droite, nous montrons ce même résultat obtenu dans une situation différente par Gill.

l'influence de la longueur, ces affirmations. En effet, nos expériences semblent montrer que l'amplitude du bruit périodique augmente quand R croît. Une analyse plus minutieuse reste nécessaire.

Suivant ce point de vue, l'onde ne serait pas directement à l'origine du bruit périodique. Sous l'action du champ électrique, l'onde serait dépiégée dans la zone entre les contacts selon les mécanismes décrits au chapitre I (conductivité de Fröhlich) mais le bruit périodique ne serait généré qu'aux contacts et serait le mécanisme pour évacuer les charges aux contacts.

§ 7. AUTRES OBSERVATIONS IMPUTABLES A L'EFFET DES CONTACTS

A. Nous avons d'autre part mesuré l'échantillon CH_{20} sur un peigne où les contacts avaient une largeur de $8 \mu\text{m}$ séparant des longueurs de 1024, 93, 42, 22, 22 et $41 \mu\text{m}$.

Nous nous contenterons simplement de les représenter (cf. figure 9), car ce comportement est inexpliqué.

L'augmentation de la résistivité lors du dépiégeage de l'onde de densité a été déjà observée par Gill (11) et est représentée à droite sur la figure 9 ainsi que les conditions dans lesquelles il a obtenu cette caractéristique.

Au vu de la largeur des contacts nous sommes largement dans le cas représenté figure 6b.

B. Par ailleurs, nous avons observé que le passage sous certains contacts provoque une discontinuité dans la résistance différentielle. Les courbes dV/dI de CH_{21} présentent de brusques anomalies. Mais en faisant la mesure sur des longueurs d'échantillon possédant des contacts intermédiaires un nouveau pic apparaît systématiquement au passage d'un contact, que nous avons identifié comme étant le contact 5, les mesures

ayant été réalisées avec le peigne représenté figure 5 (la largeur des contacts varie de 8 à 50 μm). Ce contact est le plus large du peigne ; 50 μm . Pour plus de clarté, nous avons reporté les valeurs du courant auquel correspondait l'apparition de ces pics.

Tableau 2

N° des contacts	λ entre les contacts de mesure en μm	I_c (μA)	I_1 (μA)	I_2 (μA)	I_3 (μA)	longueur passant par le contact 5
3-4	100	160	275			
4-5	50	225	300			
5-6	25	190	300			
6-7	25	190	300			
7-8	25	170	275			
5-8		175	275	305		
6-8		165	275	290		
5-7		190		290		
4-8		73	280	305	333	oui
4-7		195		288	333	oui
4-6		~ 188	?	300	330	oui
3-6		~ 155		288	328	oui
3-5		~ 155	275			
3-7		155	?	288	330	oui
3-8		170	278	305	333	oui

Les pics à environ 275 μA sont visibles à chaque fois que les longueurs 3-4 et 7-8 sont traversées et ceux à 300 μA pour les longueurs 4-5 et 5-6. Quant à ceux à environ 330 μA , ils ne sont observables que lorsque le contact 5 est traversé.

Nous avons reporté figure 10 les courbes de dV/dI alors observées.

Ce même comportement a aussi été observé sur un autre échantillon.

