

THESE

présentée par

FRANCOIS ZOUGMORE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR
de

L'UNIVERSITE SCIENTIFIQUE,
TECHNOLOGIQUE ET MEDICALE
DE GRENOBLE

Spécialité:

Instrumentation et Mesures

Sujet

AUTOMATISATION DE MESURES DE CHALEUR
SPECIFIQUE
PROPRIETES THERMODYNAMIQUES A TRES
BASSES TEMPERATURES DES ALLIAGES AMORPHES
METALLIQUES SUPRACONDUCTEURS $Zr_{1-x}Cu_x$
PREPARES PAR PULVERISATION CATHODIQUE

Soutenue le 30 JUILLET 1987 devant la commission d'examen :

Président DESRE P.

EXAMINATEURS

de GOER A.M
SOULETIE J.
DUMOULIN L.
LASJAUNIAS J.C

Dans ce mémoire nous présentons:

-la technique d'élaboration, la caractérisation et les études structurales "fines" de $\alpha\text{-Zr}_{1-x}\text{Cu}_x$ obtenu par pulvérisation cathodique

-la technique transitoire de mesure de chaleur spécifique à très basses températures (80mK-7 K) ; l'automatisation de l'acquisition et du dépouillement des données expérimentales

-une étude systématique des propriétés thermodynamiques et supraconductrices du système $\alpha\text{-Zr}_{1-x}\text{Cu}_x$ ($x=19,20,27,32,38$ et 48). Nous avons fait une comparaison avec les trempés du liquide (T.L) pour $x > 0.25$. Et ce, aussi bien dans l'état brut de préparation qu'à l'état recuit après traitement thermique à 200°C ou 250°C pendant une heure:

a) la densité d'états électroniques au niveau de Fermi est plus forte que dans les T.L., surtout à forte concentration de Zr. Elle est très sensible à la relaxation structurale, même à la température ambiante

b) la température de Debye est plus faible ($< 25\%$) que dans les T.L. . A l'opposé des T.L. les pulvérisés voient une augmentation systématique de cette température après recuit

c) la transition supraconductrice est universelle pour les deux types d'alliages. Ce qui implique que la très forte densité d'états électroniques (des pulvérisés) n'a pas une influence déterminante sur T_c

d) la condensation en paires de Cooper est totale dans l'état supraconducteur. Le critère d'égalité d'entropie à T_c pour les états supraconducteur et normal est généralement bien vérifié. Il y a un assez bon accord avec la théorie B.C.S. pour les différents paramètres thermodynamiques

La résistivité électrique et le champ critique H_{c2} ne présentent pas de comportement particulier par rapport aux T.L.

e) La contribution des excitations de basses énergies ou S.D.N. (système à deux niveaux) est plus élevée que dans les T.L. . Systématiquement elle diminue avec le traitement thermique



A TOUS MES AMIS :



Remerciements :

Ce travail a été effectué au Centre de Recherches sur les Très Basses Températures du C.N.R.S. de Grenoble. Toute ma reconnaissance à Messieurs D. Thoulouze et J. Flouquet d'avoir bien voulu m'accueillir dans ce laboratoire.

J'exprime mes plus sincères remerciements à Monsieur J.C. Lasjaunias, pour son soutien moral et matériel dans les moments difficiles, sa disponibilité de tous les instants et son appui effectif apporté durant la phase finale de ce mémoire.

Je remercie Madame A.M. de Goër et Monsieur J. Souletie pour avoir bien voulu assumer la tâche de rapporteur de cette thèse, travail qu'ils ont mené à bien avec compréhension et rapidité.

Toute ma reconnaissance à Monsieur le Professeur P. Desre, d'avoir bien voulu présider le jury de cette thèse.

Que Monsieur L. Dumoulin, du C.N.R.S. d'Orsay, membre du jury, trouve ici l'expression de ma gratitude pour les encouragements et l'intérêt qu'il a portés à mon travail.

Mes remerciements à Monsieur O. Laborde, du Service National des Champs Intenses, pour les mesures de résistivité électrique ainsi que les riches discussions pour une meilleure approche des problèmes des matériaux amorphes.

Toute ma reconnaissance à Monsieur O. Béthoux et à tout le service de Métallurgie du laboratoire pour avoir bien voulu mettre à ma disposition de bons alliages amorphes supraconducteurs.

Je remercie Monsieur B. Waksman du Service Informatique et les chercheurs du Service Electronique qui ont bien voulu mettre à ma disposition les moyens informatiques et électroniques nécessaires à mon travail.

Ma reconnaissance à Monsieur A. Ravex et Madame M. Grosmaire pour leur collaboration efficace.

Toute ma reconnaissance à Monsieur Valentin, Président des Etudes Doctorales, responsable du D.E.A. "Instrumentation et Mesures" pour sa sollicitude bienveillante à mon égard.

Toute ma reconnaissance à Monsieur D. Bloch, Président de l'I.N.P.G. et Monsieur Moret, Directeur de l'I.E.G., pour avoir bien voulu m'accueillir parmi le corps enseignant de l'Institut.

Je tiens enfin à exprimer toute ma reconnaissance et mes remerciements à l'ensemble des chercheurs et techniciens du laboratoire, en particulier à Mesdemoiselles D. Devillers et F. Alessi qui ont su avec patience mettre en une jolie forme ce mémoire.

TABLE DES MATIERES

<u>INTRODUCTION :</u>	1
Références	4
<u>CHAPITRE I :</u> Elaboration et caractérisation des échantillons	5
I- PREPARATION	8
II- CARACTERISATION	10
1°) <u>Analyse chimique</u>	
A. Détermination de la concentration en cuivre	
B. L'analyse en hydrogène	
2°) <u>Densité</u>	13
3°) <u>Position du 1° halo de diffraction des Rayons-X</u>	13
4°) <u>Analyse thermique différentielle</u>	14
A. Détermination des pics de cristallisation et des températures de transition vitreuse	
B. Effets de relaxation exothermique irréversible	
5°) <u>Etudes structurales "fines"</u>	17
A. Diffusion des Rayons-X aux petits angles	
a)- Pour l'état brut de pulvérisation (ou vieilli à 300 K)	
b)- Pour l'état recuit à 200° C pendant une heure	
c)- Les échantillons recuits sept heures à 200° C	

B. EXAFS ("Extended X-Ray absorption Fine structure")

C. Résistivité électrique

Références

23

CHAPITRE II: Technique expérimentale et automatisation de
l'acquisition et du dépouillement

24

I – TECHNIQUE EXPERIMENTALE

1°) Groupe de mesure

27

2°) Méthode de la mesure de chaleur spécifique

29

II – AUTOMATISATION DE L'ACQUISITION ET DU DEPOUILLE-
MENT

32

1°) Automatisation de l'acquisition

A. Dispositif de mesure

a)– Résistance à mesurer

b)– Pont de mesure

c)– Convertisseur analogique–numérique

d)– La boîte à fibre optique

e)– Le micro–ordinateur

f)– Organe d'enregistrement et de contrôle

B. Opérations

2°) Automatisation du dépouillement

40

A. Calcul des indices

B. Régression

C. Egalisation des aires

D. T et mc : a)– Détermination de T

b)– Détermination de mc

3°) <u>Difficultés rencontrées</u>	45
A. Des ponts de mesure	
B. De la source de courant et la boîte à décade	
Références	48

CHAPITRE III : Analyse des résultats

I- RESULTATS EXPERIMENTAUX ET METHODE D'ANALYSE	52
1°) <u>Résultats expérimentaux</u>	
2°) <u>Méthode d'analyse des résultats</u>	53
A. Etat normal	
B. Transition supraconductrice et excitations de basse énergie	
II- PROPRIETES THERMODYNAMIQUES A TRES BASSES TEMPERATURES DES ALLIAGES SUPRACONDUCTEURS AMORPHES $Zr_{1-x}Cu_x$	61
1°) <u>A l'état normal</u>	62
A. Densité d'états électroniques	63
a) Concernant γ_N et $N_\gamma(E_F)$	69
b) Concernant γ_{Hc} et $N_{Hc}(E_F)$	71
B. Température de Debye	73

2°) <u>Propriétés supraconductrices</u>	76
A. Transition supraconductrice	76
a) Saut relatif $\frac{\Delta C_p}{\gamma T_c}$ à la transition	
b) Température de transition – Relation avec θ_D et $N(E_F)$ – Force de couplage	
B. Chaleur spécifique à l'état supraconducteur : C_{es}	88
C. Les excitations de basses énergies	121
Références	134
<u>CHAPITRE IV</u> : Résumé – Conclusion	136
<u>ANNEXES</u>	142
ANNEXES 1 = Programmes	143
ANNEXES 2 = Autres publications : $Zr_{1-x}M_x$	157
ANNEXES 3 = Chaleur spécifique des composés unidimensionnels $(TaSe_4)_2 I$ et $NbSe_4$	173

INTRODUCTION

Historiquement, c'est depuis une dizaine d'années que les physiciens se sont vraiment intéressés aux amorphes, quand on a découvert que ces matériaux présentaient des propriétés à très basses températures ($T \leq 1$ K) qui différaient considérablement des cristallins :

- Des mesures de chaleur spécifique et de conduction thermique (Zeller and Pohl, 1971 ; Stephens et al, 1973 ; Lasjaunias et al, 1972 et 1974 ; Zaitlin and Anderson, 1974) montraient que les solides amorphes isolants présentaient des propriétés thermiques notablement différentes de celles à l'état cristallin.

- Des mesures de propriétés acoustiques (Hunklinger et al, 1972 ; Piché et al, 1974 ; Golding et al, 1973) et diélectriques d'isolants amorphes à basses températures montraient une variation relative logarithmique, avec la température, de la vitesse du son et de la constante diélectrique, ainsi qu'une saturation de l'atténuation ultrasonore résonante.

Ces propriétés spécifiques furent alors généralement bien interprétées dans le cadre de la théorie des états "tunnel" ou systèmes à deux niveaux (P.W. Anderson et al, 1972 ; W.A. Phillips, 1972 ; Jäckle, 1972), excitations de basses énergies spécifiques de l'état désordonné (article de synthèse dans *Amorphes Solids* - 1981).

Il apparut intéressant d'étudier les solides amorphes métalliques afin de savoir si les propriétés particulières relevées dans les isolants amorphes s'observaient dans ces solides de structure atomique très différente. En effet, les métalliques présentent un empilement compact par rapport aux liaisons directionnelles covalentes des diélectriques (voir "*Glassy Metals*" - I - Springer Verlag - Vol. 46 - 1981).