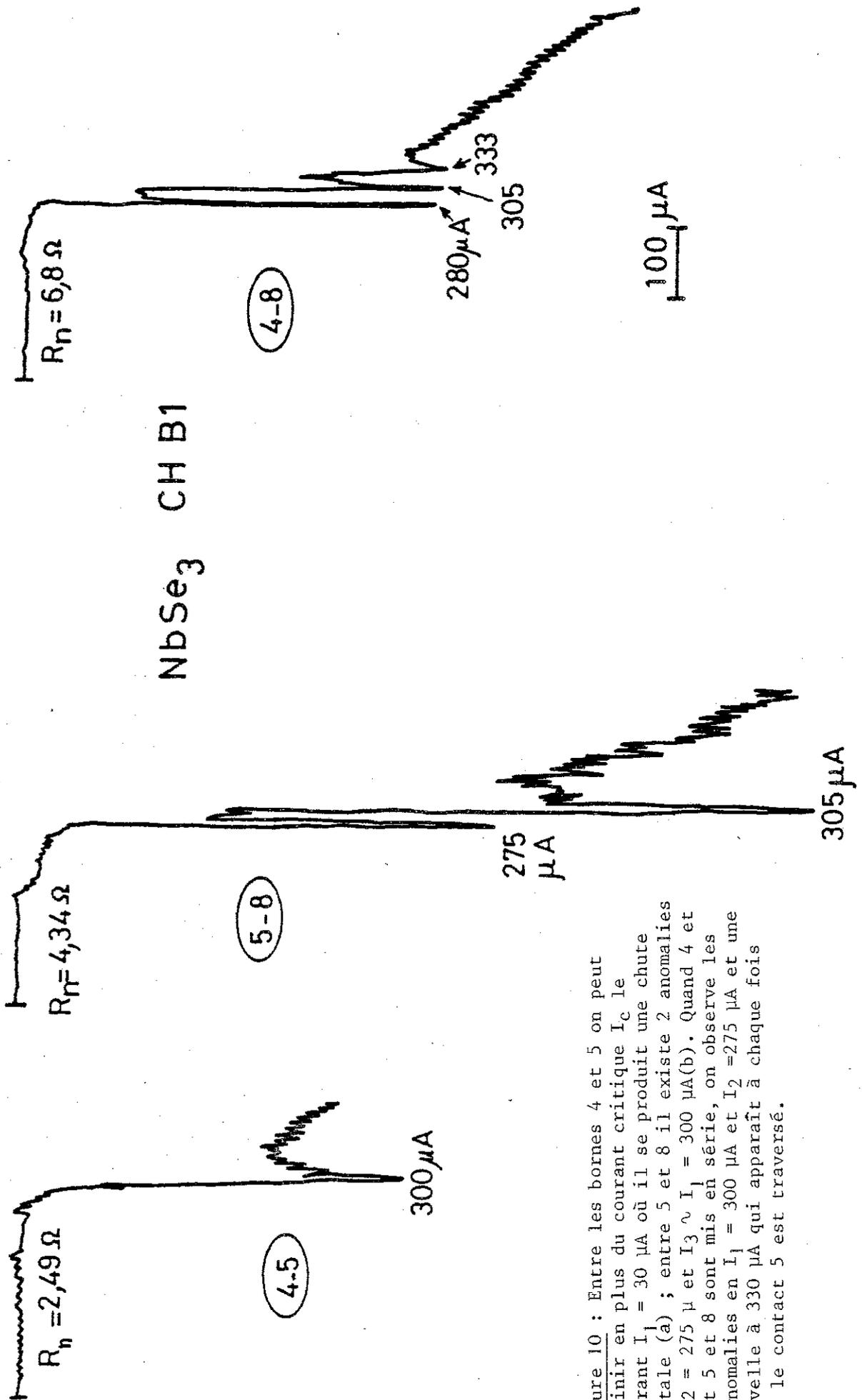


Figure 10 : Entre les bornes 4 et 5 on peut définir en plus du courant critique I_c le courant $I_1 = 30 \mu A$ où il se produit une chute brutale (a) ; entre 5 et 8 il existe 2 anomalies à $I_2 = 275 \mu$ et $I_3 \sim I_1 = 300 \mu A(b)$. Quand 4 et 5 et 8 sont mis en série, on observe les 2 anomalies en $I_1 = 300 \mu A$ et $I_2 = 275 \mu A$ et une nouvelle à $330 \mu A$ qui apparaît à chaque fois que le contact 5 est traversé.

§ 8. CONCLUSION

Dans la somme des résultats que nous avons obtenus et qui apparaissaient sans aucune unité, nous avons réussi à tirer 2 grandeurs qui ont une signification physique.

La largeur minimum a_0 d'un contact pour qu'il puisse imposer une vitesse nulle à l'onde de densité de charge, sur toute l'épaisseur de l'échantillon sur une partie, si petite soit-elle, de sa longueur est de l'ordre de 50 μm (cf. fig. 6).

Si la largeur a du contact est supérieure à a_0 , alors chaque électrode dissipe une énergie qui correspond à la création d'un vortex à l'intérieur duquel le paramètre d'ordre s'annule ; à cette puissance correspond un potentiel de l'ordre de 0,4 mV par électrode.

A partir de ces résultats, il serait intéressant de tester le modèle des vortex, et en particulier comparer sur un même échantillon le bruit périodique obtenu aux bornes des contacts de tensions supérieures et très inférieures à a_0 .

D'autres points restent à éclaircir, en particulier il semble y avoir une corrélation entre la largeur des contacts et la longueur de l'échantillon; lorsqu'elles sont très petites (cf. fig. 10) des effets anormaux commencent à apparaître. En effet, nous avons estimé dans l'introduction la longueur d'un domaine à 70 μm , les mesures ayant été faites à 22 μm , on peut espérer avoir isolé ou cassé l'un d'entre eux. Mais pour avoir des résultats plus reproductibles, il nous faut envisager des techniques moins brutales que celles qui consistent à presser l'échantillon.

DEUXIEME PARTIE : ETUDE DU MECANISME DE DEPIEGEAGE DANS NbSe_3 :
ONDE BASSE TEMPERATURE

§ 1. INTRODUCTION

Les caractéristiques dV/dI correspondant à l'onde basse température manifestent des effets spectaculaires (discontinuité, cycle d'hystérésis) tout à fait spécifiques. C'est de leur étude dont il s'agit dans cette dernière partie.

De telles discontinuités sont prévues par le modèle classique (7), présenté § 3 du chapitre I, dans les caractéristiques dV/dI à courant régulé pour un courant égal au courant critique I_c et pour un seul domaine où la phase de l'onde est cohérente.

Deux équations régissent le mouvement de la phase de l'onde

$$\eta \frac{d\phi}{dt} - f \sin\phi = n'eE$$

et $j = n'ev + \sigma E$

$n'ev$ est le courant porté par l'onde,

σ est la conductivité ohmique et

σE est la contribution des électrons normaux à la conduction.

$\eta \frac{d\phi}{dt}$ est la force d'amortissement

et $f \sin\phi$ est la force de piégeage.

Le champ critique est défini par

$$E_c = f/n'e$$

Les courbes théoriques pour un domaine qui en sont déduites sont représentées figure 11. Expérimentalement, les courbes obtenues sont du type de celles représentées figure 12.

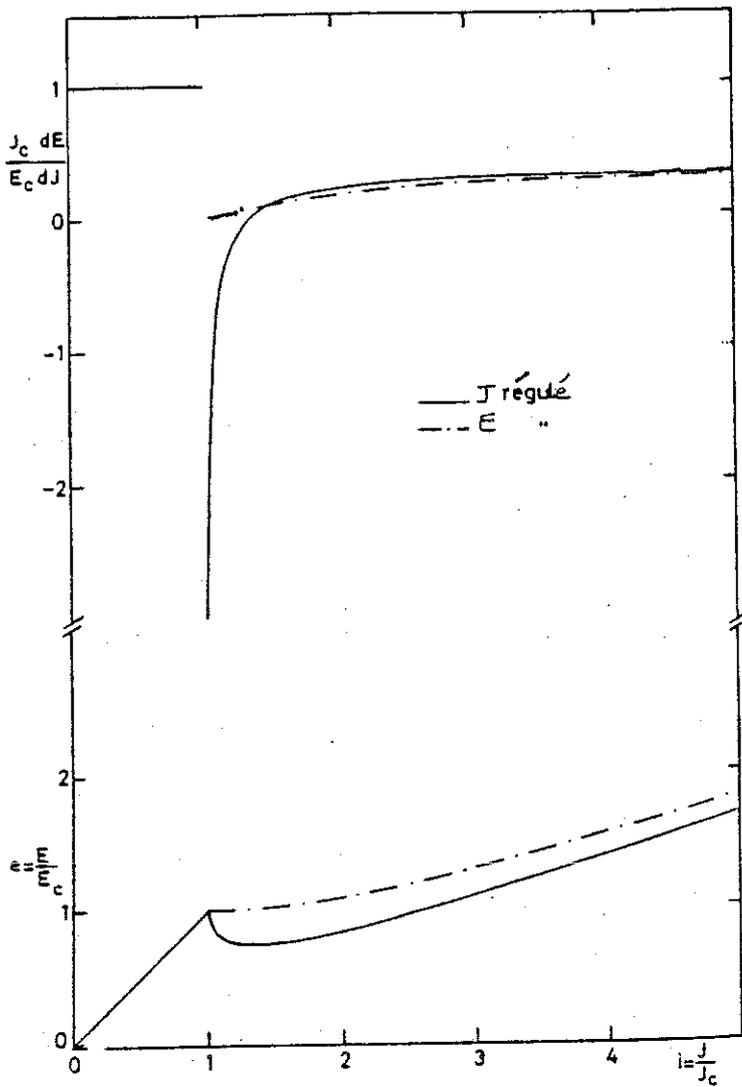


Figure 11 : Variation de $E(I)$ et dE/dI normalisé à E_c et I_c dans 2 cas. : à champ électrique ou à courant régulé.