D'abord étude du système *Pd-Cu-Si* par Chen et Haemmerle (1972), Golding et al (1972), Bellessa et Béthoux (1977), Lasjaunias et al (1978).

Puis étude des *Alliages supraconducteurs* :

- a-LaZn par Béthoux et al (1980)

- Alliages à base de Zirconium et d'autres métaux de transition (Fe, Ni, Cu, Mo, ...) par Lasjaunias et Ravex (1981), v. Löhneysen et al. (1980-81), Garoche (1982), Altounian et Strom-Olsen (1983). C'est dans le cadre de l'étude des propriétés thermiques de ces alliages, à la concentration $Zr_{1-x}M_x$ ($x \sim 25-30$), préparés par pulvérisation cathodique, réalisée par Ravex et Lasjaunias (A. Ravex, thèse d'Etat 1986), que nous avons entrepris une étude systématique de la chaleur spécifique de la série $Zr_{1-x}Cu_x$ pour laquelle de nombreuses études avaient été effectuées sous la forme d'alliages obtenus par ultra-trempe du liquide. En effet, des expériences structurales avaient démontré le caractère plus désordonné des échantillons préparés par pulvérisation cathodique (technique de "trempe" de phase vapeur sur substrat froid), ce qui motivait une étude thermodynamique comparative.

Nous présentons dans ce mémoire des résultats de chaleur spécifique à très basse température ($80 \text{ mK} \rightarrow 7 \text{ K}$), obtenue par une technique transitoire, dans la gamme de concentration : $Zr_{81}Cu_{19}$, $Zr_{73}Cu_{27}$, $Zr_{68}Cu_{32}$, $Zr_{62}Cu_{38}$ et $Zr_{52}Cu_{48}$, pour des échantillons successivement dans l'état "brut de préparation" et dans l'état relaxé par traitement thermique modéré (200 ou 250°C , 1 hr).

Nous présentons l'analyse des résultats : propriétés à l'état normal et à l'état supraconducteur (densité d'états électroniques au niveau de Fermi, température de Debye θ_D , couplage électron-phonon, champ critique thermodynamique, etc ...) et systèmes à deux niveaux (S.D.N.), en y incluant les résultats obtenus précédemment par Ravex et al. sur $Zr_{77}Cu_{23}$ et un premier alliage $Zr_{81}Cu_{19}$ (I) "brut".

Nous reportons aussi les résultats supplémentaires obtenus par d'autres techniques : résistivité électrique et champ critique H_{c2} (grâce à O. Laborde), analyse thermique différentielle (grâce à Mireille Harmelin - C.E.C.M.-Vitry), EXAFS (en collaboration avec A. Sadoc, LURE-Orsay). Nous comparerons systématiquement les résultats des échantillons "pulvérisés" à ceux obtenus par ultra-trempe du liquide.

L'ensemble de notre travail est exposé dans ce mémoire suivant le plan ci-après :

- I - Elaboration et caractérisation des échantillons
- II - Technique expérimentale et automatisation de l'acquisition des données et du dépouillement des résultats
- III - Analyse des résultats : propriétés à l'état normal et l'état supraconducteur - Excitations de basse énergie (système à deux niveaux).

IV - Conclusion

En annexes sont reportés des résultats expérimentaux de mesures d'autres systèmes d'échantillons qui attestent du pas qualitatif effectué quant au gain en temps et en précision : $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$, NbSe_4 , ainsi que les résultats de mesures de chaleur spécifique de fermions lourds (UBe_{13} et UPt_3) mesurés par Ravex et ceux de l'hémoglobine oxygénée et désoxygénée mesurés par Marguerida Godinho et Ravex.

REFERENCES

- Anderson P.W., Halperin B.I. and Varma C.H., *Phil. Mag.* 25 (1972) 1.
- Bellessa G. and Béthoux O., *Phys. Lett.* 62A (1977) 125.
- Chen H.S. and Haemmerle W.H., *J. Non-Cryst. Solids* 11 (1972).
- Golding B., Bagley B.G. and Hsu F.S.L., *Phys. Rev. Lett.* 29 (1972) 68.
- Golding B., Graebner J.E., Halperin B.I. and Schultz R.J., *Phys. Rev. Lett.* 30 (1973) 223.
- Hunklinger S., Arnold W., Stein S., Nava R. and Dransfeld K., *Phys. Lett.* 42A (1972) 253.
- Lasjaunias J.C., Maynard R., Thoulouze D., *Solid State Commun.* 10 (1972) 215.
- Lasjaunias J.C., Thoulouze D., Pernot F., *Solid State Commun.* 14 (1974) 957.
- Lasjaunias J. C., Ravex A., Vandorpe M. and Hunklinger S., *Solid State Commun.* 17 (1975) 1189.
- Löhneysen H.v. : *Phys. Rep.* 79 (1981) 161.
- Löhneysen H.v., Platte M., Sander W., Schink H.J., Minnigerode G.v. and Samwer K., *J. Phys. C8*, T41 (1980) C8-745.
- Phillips J.C., *Phys. Rev. B* 24 (1981) 1744.
- Phillips W.A., "Amorphous Solids, Low Temperature Properties", Springer Verlag n° 24 (1981).
- Phillips W.A., *Philosophical Mag. B* 43 (1981) 747.
- Phillips W.A., *J. Low Temp. Phys.* 7 (1972) 351.
- Piche L., Maynard R., Hunklinger S., Jäckle J., *Phys. Rev. Letters* 32 (1974) 1426.
- Ravex A., Thèse Ingénieur Docteur, Grenoble (1976).
- Ravex A., Thèse d'Etat, Grenoble (1986).
- Ravex A., J.C. Lasjaunias, O. Béthoux, *Solid State Commun.* 40 (1981) 853.
- Stephens R.B., Cieloszyk G.S., Salinger G.L., *Phys. Lett.* 38A (1972) 215.
- Stephens R.B., *Phys. Rev. B* 8 (1973) 2896.
- Zaitlin M.P., Anderson A.C., *Phys. Rev. Lett.* 33 (1974).
- Zeller R.C., Pohl R.O., *Phys. Rev. B* 4 (1971) 2029.

CHAPITRE I

***ELABORATION, CARACTERISATION
ET
ETUDES STRUCTURALES "FINES" DES ECHANTILLONS***

Dans ce chapitre, nous traiterons :

- de la préparation des échantillons,
- de leur caractérisation : Analyse chimique, densité, position du 1er halo de diffraction des Rayons X (contrôle de l'amorphicité), analyse thermique différentielle.

Nous parlerons également des études structurales "fines" qui ont été faites dans le but d'une meilleure caractérisation : diffusion de rayons X aux petits angles, "Extended X-ray absorption fine structure" (EXAFS).

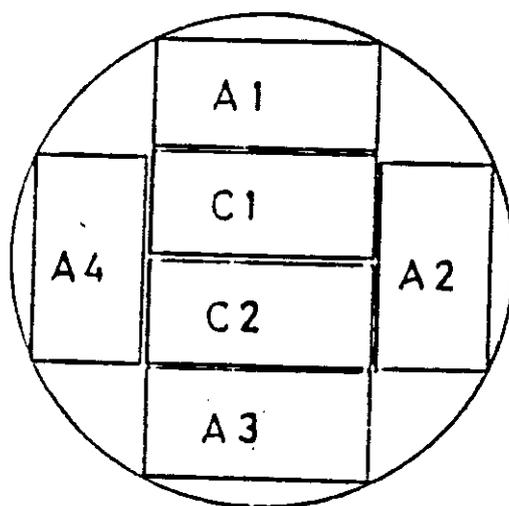
I - PREPARATION

La série d'alliages $Zr_{1-x}Cu_x$ ont été élaborés au laboratoire par le service Métallurgie à partir de zirconium (4N) et de cuivre (5N). Ils ont été préparés par la technique de pulvérisation cathodique avec dépôt sur substrat froid, sous atmosphère réduite d'argon.

Les conditions de préparation sont les suivantes :

- Pression d'argon : $5 \cdot 10^{-3}$ torr
- Courant ionique : 100 à 400 mA
- Tension : 600 V
- Vitesse de pulvérisation : $\sim 10 \mu\text{m/h}$
- Temps moyen : 5 à 10 h

Le dépôt s'effectue *directement* sur un substrat de cuivre dont la surface a été sablée, refroidi par circulation d'azote liquide (dépôt à 77 K). Ce substrat est composé de 6 facettes rectangulaires constituant approximativement une calotte sphérique (Fig. 1-1).



2 plaquettes au centre
 C_1, C_2
 4 dans les ailes $A_1,$
 A_2, A_3, A_4

On obtient ainsi 6 plaquettes d'échantillons de dimensions 23 x 46 mm, d'épaisseur $\approx 80-100 \mu\text{m}$ et de quelques centaines de milligrammes. Les concentrations nominales en cuivre sont comprises entre 20 et 50 % (TABLEAU 1-1). Les concentrations, analysées elles, sont de l'ordre de 1 % à 2 % inférieures aux nominales (cf. Tableau 1-2).

Tableau 1-1- : Densités des différents échantillons suivant les plaquettes
(C₁,C₂ : Centres ; A₁,A₂,A₃,A₄ : Ailes)

x _{nom.} at%Cu	MD36 20(I)	MD50 20(II)	MD32 24	MD34 24	MD35 24	MD21 24	MD53 28	MD40 33	MD41 40	MD43 50
C ₁	6,75	6,73	6,81	6,82	6,80	6,83	6,87	6,97	7,09	7,31
C ₂	6,75	6,74	6,81	6,82	6,80		6,88	6,97	7,09	7,31
A ₁		6,73	6,81	6,83	6,84	6,84	6,89	6,98	7,10	7,30
A ₂	6,74	6,74	6,81	6,80	6,79	6,78	6,89	6,98	7,09	7,31
A ₃	6,75	6,75	6,83	6,81		6,84	6,90	6,96	7,08	7,31
A ₄	6,76	6,75	6,84	6,81		6,84	6,90	6,98	7,10	7,31

Tableau 1-2 : Concentration en cuivre – Teneur en hydrogène

Concentration nominale	Concentrations analysées		Echantillons mesurés en Cp (suivant composition en ailes et centres)	Teneur en H	
	Ailes	Centres			
20 (I) et (II)	19,0	18,4	MD-36	19,0	non analysé
			MD-50	18,8	< 1 %at
24	22,9	22,2	MD-21	22,7	~23 non analysé
			MD-32	22,9	< 1 %at
			MD-34		< 1 %at
28	26,8	26,0	MD-53	26,7	~27 non analysé
33	32,0	31,1	MD-40	31,5	~32 ≤ 1 %at
			recuit	32,0	
40	38,5	37,6	MD-41	38,1	~38 < 1 %at
50	48,5	47,5	MD-43	48,1	~48 < 1 %at

II - CARACTERISATION

1°) Analyse chimique

a) Détermination de la concentration en cuivre

Des mesures de composition chimique des différents échantillons ont montré un écart entre concentration réelle et la concentration nominale, même de plaquette à plaquette. Mais cet écart n'est pas important. Sur le tableau 1-2, l'analyse de plaquette à plaquette qui y est reportée montre un écart qui est de l'ordre de 1-1,5 % pour les centres (C_1, C_2) et de 1,6-2,5 % pour les ailes (A_1, A_2, A_3, A_4), ce qui donne une concentration réelle moyenne qui est inférieure à la nominale de l'ordre de 1 % pour les concentrations en cuivre inférieures à 40 %at. et de 2 % pour les concentrations en cuivre supérieures ou égales à 40 %at. Cette variation en concentration entraîne celle en densité, d'où une inhomogénéité qui s'est trouvée confirmée par une transition supraconductrice assez large, du même ordre cependant que les trempés de liquide (Garoche et al, 1982 ; Samwer et al, 1982 ; Altounian-Strom-Olsen, 1983).

b) L'analyse en hydrogène

Un sujet de préoccupation concernant les échantillons amorphes est la présence de gaz résiduels inclus lors de la préparation, inclusion pouvant contribuer aux propriétés physiques mesurées. Ainsi, les mesures de Mizutani et al (1985) sur des systèmes $Zr_{67}Pd_{33}$ hydrogénés montrent un effet dramatique sur la température critique de transition supraconductrice, même à faible niveau d'hydrogène (quelques % atomiques) : Dans $Zr_{67}Pd_{33}$ et $Zr_{67}Ni_{33}$, pour 8 à 10 %at. d'hydrogène, on a une baisse de T_c de l'ordre de 0,5 à 0,7 K. Aussi était-il important de faire l'analyse en hydrogène afin de détecter sa présence dans nos échantillons. Cette analyse, effectuée au Service de Micro-Analyse du CNRS de Gif-sur-Yvette par la méthode de Coulométrie, a montré, tel que reporté au tableau 1-2, que la présence en hydrogène était dans la limite de la détection, environ 0,01 % poids, soit ≤ 1 %at. Concernant l'argon, une analyse de perte de poids au cours de la fusion sous vide pour $Zr_{76}Cu_{24}$ a montré un contenu maximum d'argon possible de 0,4 %at. (Ravex et al., 1984).

**Tableau 1-3 : Densités moyennes des échantillons mesurés
Concentrations réelles et masse molaire**

Concentration nominale	Concentrations réelles	Masse molaire (g)	Traitement thermique	Densité (gcm ⁻³)
Zr ₈₀ Cu ₂₀ (I)	Zr ₈₁ Cu ₁₉	85,96	"Brut"	6,745
Zr ₈₀ Cu ₂₀ (II)	Zr ₈₁ Cu ₁₉	85,96	"Brut"	6,745
Zr ₇₆ Cu ₂₄	Zr ₇₇ Cu ₂₃	84,75	"Brut" Recuit	6,805 mesurée sur la 6,822 même feuille
Zr ₇₂ Cu ₂₈	Zr ₇₃ Cu ₂₇	83,75	"Brut"	6,89
Zr ₆₇ Cu ₃₃	Zr ₆₈ Cu ₃₂	82,36	"Brut"	6,97
Zr ₆₀ Cu ₄₀	Zr ₆₂ Cu ₃₈	80,70	"Brut"	7,09
Zr ₅₀ Cu ₅₀	Zr ₅₂ Cu ₄₈	77,93	"Brut"	7,31

Tableau 1-4

	Echantillon x% Cu	θ_{max} (degré)	Q_p (Å)
19	(a) I	17,81	2,493
	(b) (brut vieilli) II	17,90–17,95 17,86	2,506–2,512 2,5
23	MD21 (brut recuit)	17,90–18,08	2,505–2,530
	MD32 (vieilli recuit)	17,90–18,08	2,505–2,530
27	(recuit)	18,08–18,20	2,530–2,545
32	(brut recuit)	18,08–18,23	2,53–2,55
38	(brut recuit)	18,41–18,60	2,575–2,60
48	(brut recuit)	18,88–18,94	2,638–2,645

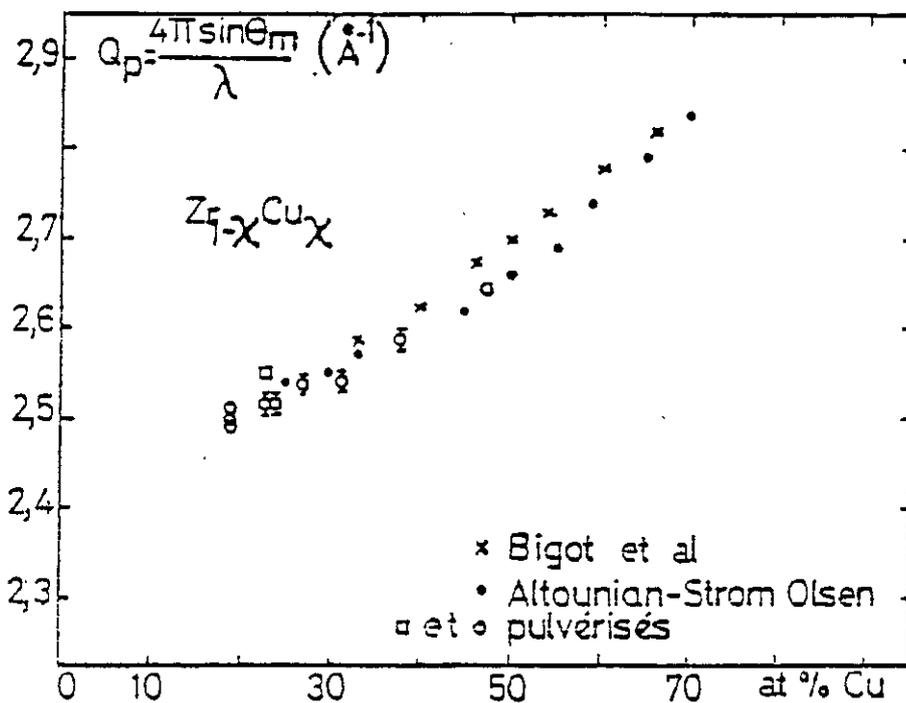
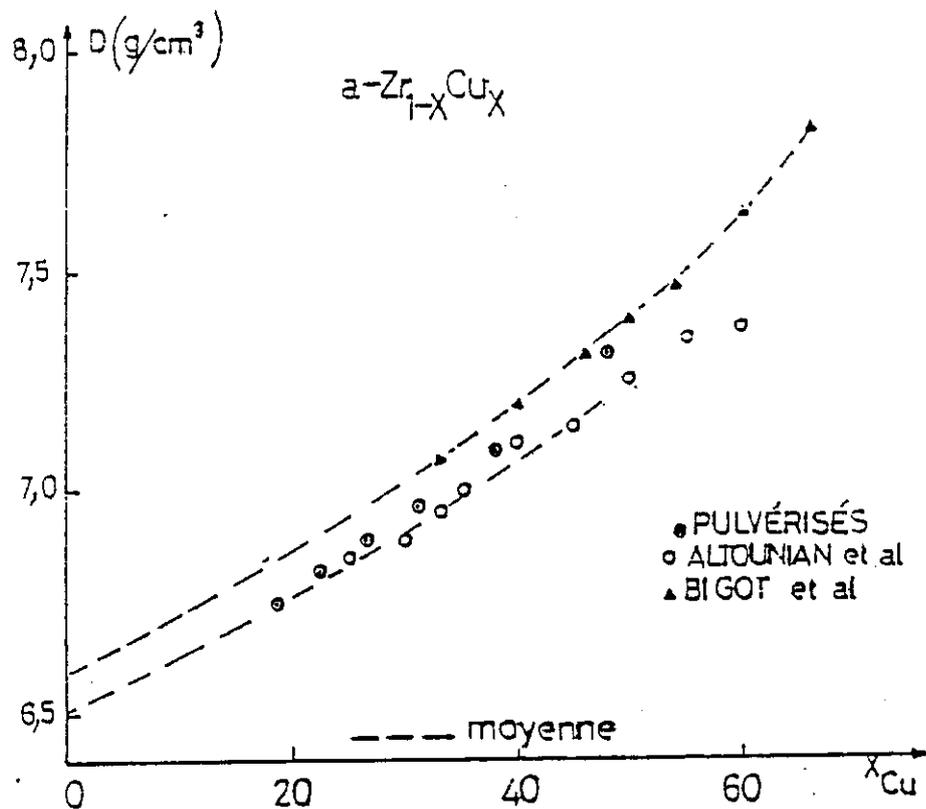


Fig. 1-2 : en a) sont reportées les densités de 2 séries de "T.L." et celles de nos échantillons pulvérisés. On voit les pulvérisés qui se situent entre les 2 "T.L." qui présentent entre eux un écart de 1%. L'absence de différence dans la densité massique se retrouve également en b) où sont rapportés les moments de transferts Q_p de ces mêmes séries.

2°) Densité

La densité est mesurée par la méthode d'Archimède dans le toluène. La précision de cette méthode est de l'ordre de 10^{-3} g.cm⁻³. Systématiquement, les densités des différents échantillons ont été mesurées. Sur le tableau 1-1 sont reportées les valeurs de la densité pour les différentes plaquettes qui ont été préparées. On y note une fluctuation de la densité suivant que l'on se trouve au centre (C₁, C₂) ou dans les ailes (A₁, A₂, A₃, A₄). Cette variation est due à celle de la concentration. Aussi, dans le tableau 1-3, nous reportons les concentrations réelles moyennes avec leurs densités, pour les différents échantillons que nous avons mesurés.

Sur la figure 1-2, on voit que nos résultats sont en excellent accord avec ceux des trempés du liquide (Altounian and Strom-Olsen, 1983). En effet, nos densités sont comprises entre celles de Bigot et al (1983) et d'Altounian-Strom-Olsen, qui présentent entre elles un écart de 2 %.