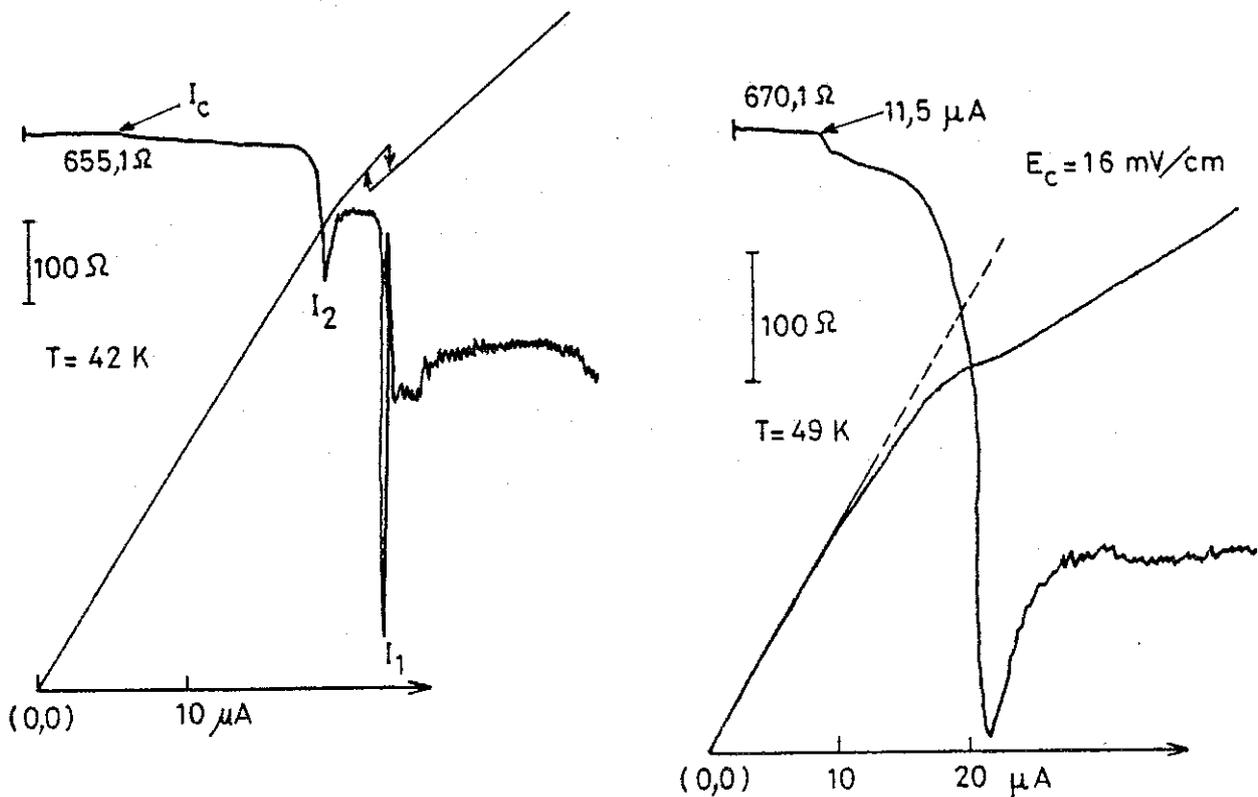


Figure 12 : Caractéristiques dV/dI et $V(I)$ obtenues expérimentalement, les discontinuités de la résistance différentielle correspondent à des discontinuités dans les courbes $V(I)$ et sont associées à des cycles d'hystérésis.

Ce comportement accidenté a été relié à la pureté des échantillons qui présenteraient alors un nombre restreint de domaines.

A chaque discontinuité dans dV/dI correspondent des anomalies dans la caractéristique $V(I)$, plus ou moins brutales suivant l'amplitude des pics. Elles ne sont donc pas imputables à un effet du pont de mesures (alternatif). Les cycles d'hystérésis qui les accompagnent ont été observés par d'autres expérimentateurs (12).

Avant d'aborder leur étude, précisons que les mesures dont il va être question vont être des mesures

- de résistances différentielles en fonction d'un courant continu variable appliqué aux bornes de l'échantillon (montage dV/dI , figure 4b du chapitre II) ;
- de caractéristique $V(I)$ (montage $V(I)$, figure 4a du chapitre II) ;
- d'analyse de fréquence par la transformée de Fourier de la tension de bruit par les techniques présentées au chapitre III (figure 1).

Toutes ces mesures sont faites à courant réglé.

§ 2. EVOLUTION DES CYCLES D'HYSTERESIS EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

Nous avons rassemblé sur le tableau 3 et sur la figure 13 les résultats obtenus pour l'échantillon CH 17.

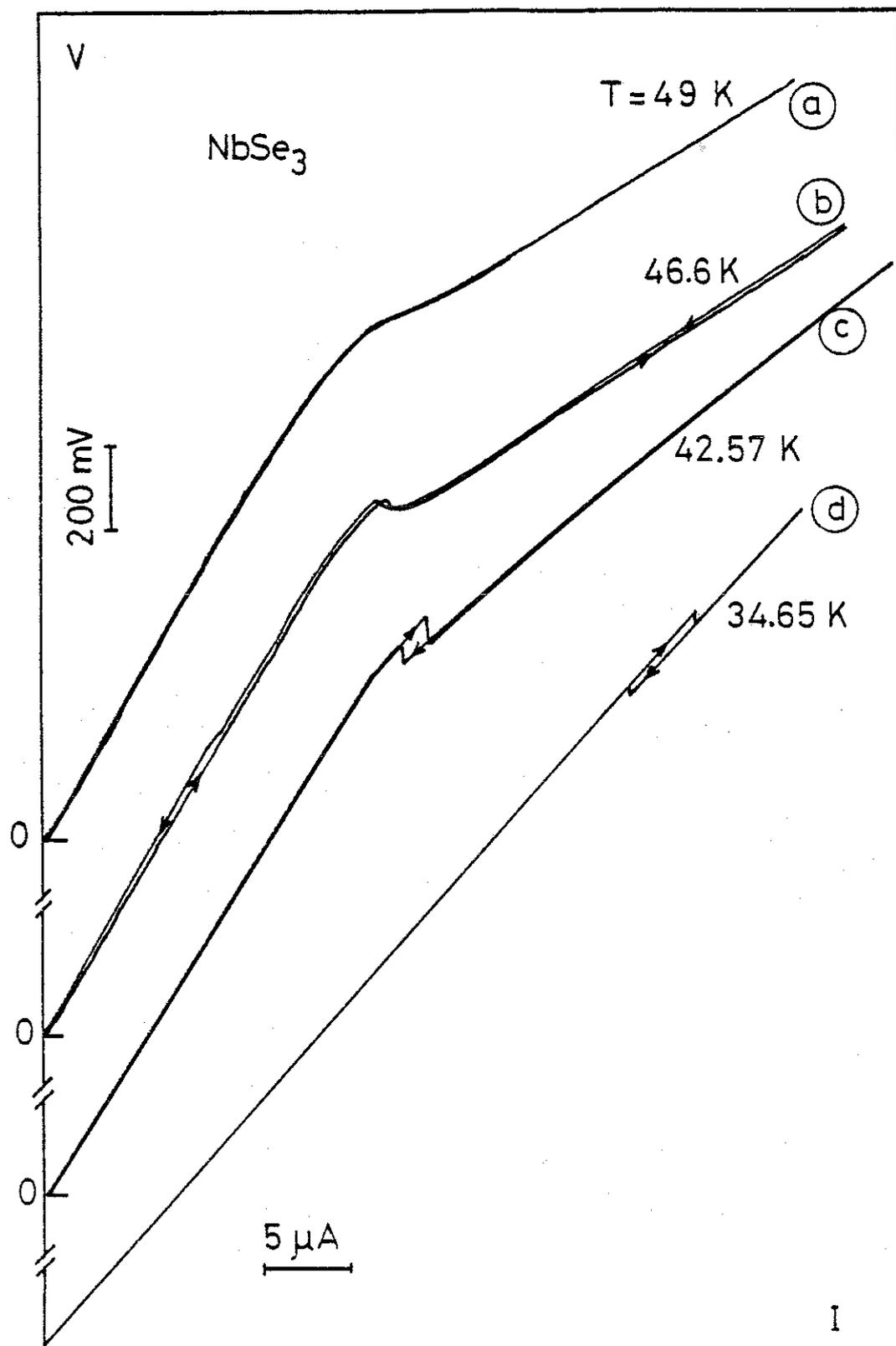


Figure 13 : Evolution des cycles d'hystérésis en fonction de la température.

Tableau 3

T(K)	I_c (μA)	I_1 (μA)	I_1/I_c	$\Delta I/I_c$	I_2 (μA)	$\frac{I_2}{I_c}$	Figures corres- pondantes
49 K	6,5	21,5 (arrondi)					cf.fig. 13 courbe a
46,6 K	7	18,75 (arrondi)					13b
45,45	7,75	20,25	2,61	$2,6 \cdot 10^{-2}$	17,5	2,25	
44,4	7,8	20,8	2,61	?	17,8	2,28	
42,57	8,2	22	2,7	0,243	19,4	2,36	13c
38,49	11,2	27,6	2,46	0,223	24,8	2,21	
34,65	14	37,6	2,69	0,357			13d

Tableau 3 : I_c est le courant critique à partir duquel le comportement non linéaire apparaît. I_2 est la première discontinuité qui apparaît. Elle est peu profonde et correspond à une petite anomalie difficilement détectable sur les caractéristiques $V(I)$. I_1 est la discontinuité à laquelle est associée un cycle d'hystérésis et nettement visible sur les courbes $V(I)$. $\Delta I/I_c$ est la largeur du cycle observé ramené en unités de champ critique.

De ces résultats, nous tirons les conclusions suivantes :

- les discontinuités ne se produisent pas pour le courant défini comme le courant critique I_c mais systématiquement à $2,2 I_c$ pour la plus petite et $2,6 I_c$ pour la deuxième, indépendamment de la température. Ces 3 courants sont visibles sur la figure 12a ;
- seule la largeur du cycle dépend de la température. A la manière des cycles d'hystérésis observés dans les ferromagnétiques dans les courbes d'aimantation en fonction du champ magnétique, leurs largeurs croissent alors que la température diminue.

§ 3. EVOLUTION DES FREQUENCES

L'évolution des fréquences dans l'échantillon CH_{17} est tout à fait remarquable par sa simplicité ce qui est rare dans les spectres observés sur les échantillons de NbSe_3 .

Nous l'expliquons par sa grande pureté :

- un rapport de résistivité grand : ~ 150 ;
- un champ critique minimum exceptionnellement bas 6 mV/an.

Chaque anomalie de la résistance différentielle se reflète dans le spectre des fréquences : au champ critique apparaissent les premières fréquences ν_0 , le fondamental, et ν'_0 . La première anomalie, en I_2 et de faible amplitude s'accompagne d'un changement de pente dans la courbe $j_{\text{ODC}}(\nu_0)$ où j_{ODC} est le courant porté par l'onde, et est défini par (cf. chapitre III) :

$$j_{\text{ODC}} = \frac{I}{S} \left(1 - \frac{R}{R_n} \right) \quad (1)$$

I est le courant appliqué aux bornes de l'échantillon ;

S est la section de l'échantillon ;

R_n est la résistance ohmique, mesurée pour $I < I_c$;

R est la résistance mesurée pour le courant $I (> I_c)$ et $R = V/I$.

Pour $I = I_1$, le courant j_{ODC} augmente brutalement, la pente $j(\nu_0)$ change et devient égale à celle observée d'une manière générale dans tous les échantillons de NbSe_3 , à savoir 25 AKHzcm^{-2} . Il apparaît alors une nouvelle fréquence ν_1 qui commence à $\nu_0/2$ et continue avec une pente égale à celle de $j_{\text{ODC}}(\nu_0)$.

La fréquence ν'_0 , jusque-là observée dans aucun échantillon, évolue très lentement en fonction du courant et disparaît en I_1 .

Les courbes $j(\nu)$ sont représentés figure 14.