L'effet de densification de 0,25 % observé au recuit pour la concentration 23 %at en cuivre n'a pas été retrouvé sur les autres concentrations. En effet, sur 8 plaquettes d'échantillons (C₁, A₃ et A₄ de Zr₈₁Cu₁₉(I), C₁ de Zr₇₇Cu₂₃(MD32), C₁ et A₂ de Zr₇₇Cu₂₃(MD34), C₂ de Zr₆₈Cu₃₂ et Zr₆₂Cu₃₈), on a observé que généralement la variation $\Delta d/d$ se situe dans la limite de la précision ($\sim 10^{-3}$). Ces mesures sont en accord avec celles de dilatations thermiques de Zr₇₆Ni₂₄ "pulvérisé", réalisées par Balanzat et al. (1984). En effet, dans la gamme de température de 300-400 K, qui est proche de notre température de recuit (200°C), Balanzat et al. relevaient une dilatation $\Delta l/l$ de l'ordre de 2.10^{-4} , ce qui, ramené à la densité, serait de l'ordre de 10^{-3} . Ces variations sont donc difficilement observables.

On peut donc conclure qu'avec la relaxation thermique, il y a une tendance à la densification, même si les variations sont difficilement mesurables actuellement.

3°) Position du 1er halo de diffraction des Rayons-X

Les échantillons sont étudiés par diffraction des RX pour déterminer le premier anneau et la largeur de celui-ci. La forme générale du diagramme de R.X. obtenu sur les différents échantillons, montre un premier halo large, caractéristique de la structure amorphe. Pour les différents échantillons, la position du premier anneau $2\theta_{\max}$ et la

largeur à mi-hauteur sont reportées dans le tableau 1-4 ainsi que le moment de transfert $Q_p = 4\pi \sin\theta_{\max}/\lambda$; $\lambda = 1,542 \text{ \AA}$ pour Cu-K α (Fig. 1-2b).

Les valeurs de θ_{\max} sont très proches des valeurs de Altounian et Strom-Olsen sur les trempés de liquide et sont inférieures de 1 % aux valeurs de Bigot et al.

Ces valeurs ne sont pas affectées par le recuit. Par contre, on observe un affinement du halo qui se traduit par une diminution de la largeur à mi-hauteur de 5 à 10 %. On doit aussi noter que cette largeur est systématiquement plus grande (de l'ordre de 10 %) que dans les trempés du liquide, ce qui indique un désordre local au niveau des atomes premiers voisins plus élevé (Thèse A.M. Flanck, Diplôme Ph. Goudeau : Ni₇₆Cu₂₄).

4°) Analyse thermique différentielle

a) *Détermination des pics de cristallisation et des températures de transition vitreuse*

Une analyse thermique différentielle (A.T.D.) sur Perkin-Elmer DCS-II est effectuée sur chaque échantillon afin de déterminer les pics de cristallisation et les températures de transition vitreuse.

Sur les figures 1-3 et 1-4 sont reportés les résultats de cette analyse. La figure 1-3 montre les thermogrammes enregistrés pour les échantillons Zr₅₂Cu₄₈, Zr₆₈Cu₃₂, Zr₇₃Cu₂₇, Zr₇₇Cu₂₃ et Zr₈₁Cu₁₉, avec une vitesse de chauffe de 20 K à la minute ; la ligne de base correspond à l'état cristallisé.

Pour les concentrations en cuivre supérieures à 25 %at (figure 1-3c), il apparaît un large effet endothermique que l'on attribue sans ambiguïté à la transition vitreuse qui précède un pic de recristallisation étroit et unique. Aucun autre effet n'apparaît jusqu'à 750 K. Les valeurs de T_g et de T_x , reportées à la figure 1-4, sont en bon accord avec celles obtenues par Calvayrac et al. (1983) sur une série Zr_{1-x}Cu_x trempés de liquide.

Pour les concentrations en cuivre inférieures à 25 %at (figure 1-3a-b), l'effet endothermique de transition vitreuse n'apparaît plus. Probablement est-il masqué par la formation de la phase métastable ω du zirconium (ω -Zr). En effet, dans ces concentrations, il y a deux pics de recristallisation. Le premier, assez large, correspond à

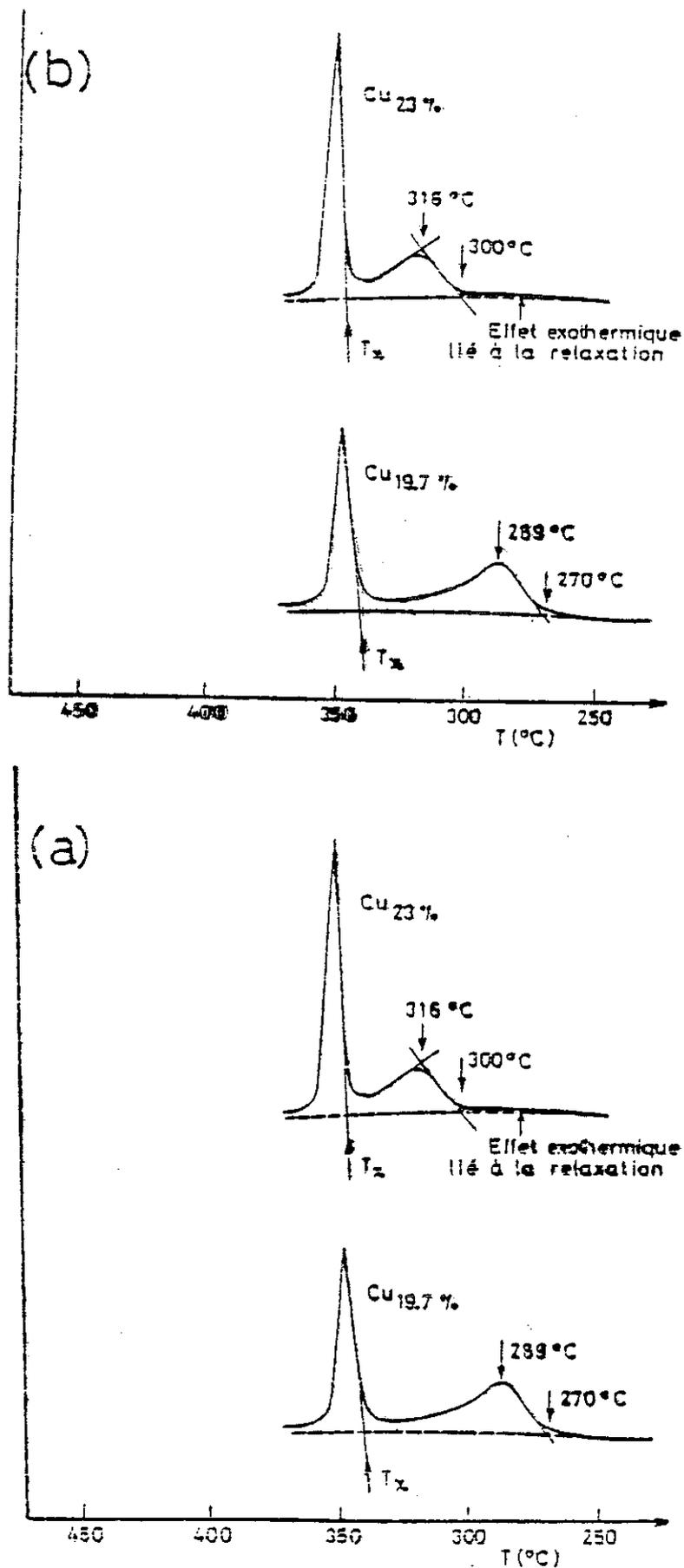


Fig. 1-3 a et b : Pics de cristallisation, observés en A.T.D. : pour ces concentrations en Cu inférieures à 25% at., l'effet endothermique de transition vitreuse, probablement masqué par la formation de la phase métastable $\omega - z_T$, n'est pas observable.

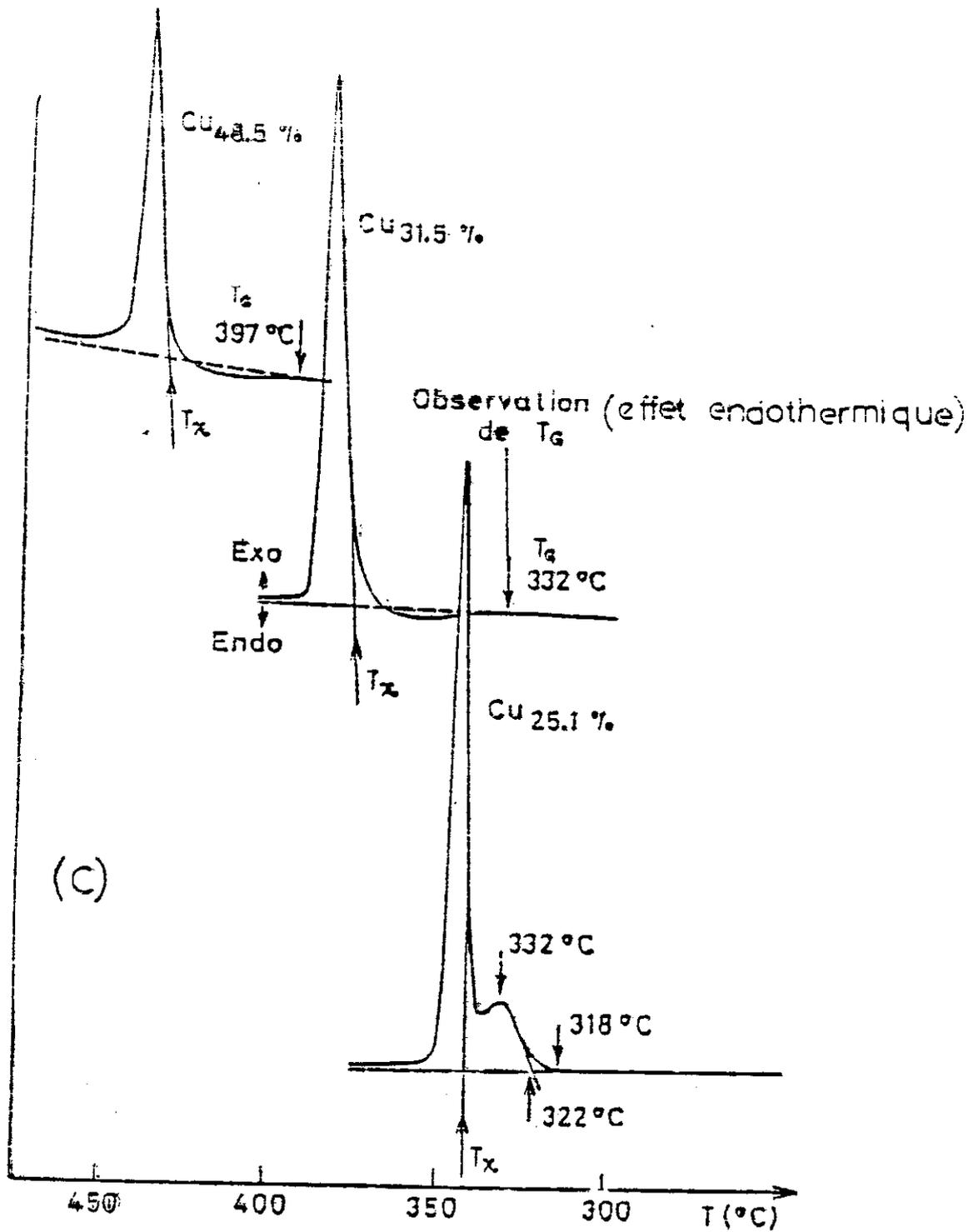


Fig. 1-3 c : Pour les concentrations en Cu supérieures à 25% at., il apparaît un large effet endothermique que l'on attribue sans ambiguïté à la transition vitreuse qui précède un pic de recristallisation étroit et unique.