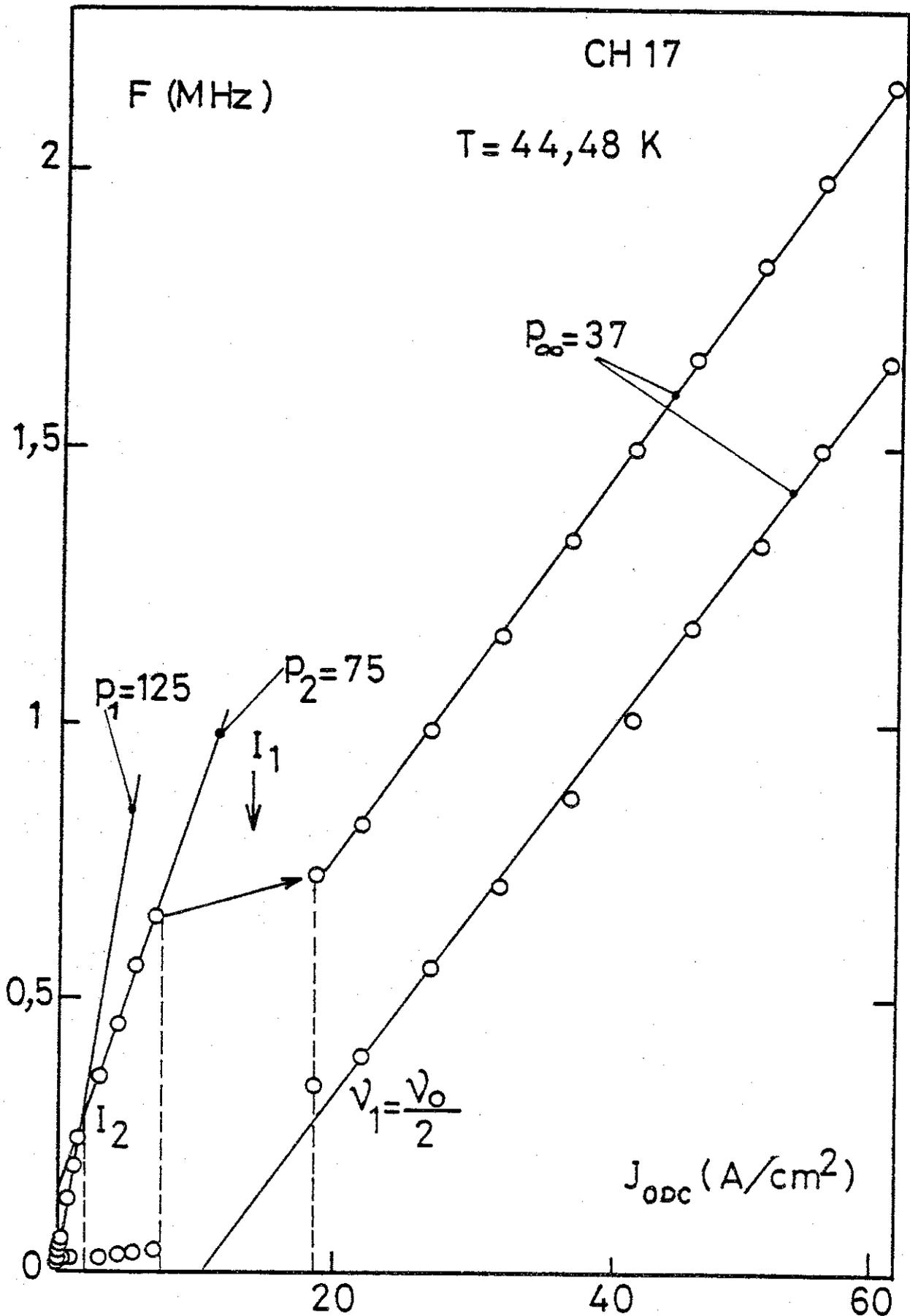


Figure 14 : Evolution de la fréquence en fonction du courant dans NbSe₃ CH 17. Cf. explication dans le texte.

Nous avons observé à plusieurs reprises des changements de pente dans les courbes $j(v)$ en basse fréquence, associés à des anomalies telles qu'en I_2 dans $NbSe_3$, mais c'est la première fois que le comportement en I_2 est aussi nettement mis en évidence.

§ 4. INTERPRETATION

Nous allons proposer une interprétation permettant de rendre approximativement compte des phénomènes observés. Pour cela, reprenons ce modèle présenté dans le § 1. Si on met en parallèle au domaine considéré une résistance de charge R , le calcul montre que la tangente en I va devenir finie, la discontinuité va s'estomper pour disparaître quand $R \rightarrow \infty$, ce qui correspond au cas où c'est la tension qui est régulée (fig. 15b).

Dans le cas opposé où c'est une résistance négative qui est mise en parallèle, on aura l'effet inverse représenté figure 15c.

Faisons à ce niveau les hypothèses suivantes : l'échantillon se présente sous forme de filaments, parallèles à l'axe des chaînes. Nous observerons une non-linéarité aux bornes de tension si la phase de l'onde se met en mouvement sur toute la longueur de l'échantillon.

Soit E_{ci} le champ critique associé au filament i de section s_i .

Nous pensons que si les courbes $v(j)$ ont une pente plus rapide vers l'origine, cela est dû au fait que l'onde est d'abord dépliée sur une partie de l'échantillon, la section utilisée dans le calcul de j (cf. équation 1) n'est pas la bonne, elle est inférieure ; soit s_1 celle qui correspond à la première pente p_1 de la figure 14. Un ou plusieurs filaments se dévient en premier, la section de l'échantillon concerné peut être déduite du rapport de la pente p_1 par rapport à p_α , pente calculée quand l'onde est dépliée sur tout l'échantillon : $s_1 = S/4$.

La partie non dépiégée - la plus importante - joue le rôle de résistance de charge et nous sommes dans le cas représenté en 15b.

Puis une autre partie se dépiège, la section maintenant concernée est

$$s_2 = S \times \frac{P_2}{P_{\alpha}} \lesssim s/2$$

La partie immobile est encore prépondérante mais plus faible, on se rapproche du cas 15a. Si le couplage entre les filaments est assez fort, elles évolueront à la même vitesse et nous continuerons à observer une seule fréquence.

La moitié de l'échantillon est alors le siège du mouvement de l'onde. Tout va se passer comme si les autres filaments allaient se dépiéger avec en parallèle une résistance négative. Les caractéristiques $V(I)$ seront représentées par des courbes du type de celles en 15 c.

Le comportement total des caractéristiques dV/dI et $V(I)$ et $j(V)$ sera alors celui représenté respectivement figure 13 et 14. De telles hypothèses nécessitent de considérer des échantillons dont les filaments auraient des champs critiques assez différents. La description inhomogène des lignes de courant faite dans la première partie de ce chapitre peut fournir aussi une origine de domaines avec des champs critiques différents.

Dans le cas de deux domaines A et B ayant indépendamment un champ critique $E_{c1}(A)$ et $E_{c2}(B)$ avec $E_{c1} > E_{c2}$, nous avons calculé qu'à cause du couplage entre les deux domaines, le mouvement de l'onde dans le domaine B ne se produit que pour $E > E_{c2}$.

Cet effet va être amplifié sur les courants critiques lorsque le courant est régulé.

En effet, lorsqu'un filament est le siège d'effets non linéaires, sa résistance décroît et donc celle de la totalité de l'échantillon. Le

courant est imposé (courant régulé), la tension augmente moins vite en fonction de I qu'en régime strictement ohmique. Les courants critiques vont être repoussés vers de plus grande valeur.

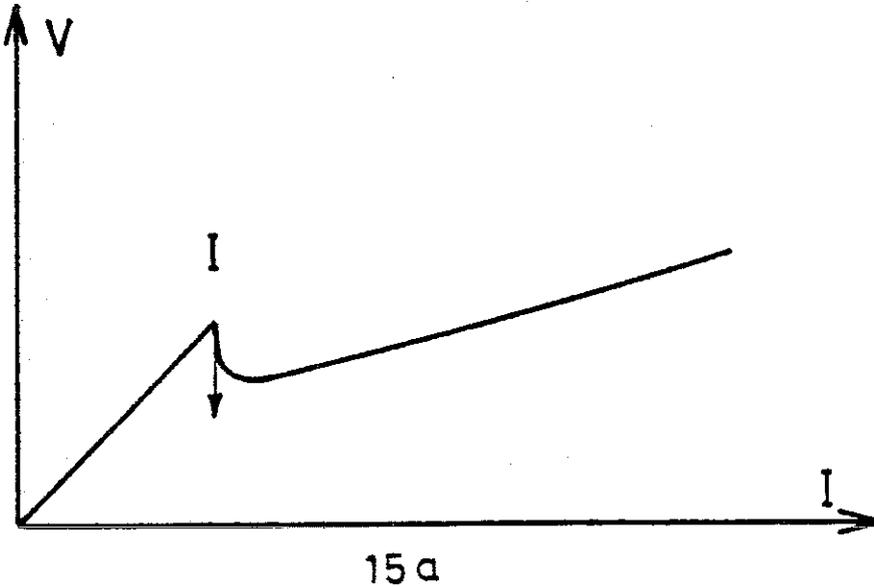


Figure 15a : Caractéristique $V(I)$ dans le cas d'un seul domaine.

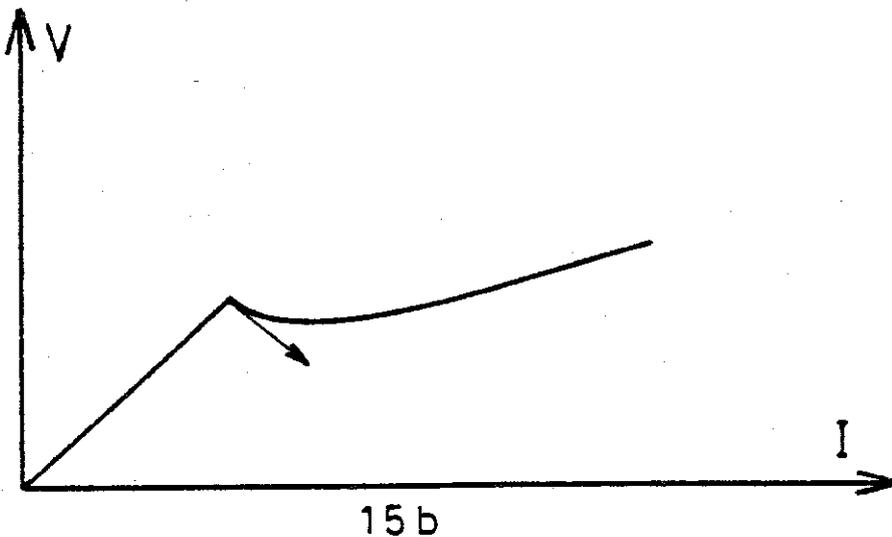


Figure 15b : Caractéristique $V(I)$ dans le cas d'une résistance de charge R parallèle au domaine.

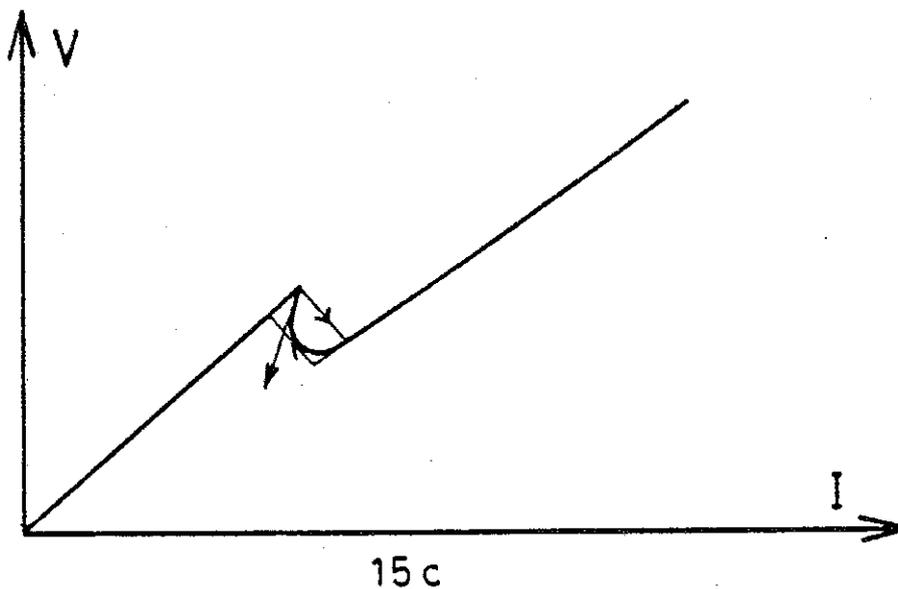


Figure 15c : Caractéristique $V(I)$ dans le cas d'une résistance négative parallèle au domaine.