l'apparition de la phase ω -Zr. A cette première phase correspond une température T_χ (de symbole Δ sur la figure 1-4) qui décroît rapidement aux faibles concentrations en cuivre. Le second pic correspond à l'apparition de Zr_2Cu à température relativement constante ($\sim 340^\circ C$) (symbole o sur la figure 1-4). La transformation de la phase $Zr-\omega$ en la phase stable α se produit au-delà de $400^\circ C$ pour la concentration en cuivre 23 %at. La figure 1-3 montre aussi que la phase ω du zirconium apparaît plus vite dans les fortes concentrations de Zr.

b) Effets de relaxation exothermique irréversible

Ce phénomène exothermique apparaît à la première montée en température d'un échantillon brut (dans notre cas, état à température ambiante). Les études de cet effet, réalisées par Mireille Harmelin au C.E.C.M. du C.N.R.S. Vitry, montrent une quantité de chaleur relaxée environ 3 fois plus importante dans les échantillons "pulvérisés" par rapport aux trempés du liquide (M. Harmelin et al., 1984).

Une étude préliminaire, sur nos échantillons, a donné les résultats suivants :

$Zr_{77}Cu_{23}$	brut :	$\Delta H = 1,06$ KJ/mole
	recuit : ($200^\circ C/1h$)	$\Delta H = 0,26$ KJ/mole
$Zr_{81}Cu_{19}(I)$	vieilli 6 mois à l'ambiante :	$\Delta H = 1,4$ KJ/mole
	après recuit :	$\Delta H = 0$ (Effet absent)

Cet effet exothermique est attribué à la baisse de l'enthalpie de configuration au cours du premier recuit. Le fort écart observé sur d'autres échantillons obtenus par pulvérisation est attribué à la plus forte enthalpie de configuration initiale de cet état ("pulvérisé") (M. Harmelin et al., 1984, 1985), en accord avec l'hypothèse générale d'un état structurale plus désordonné.

5°) Etudes structurales "fines"

Plusieurs techniques ont été utilisées pour l'étude de certains échantillons, principalement pour les plus fortes concentrations en Zr ($Zr_{81}Cu_{19}$ et $Zr_{77}Cu_{23}$) (Ph. Goudeau et al., 1984). Ces résultats ont été rapportés dans la thèse de A. Ravex (thèse d'Etat, 1986). Nous les rappelons ici.

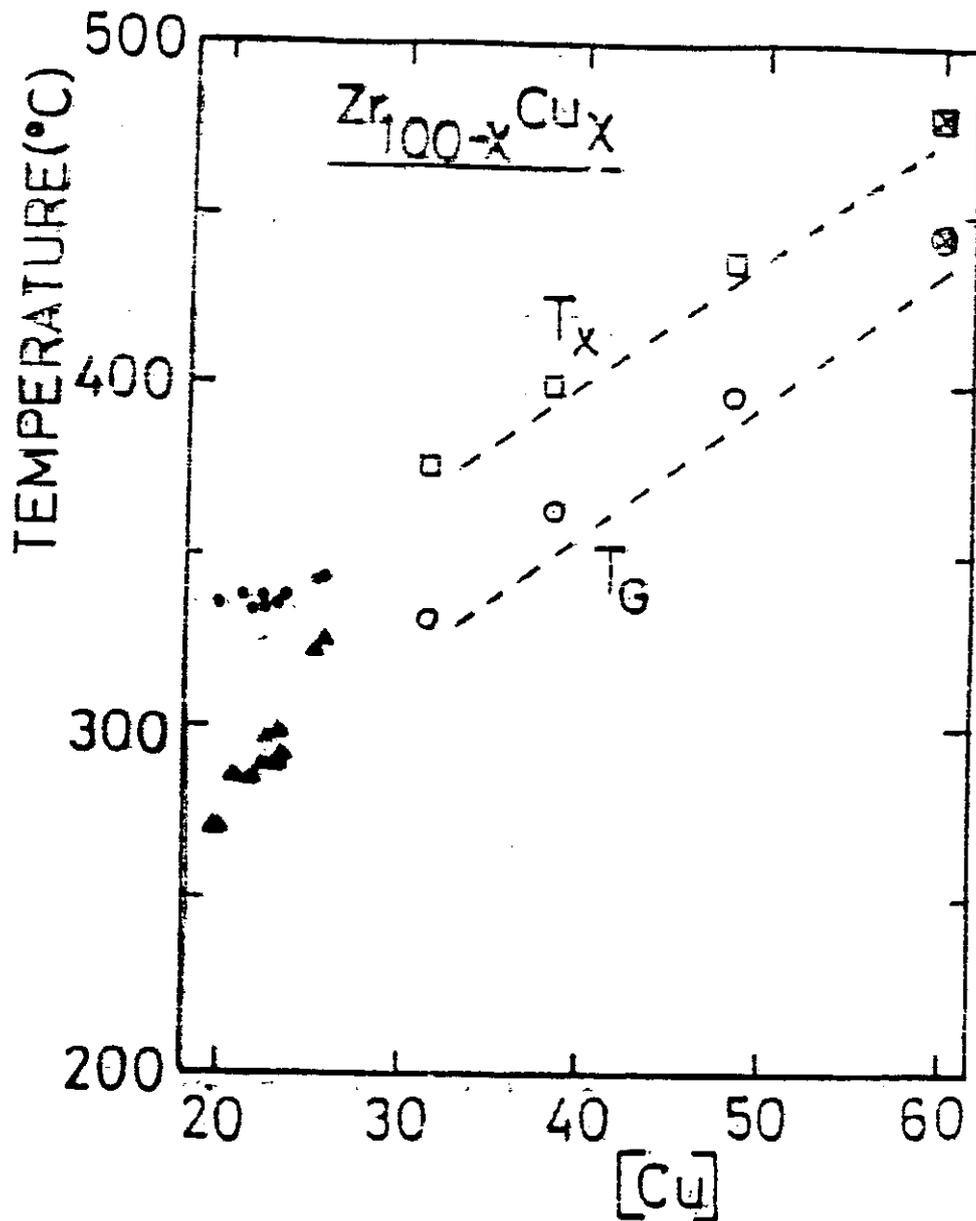


Fig. 1-4 :

Températures de cristallisation (T_x) et de transition

vitreuse (T_G) en fonction de la concentration de cuivre.

En dessous de $[Cu] = 30\%$, les symboles \bullet et \blacktriangle représentent les 2 phases de cristallisation (voir le texte).

\boxtimes $Zr_{40}Cu_{60}$ pulvérisé ($\tau = 20$ K/min) : mesure de Walmsley et al.

Les pointillés représentent les T_x et T_G des trempés du liquide (Bigot et al).

A - DIFFUSION DES RAYONS-X AUX PETITS ANGLES

Des mesures de diffusion aux petits angles des Rayons-X (S.A.S.X.), incluant le premier halo de diffraction ($0.1 \text{ \AA}^{-1} \leq 4\pi\sin\theta/\lambda \leq 3 \text{ \AA}^{-1}$), ont été réalisées au Laboratoire de Métallurgie Physique de Poitiers par Ph. Goudeau et André Naudon.

L'étude de la relaxation et de la recristallisation "in situ" des alliages $\text{Zr}_{81}\text{Cu}_{19}$ et $\text{Zr}_{77}\text{Cu}_{23}$, conduit aux conclusions suivantes, comparativement aux alliages trempés du liquide :

a) Pour l'état brut de pulvérisation (ou vieilli à 300 K)

- Le premier anneau de diffraction ($Q_p = 2,5 \text{ \AA}^{-1}$) est précédé par un fond de diffusion diffuse (ou de Laue) qui est plat pour $0,3 \leq Q \leq 1,5 \text{ \AA}^{-1}$, ce qui indique que l'amorphe est homogène pour l'ordre à courte et moyenne distance. Comparativement aux trempés du liquide, l'intensité de Laue est systématiquement plus forte dans le pulvérisé, ce qui prouve que le "pulvérisé" est plus désordonné que le "trempé" du point de vue de la structure électronique sur cette échelle.
- Le signal de diffusion centrale est fort, ce qui traduit l'existence de gros défauts de taille d'au moins quelques centaines d'Å. Cet effet n'a jamais été retrouvé dans les trempés du liquide, sauf à l'approche immédiate de la cristallisation [A.M. Flank et al (1981) ; A.M. Flank, Thèse, Ph. Goudeau et al (1984)].
- L'anneau de diffraction est légèrement plus large dans le pulvérisé que dans le trempé du liquide [Ph. Goudeau, diplôme ; A. Naudon et A.M. Flank (1982)].

b) Pour l'état recuit à 200°C pendant 1h ($\text{Zr}_{81}\text{Cu}_{19}$)

- Un léger rétrécissement de l'anneau de diffraction (5 à 10 % de la largeur à mi-hauteur), et un signal de diffusion centrale plus concentré vers le faisceau central, donc un réarrangement des gros défauts.
- Une meilleure homogénéisation pour l'ordre local à courte distance mais apparition de fluctuations pour l'ordre à moyenne distance ($\sim 10 \text{ \AA}$).

c) Les 2 échantillons recuits maintenant 7h à 200°C ne présentent plus d'évolution notable, sauf celle déjà notée plus haut, à savoir l'apparition du pic de la cristallisation ω -Zr superposée à l'anneau de diffraction-amorphe.

B - EXAFS ("EXTENDED X-RAY ABSORPTION FINE STRUCTURE")

Des mesures d'EXAFS ont été effectuées en collaboration avec Anne SADOE au Laboratoire de Physique des Solides d'Orsay (A. Sadoc et J.C. Lasjaunias, 1985).

Ces mesures donnent accès à l'ordre très local (limité aux premiers voisins pour les amorphes) : Nombre de coordination, distance moyenne interatomique, suivant les espèces chimiques.

Une étude complète a été réalisée sur la composition $Zr_{77}Cu_{23}$, depuis l'état brut de préparation, l'état relaxé (traitement 200°C-1h), puis dans les états de recristallisation successifs : Phase ω -Zr au sein d'une phase amorphe, enfin phases cristallines d'équilibre ($Zr_2Cu + Zr-\alpha$).

Elle a montré principalement :

a) L'aspect très désordonné de l'alliage "pulvérisé" :

- Distribution étendue des paires Zr-Zr, confirmée par l'étude des R.X. : Fonction de distribution des paires $P(r)$ [K. Samwer et J.C. Lasjaunias, 1984]
- Paramètre de fluctuations de distance (σ) légèrement plus élevé que dans les alliages trempés du liquide.
- Absence complète d'ordre chimique : aucune tendance préférentielle à la formation des paires hétérogènes Zr-Cu, mais au contraire une tendance à la formation de "clusters" d'atomes identiques. En particulier, l'apparition plus rapide de la phase ω -Zr dans les compositions riches en zirconium peut trouver aussi son origine dans cette tendance de formation de paires identiques (Zr-Zr).

b) La relaxation structurale se traduit par une réorganisation des paires Zr-Zr (variation de 1/2 atome du nombre de coordination, diminution du paramètre de désordre). Mais les effets restent faibles, dans les limites de l'incertitude, mais confirmés par l'étude des rayons X.

C - RESISTIVITE ELECTRIQUE

Dans le même esprit, on peut citer les études très systématiques des effets de traitements thermiques sur la résistivité électrique mesurée à $T = 4$ K par Balanzat et Hillairet (E. Balanzat et al, 1983 ; J. Hillairet et al, 1984), essentiellement dans $Zr_{76}Ni_{24}$. Ces études ont montré une propriété remarquable des alliages pulvérisés, absente dans le cas des liquides trempés : à savoir la forte décroissance irréversible de l'ordre de 1 à 1,5 % lors de la première montée en température. Ce phénomène, attribué par les auteurs à une mise en ordre topologique, est à rapprocher de l'effet de relaxation enthalpique irréversible mesuré en (A.T.D.) analyse thermique différentielle par Mireille Harmelin (1984). Par contre, les effets réversibles se produisant au-dessus de 100–150°C, d'amplitude relative beaucoup plus faible ($\sim 10^3$), sont communs aux deux types d'alliages et attribués à des variations réversibles de l'ordre chimique local (pour Ni–Zr).

En conclusion, on retiendra des différentes expériences structurales "fines" que la structure des échantillons pulvérisés apparaît comme plus désordonnée que celle des trempés du liquide, et ceci à toutes les échelles de la structure :

- à très courte distance (1er anneau de diffraction des rayons-X, EXAFS)
- à moyenne et longue distance (diffusion des rayons-X aux petits angles).

Pour ce qui est de l'ordre chimique local, le système Zr–Cu n'apparaît pas caractérisé par cet ordre pour les compositions riches en Zr : résultats d'EXAFS sur $Zr_{54}Cu_{46}$ et $Zr_{67}Cu_{33}$, trempés du liquide (A. Sadoc et al, 1984) et $Zr_{77}Cu_{23}$ pulvérisés (A. Sadoc et J.C. Lasjaunias, 1985). Par contre, cet ordre serait présent dans $Cu_{60}Zr_{40}$. L'influence de l'ordre chimique local sur la densité d'état électronique $N(E_F)$ est actuellement débattue.

Les effets de relaxation structurale (pour $Zr_{81}Cu_{19}$ et $Zr_{77}Cu_{23}$) sont en général assez faibles, à la limite de la détection expérimentale actuellement, mais tout de même plus forts que pour les trempés du liquide (M. Harmelin et al, 1985) : ceci est particulièrement vérifié pour la diffusion centrale des R.X. Il est donc aussi difficile sur la base de ces mesures de proposer des hypothèses précises sur l'évolution structurale microscopique. On fait souvent appel dans le cas des amorphes à la notion de volume libre en excès par rapport au liquide surfondu (en équilibre thermodynamique). On

associe souvent les phénomènes irréversibles de la relaxation structurale tels que la diminution de la résistivité et l'effet exothermique enthalpique à la diminution du volume libre, sans pouvoir actuellement les relier à un paramètre structural mieux défini. Dans le cas de nos alliages, l'effet de densification qui serait la première manifestation de cette diminution, n'est pas toujours mis en évidence (effets de l'ordre de 10^{-3}). On gardera cette notion de volume libre comme paramètre thermodynamique relié au degré de désordre d'alliage. Ce point sera en particulier discuté avec les systèmes à 2 niveaux. Nous allons voir que les très faibles variations structurales détectées correspondent par contre à des effets très nets des grandeurs thermodynamiques.

CHAPITRE I – REFERENCES

- Altounian Z. and Strom-Olsen J.O., Phys. Rev. B 27 (1983).
- Balanzat E., Derradji N.E. et Hillairet J., J. Physique C9 44 (1983) 85.
- Calvayrac Y., Chevalier J.P., Harmelin M., Quiry A. and Bigot J., Phil. Mag. B 48 (1983) 328.
- Flank A.M., Thèse, Poitiers (1983).
- Garoche P., Calvayrac Y., Cheng W. and Veysie J.J., J. Phys. F. : Met. Phys. 12 (1982) 2783.
- Goudeau Ph., Lasjaunias J.C., Naudon A., Ravex A., Béthoux O., Conf. Int. "*Rapidly Quenched Metals-V*" (Würzburg 1984) Vol. 1, p. 663.
- Harmelin M., Naudon A., Frigerio J.M., Rivory J., Conf. Int. "*Rapidly Quenched Metals-V*" (Würzburg 1984) Vol. 1, p. 659.
- Harmelin M., Sadoc A., Naudon A., Quiry A., Calvayrac Y., J. Non Cryst. Solids 74 (1985) 107.
- Hillairet J., Balanzat E., Derradji N.E. et Chamberod A., J. Non Cryst. Solids 61-62 (1984) 781.
- Mizutani U., Ohta S. and Matsuda T., J. Phys. Soc Jpn 54 (1985) 3406.
- Naudon A. et Flank A.M., Conf. Int. "*Rapidly Quenched Metals-IV*" (Sendai 1981) p. 425.
- Ravex A., Lasjaunias J.C., Béthoux O., J. Phys. F. : Met. Phys. 14 (1984) 329.
- Ravex A., Thèse d'Etat, Grenoble 1986.
- Sadoc A., Calvayrac Y., Quiry A., Harmelin M. et Flank A.M., J. Non Cryst. Solids 65 (1984) 109.
- Sadoc A. and Lasjaunias J.C., J. Phys. F. : Met. Phys. 15 (1985) 1021.
- Sadoc A. et Lasjaunias J.C., J. Physique Colloque C8, 46 (1985) 505.
- Samwer K. and Löhneysen H.V., Phys. Rev. B 26 (1982) 107.
- Samwer K. and Lasjaunias J.C., Solid State Commun. 51 (1984) 93.

CHAPITRE II

Dans ce chapitre, nous allons exposer la technique de mesure de capacité calorifique et l'automatisation de l'acquisition des données et du dépouillement. Nous soulignerons également les difficultés rencontrées au cours du travail d'automatisation.

Nous n'aborderons pas le problème de thermométrie qui a déjà été traité par A. Ravex [Ravex, thèse Docteur-Ingénieur (1976), thèse d'Etat (1986)].

I- TECHNIQUE EXPERIMENTALE

Les matériaux supraconducteurs amorphes sont caractérisés par leur faible chaleur spécifique en dessous de la température de transition supra, T_c : typiquement C_p est de quelques $10^{-7} \text{ Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$ à 100 mK. D'un autre côté, les techniques d'élaboration de nos échantillons (pulvérisation cathodique sur substrat froid) ne permettent pas d'avoir des masses importantes : des plaquettes de quelques centaines de mg et d'épaisseur 80 à 100 μm . Enfin, les puissances parasites (rayonnement, vibrations, conduction par les supports, etc ...) des divers montages cryogéniques et électroniques, qui réchaufferaient l'échantillon, interdisent toute mesure en adiabatique aux très faibles températures ($T \leq 0,5 \text{ K}$).

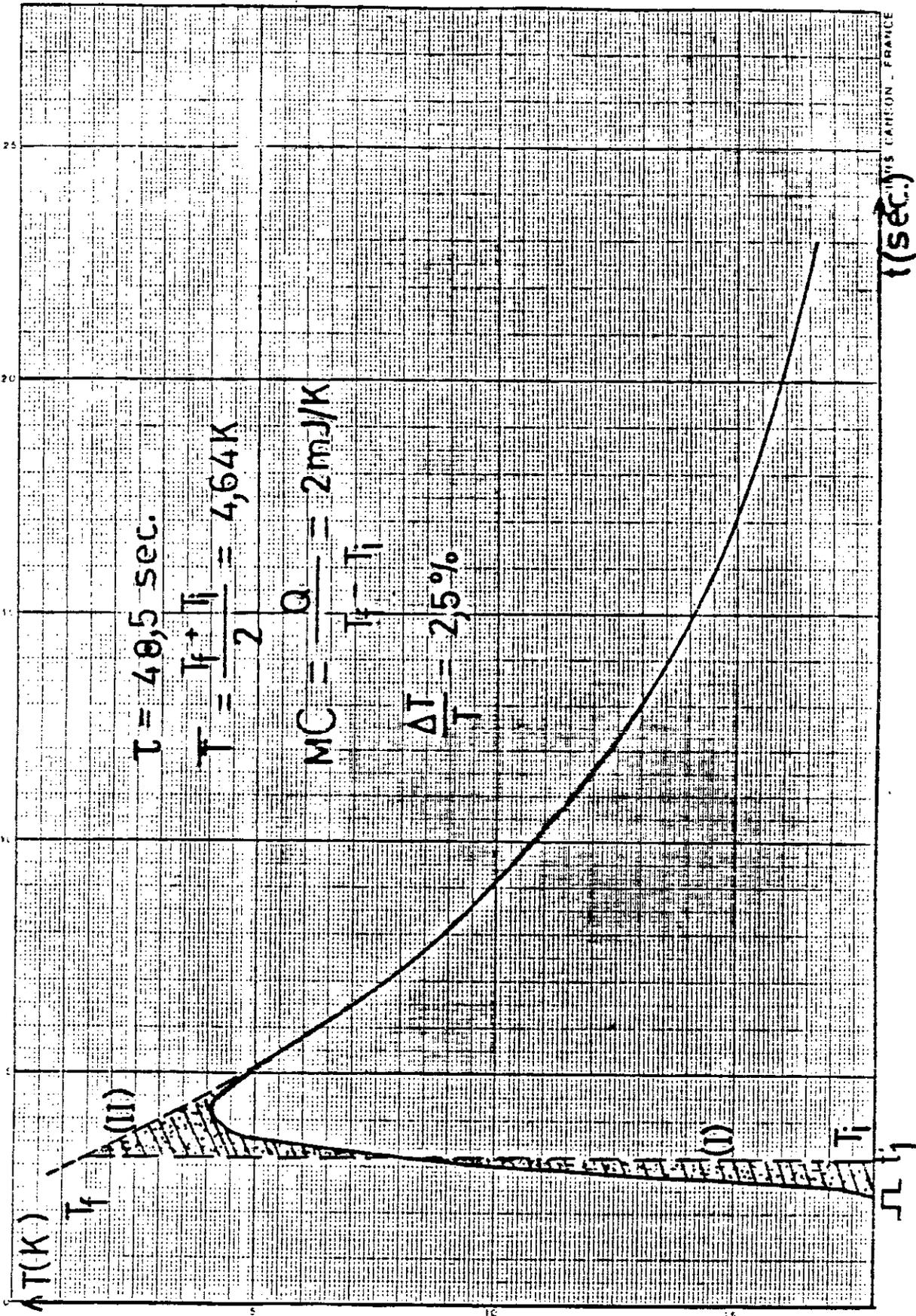
Aussi, pour mesurer de telles faibles capacités calorifiques, on est amené à utiliser des méthodes transitoires : On envoie une impulsion de chaleur sur l'échantillon, lequel est relié à la source froide, de façon permanente, par une fuite thermique. Sur un enregistreur (fig. 2-1), on recueille la courbe de réponse : Montée en température et retour à l'équilibre thermique.