CONCLUSION

Nous avons mis en évidence que les contacts avaient un effet non négligeable sur le mouvement de la phase de l'onde. Nous avons montré que l'existence des vortex à l'interface séparant la zone d'influence du contact et celle où l'onde est libre était compatible avec les valeurs expérimentales.

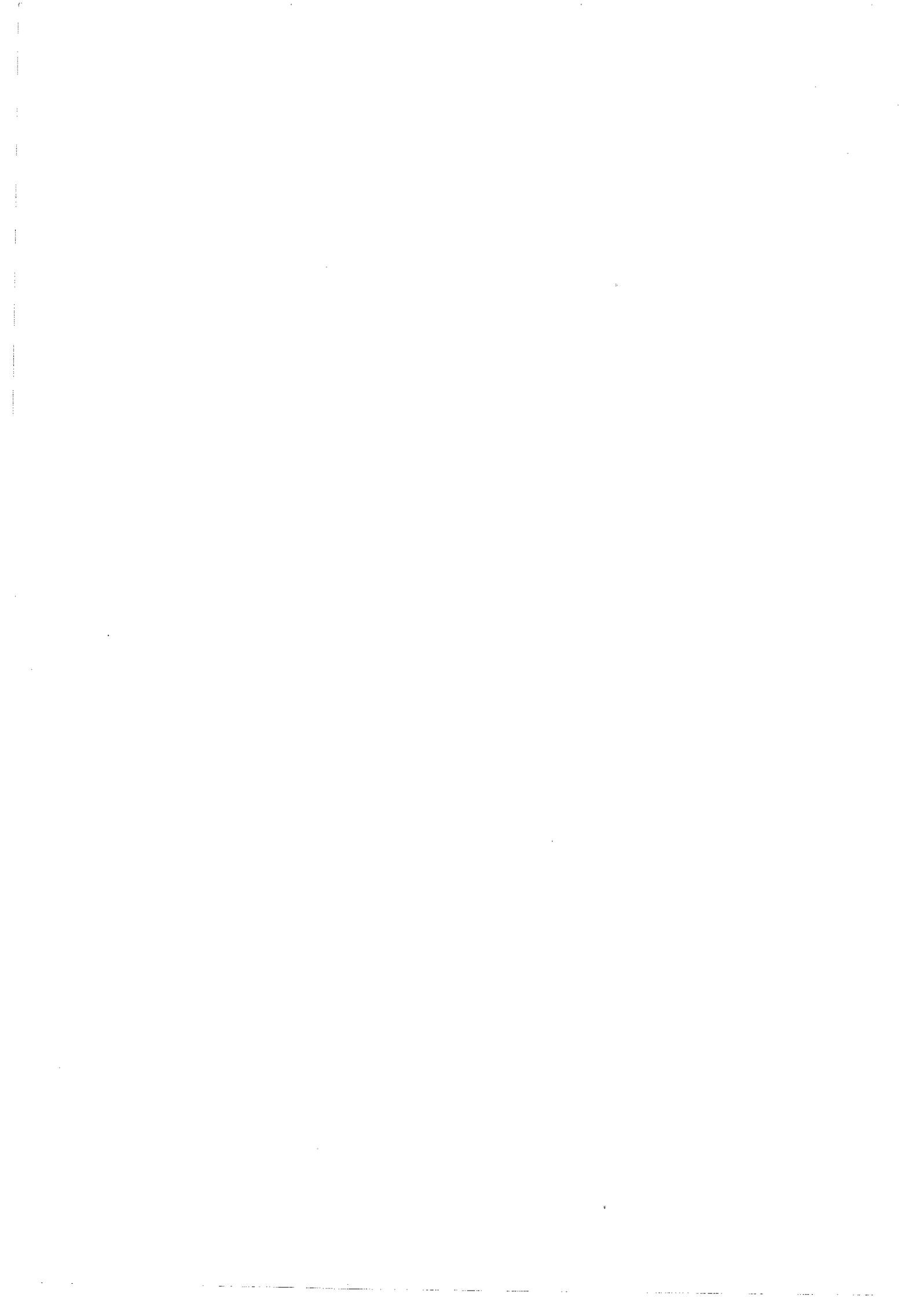
De nouvelles expériences sont nécessaires pour vérifier l'existence de ces vortex et estimer exactement l'importance qu'ils ont dans les phénomènes observés (origine des fréquences ?).

Par ailleurs, les cycles d'hystérésis observés dans NbSe_3 , pour l'onde basse température peuvent être interprétés par le couplage entre différents filaments qui composeraient l'échantillon et qui seraient dépiégés à des champs critiques différents.

D'autres phénomènes analogues ont été observés, en particulier dans $(\text{NbSe}_4)_{3,33}\text{I}$ (13). Mais dans ce cas, le cycle d'hystérésis se produit au courant critique ; les temps mis en jeu sont de plusieurs heures alors qu'ici ils sont de quelques μs et enfin les courbes $j(v)$ ne présentent pas le comportement décrit précédemment pour NbSe_3 . C'est pourquoi nous pensons que le modèle que nous proposons est spécifique à NbSe_3 , pour des raisons qui peuvent être multiples : présence d'électrons normaux, basse température, faible anisotropie.

B I B L I O G R A P H I E

1. J. BARDEEN, E. BEN JACOD, A. ZETTL et G. GRÜNER,
Phys. Rev. Letters 49, 493 (1982).
2. J. BARDEEN,
Phys. Rev. Lett. 45, 1978 (1980).
3. K.K. FUNG et J.W. STEEDS,
Phys. Rev. Lett. 45, 1696 (1980).
4. R.M. FLEMING,
Solid State Comm., 43, 167 (1982).
5. C.H. CHEN, R.M. FLEMING et P.M. PETROFF,
Phys. Rev. B27, 4459 (1983).
6. P.A. LEE et T.M. RICE,
Phys. Rev. B19, 3970 (1979).
7. P. MONCEAU, J. RICHARD et M. RENARD,
Phys. Rev. B25, 931 (1982).
8. J. BARDEEN
in Proceedings of the International Conference of Low Dimensional
Conductors, Boulder, Colorado, 1981 (Mol. Cryst. Liq. Cryst. 81, 1
(1982)).
9. N.P. ONG, G. VERMAS et MAKI,
à paraître.
10. N.P. ONG et G. VERMA,
Phys. Rev. B 27, 4495 (1983).
11. J.C. GILL,
Solid State Communications 44, 1041 (1982).
12. A. ZETTL et G. GRÜNER,
Phys. Rev. B26, 2298 (1982).
13. Z.Z. WANG, P. MONCEAU, M. RENARD, P. GRESSIER, L. GUEMAS, A. MEERSCHAUT,
sous presse, Solid State Communication.