L'exploitation de cette courbe permet de déterminer la température finale et, connaissant la température initiale et l'énergie w envoyée, on détermine

$$C = w/\Delta T \quad (\text{Ravex, thèse Docteur-Ingénieur, Lasjaunias et al., 1977}).$$

Cette méthode est adéquate et a permis, par exemple, de mettre en évidence expérimentalement, pour $\alpha\text{-SiO}_2$, sur près de 2 décades de température, un excès de chaleur spécifique voisin de la linéarité, résultat important dans la compréhension des propriétés des amorphes à basses températures [Lasjaunias et al., 1975].

Cependant, l'expérimentateur était confronté à 2 problèmes :



RAY'S CARSON - FRANCE

t(sec.)

$\Delta T(K)$

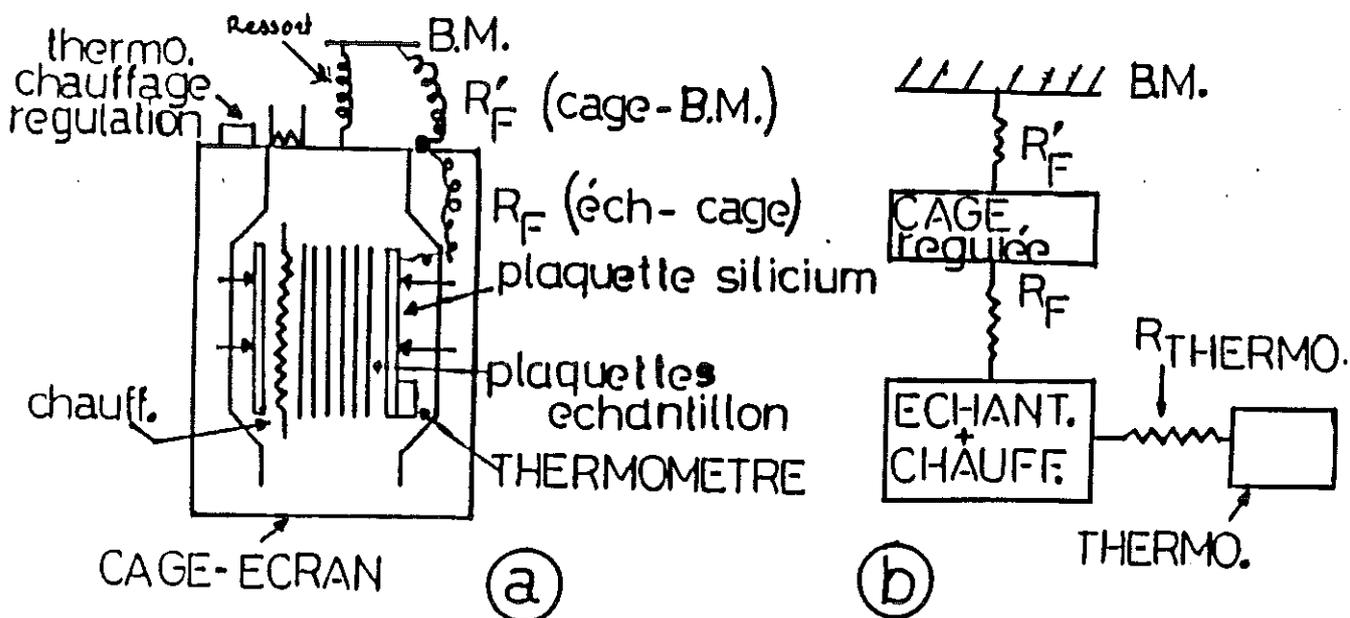
T_i

- Le premier étant celui de "time consuming". En effet, pour une analyse sérieuse, il est nécessaire de faire un grand nombre de points de mesures, parfois une centaine pour un même échantillon. Donc un nombre important d'exponentielles à dépouiller ... à la main ! D'autre part, la détermination de ΔT n'est pas toujours exempte d'erreurs.

- Le second problème, lui, relève du fait que l'enregistrement graphique du temps de montée en température, après l'impulsion de chaleur, est limité, vers les constantes de temps courts, par les caractéristiques des appareils de mesure : détecteur multifonction et surtout enregistreur. Dans ces conditions, l'utilisation d'un micro-ordinateur se révélait d'une utilité certaine : gain en temps et précision. C'est ce que nous avons fait pour les mesures de chaleur spécifique de la série $a\text{-Zr}_{1-x}\text{Cu}_x$.

1°) Groupe de mesure

La figure 2-2 montre un schéma du montage expérimental (a) ainsi qu'un circuit thermique équivalent (b).



- Les plaquettes d'échantillons sont serrées entre 2 plaquettes de silicium monocristallin très pur (bonne diffusivité et faible capacité calorifique). Le contact thermique est assuré par de la graisse à vide Apiezon N. L'ensemble est comprimé par quatre vis (pointes de silice serties dans des tiges d'inox) solidaires d'un cadre de cuivre.

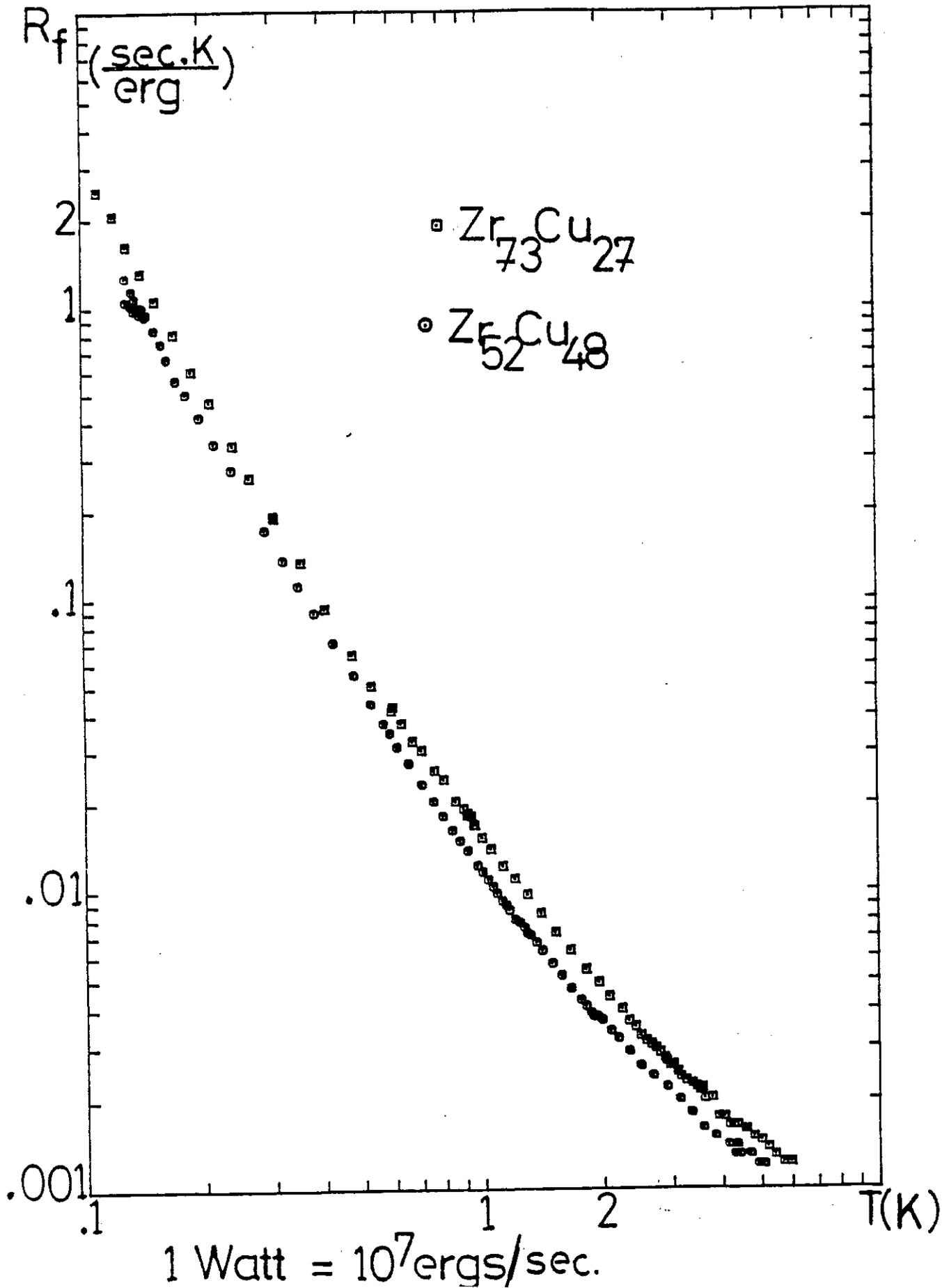


Fig. 2-3 : Dans cette figure est représentée la variation de la fuite thermique entre 100 mk et 6k pour 2 échantillons. A très basses températures on observe que la fuite thermique est limité par la conductivité thermique du cuivre (ici un fil de 10 cm, diamètre $35\mu\text{m}$), ce qui permet de faire des mesures jusqu'aux très basses températures.