C. O. N. C. L. U. S. I. O. N. S

Nous avons tenté d'aborder dans ce travail le problème de la cohérence à longue distance des ondes de densité de charge dans NbSe_3 . L'établissement de cette cohérence s'effectue à la transition de Peierls T_p . Dans l'état tridimensionnel, pour $T < T_p$, les mesures aux Rayons X indiquent une cohérence le long de l'axe des chaînes supérieure à 1μ . Dans NbSe_3 , cet ordre tridimensionnel est précédé d'un régime de fluctuations qui, pour la transition haute température, ne s'étend que de quelques degrés au-dessus de T_p . Ces fluctuations sont unidimensionnelles et résistives et la caractéristique tension-courant est non linéaire pour toute valeur du champ électrique - il n'y a pas de champ seuil. Ce champ seuil n'est mesuré que lorsque les fluctuations sont tridimensionnelles ou naturellement dans l'état condensé. L'analyse en température nous a conduit à l'obtention des exposants critiques pour $T > T_p$ et $T < T_p$. Nous montrons que pour $T < T_p$ le champ seuil et le gap de Peierls ont des variations thermiques avec des exposants en température opposés de signe.

De la valeur du champ critique continu et de l'analyse de la réponse continue lorsqu'on applique une radio fréquence de large amplitude nous a permis d'accéder à la fréquence de piégeage, nous avons obtenu en suivant le modèle de Bardeen des longueurs de corrélation où l'onde de charge est en phase sur des longueurs de quelques dizaines de microns.

Nous avons essayé d'accéder aux propriétés de transport avec des distances intercontacts inférieures à la largeur de tels domaines. Les difficultés de telles mesures sont nombreuses, l'une en particulier concernant la détérioration de nos échantillons avec notre méthode de mesure. Nous nous sommes rendus vite compte que les propriétés mesurées n'étaient pas indépendantes des électrodes, de leurs distances, de leur largeur par rapport à l'épaisseur de l'échantillon. En effet,

l'électrode impose sous elle une région où l'onde de densité de charge est au repos, séparée de la région entre les électrodes où elle est en mouvement par une barrière. De la mesure de la tension critique, en fonction de la distance interélectrode, nous avons déduit une tension V_0 qui correspond à l'énergie de création de cette paroi. Nous montrons par des critères énergétiques que cette paroi ne peut être totalement normale; par contre, nous trouvons un bon accord si les charges liées au mouvement de l'onde sont évacuées par des vortex dont le diamètre est la longueur de cohérence BCS de l'onde. Ce résultat tendrait à favoriser un modèle identique proposé par K. Maki qui est tout à fait similaire à celui d'un "weak-link" supraconducteur et conduirait à suggérer que la source du signal périodique pourrait être l'équivalent de la fréquence Josephson lorsque la phase du paramètre d'ordre au contact saute de 2π périodiquement.

De nombreux problèmes restent cependant: il sera nécessaire de tester plus précisément le modèle de "vortex" en étudiant, sur des contacts de taille variée et des échantillons d'épaisseur différente, la formation de cette nappe de vortex. Il est aussi tout à fait essentiel de s'assurer qu'un tel modèle est applicable aux autres composés présentant des propriétés non enrichies, tels TaS_3 , $(TaSe_4)_2I$, $(NbSe_4)_{3,33}I$. L'évolution des domaines en température est aussi cruciale. En effet, dans tous les composés, on peut remarquer que le champ critique augmente très rapidement à basse température, exponentiellement même lorsque T décroît en dessous de T_p pour $(TaSe_4)_2I$. Ce résultat est difficile à comprendre car lorsque la bande interdite associée à la transition de Peierls est bien développée, une origine au renforcement du piégeage doit être trouvée. L'observation des domaines a bien été faite par des mesures en champ sombre par microscopie électronique, mais l'évolution de ces domaines en température et aussi lors du passage d'un courant au-delà d'un courant critique demeure un besoin pour une analyse plus microscopique des phénomènes que nous avons étudiés.

R E S U M E

NbSe_3 fut le premier composé à présenter des propriétés de transport non linéaires qui furent associées au mouvement des ondes de densité de charge qui apparaissent à $T_1 = 145 \text{ K}$ et $T_2 = 59 \text{ K}$. L'extrême faible valeur du champ électrique seuil ($\sim 10 \text{ mV/cm}$ pour les échantillons les plus purs) a amené à définir un volume macroscopique où la phase de l'onde de densité de charge est cohérente pour assurer sa stabilité par rapport à l'agitation thermique. C'est l'étude de cette cohérence à longue distance qui fait l'objet de cette thèse.

L'ordre tridimensionnel (chapitre IV) de l'onde de densité de charge s'établit à la transition de Peierls. Au-dessus de cette température, pour les transitions haute température, des fluctuations critiques sont observées sur quelques degrés - ces fluctuations sont unidimensionnelles et résistives et les caractéristiques tension-courant sont faiblement non linéaires pour toute valeur du champ électrique. En dessous de T_1 , nous avons déterminé les coefficients critiques du champ électrique seuil et de la conductivité électrique.

De la mesure du champ seuil et de la réponse continue à champ radiofréquence de large amplitude qui nous permet d'accéder à fréquence de piégeage, nous avons déduit, en suivant le modèle de Bardeen, une longueur de corrélation de l'onde de densité de charge qui pour NbSe_3 est de quelques dizaines de microns (chapitre V).

Nous avons enfin étudié les propriétés de transport avec des distances interélectrodes variables en descendant jusqu'à 20μ et donc plus petites que la dimension des domaines de Bardeen (chapitre I), nous montrons que les effets intrinsèques de longueur sont masqués par les problèmes des contacts. L'analyse des équipotentiels créés par les contacts amène à définir une barrière entre une zone de l'échantillon sous le contact où l'onde est au repos et une zone intercontacts où elle est en mouvement. De la mesure de la tension critique en fonction de la longueur intercontacts, nous déduisons une tension qui est reliée à l'énergie de création de cette paroi. Nos expériences nous conduisent à une barrière formée d'une rangée de vortex en bon accord avec un récent modèle de K. Maki.

MOTS-CLES

Transition de Peierls, mode de Fröhlich, onde de densité de charge, bruit, effet non linéaire, fluctuations, exposant critique, cohérence.