- Le chauffage est constitué d'un fil platine-tungstène (Pt-W, 8 %) de 12 μm de diamètre, placé entre une des plaquettes de silicium et une d'échantillon ($R @ 150 \text{ W}$).

- Le thermomètre, une pastille de silicium dopé au phosphore (Frossati et al., 1975), est collé (graisse apiezon N) sur la seconde plaquette de silicium, dorée celle-là ; sur cette dernière plaquette est en outre soudée la fuite thermique R_f reliant l'échantillon à une cage-écran régulée en température.

La fuite thermique R_f est choisie de façon à avoir une constante de temps, t , de retour à l'équilibre de l'ensemble du système, après l'impulsion de chaleur (fig. 2-1), qui soit nettement supérieure à la constante de mise en équilibre interne de l'échantillon et de l'ensemble échantillon-porte échantillon, typiquement ≥ 1 seconde. Pour $T \geq 150 \text{ mK}$, cette résistance de fuite est pratiquement déterminée par les vis ; à très basses températures, un fil de cuivre (diamètre 35 μm , longueur 10 à 20 cm) limite R_f et permet d'avoir des mesures jusqu'à 40 mK (figure 2-3). Nos mesures se situant entre 80 mK et 7 K, cette fuite était donc adéquate (figure 2-3 : Résistance de fuite : $l = 20 \text{ cm}$).

- La cage écran est reliée à travers une fuite thermique R_f' à la boîte à mélange du réfrigérateur à dilution. Un ressort, jouant un rôle de filtre passe-bas pour minimiser les apports de puissances parasites par vibration, relie la cage à la boîte à mélange. La cage-écran est régulée en température, ce qui assure une référence de température très stable à mieux de 10^{-4} (grâce à un pont PIO-Barras). Cette stabilité, entre autres, est absolument nécessaire pour l'automatisation de l'acquisition des données en mesure de C_p .

D'autre part, la fuite R_f' , en cuivre [conductivité thermique $K = 200 \times T \mu\text{W}/^\circ\text{K}$] est calibrée de façon à imposer à très basses températures un gradient de température faible avec la boîte à mélange et par contre nous permettre de pouvoir réguler jusqu'à 7,7 K, température limite à laquelle les fils NbTi transitent : compte tenu des apports parasites (pertes) de l'appareil, le gradient à froid est de 30–40 mK.

2°) Méthode de la mesure de chaleur spécifique

Une source de courant, construite au laboratoire, réglable, délivre sur l'échantillon une tension en créneau, d'intensité I pendant un temps t fixé. L'échantillon reçoit donc une impulsion d'énergie $w = RI^2t$, où R est la résistance de chauffage.

Nous mesurons, par une méthode 4 fils la résistance du thermomètre. La courbe de réponse en température du thermomètre est représentée à la figure 2-3.

La montée en température dépend de la constante de temps de la chaîne de mesure, de la diffusivité de l'échantillon, de la mise en équilibre échantillon-addenda et du temps de chauffage.

Le retour à l'équilibre suit la loi $\Delta T(t) = (T_{\max} - T_i)e^{-[(t-t_1)/R_f C]}$ où t_1 est l'instant où l'échantillon a atteint le maximum de la température, T_{\max} .

L'incrément de température ΔT est fixé tel que R_f et C restent sensiblement constantes pendant le point de chaleur spécifique, en général : $(\Delta T/T) < 5-10 \%$. Dans la zone de la transition supraconductrice, $\Delta T/T < 1 \%$.

Pour la détermination de la capacité calorifique C , on suppose qu'on a un temps de chauffage infiniment court, t_1' , une diffusivité thermique infinie et des résistances thermiques de contact nulles entre échantillon, chauffage et thermomètre. Dans ces conditions, on a un saut de température $\Delta T' = (T_{\exp} - T_i)e^{-[(t-t_1')/R_f C]}$.

$$Q_{\text{total}} = \int_0^{\infty} \frac{\Delta T}{R_f} dt = \int_{t_1}^{\infty} \frac{\Delta T'}{R_f} dt = \text{énergie totale restituée à la source froide}$$

L'extrapolation exponentielle pour déterminer T_{\exp} se traduit par l'égalisation des aires (I) et (II) (pointillés et hachures sur figure 2-1). La capacité calorifique se définit donc par $MC = w/(T_f - T_i)$.

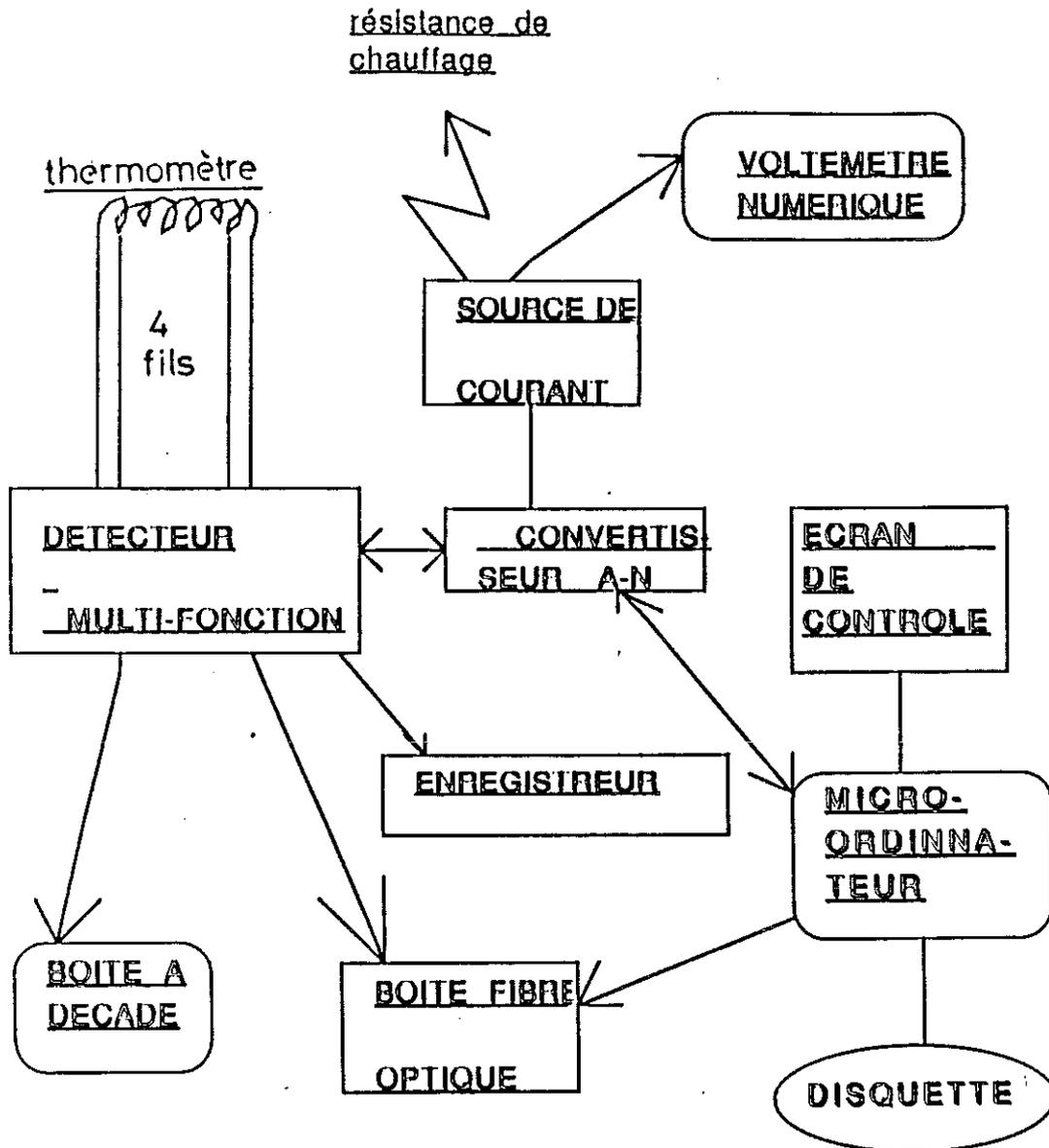


Schéma de principe du dispositif de mesure
et d'acquisition des données

II - AUTOMATISATION DE L'ACQUISITION ET DU DEPOUILLEMENT

1°) AUTOMATISATION DE L'ACQUISITION

A Dispositif de mesure

Sur la figure 2-4 est schématisé l'ensemble du dispositif de mesure.

a) Résistance à mesurer

Les résistances qui nous intéressent sont celles de nos thermomètres ainsi que celle de la régulation de la cage-écran. Les thermomètres sont des pastilles de silicium dopé au phosphore : Nous en avons deux qui sont de caractéristiques $R(T)$ voisines : le CSI-147-D20 et le CSI-147-D17 qui ont une résistance de 2,2 kW à 50 mK et 61,9 kW à 7 K et de 1,85 kW à 50 mK et 75 W à 6 K respectivement.

Le thermomètre de régulation le Si 129D10 a une résistance de 1,33 kW à 50 mK. En ce moment, nous utilisons une résistance de carbone (Matsuchita) de caractéristiques très voisines.

Quelle que soit la résistance à mesurer, nous utilisons, tel que indiqué dans le schéma de principe (fig. 2-4), une méthode de mesure en quatre fils.

b) Pont de mesure

Ce type de pont de mesure a été développé par le Service Electronique du laboratoire. Pour réduire au maximum le niveau des signaux parasites, une partie des circuits du pont est placée près du cryostat. La seconde partie, le détecteur multifonction, contient le générateur basse fréquence avec atténuateur, un amplificateur alternatif sélectif, deux détections synchrones (phase et quadrature) et un étage de régulation de température.

Nous utilisons deux ponts de mesure, séparément : l'un pour le thermomètre-échantillon et l'autre pour la régulation en température de la cage-écran. Ces deux ponts sont d'impédance haute et de fréquences respectives de 119 Hz et 85 Hz.

Les valeurs typiques de l'atténuateur du signal d'injection dans le pont, courant de mesure, sont de quelques nA à 10 μ A, valeurs qui correspondent à des puissances dissipées dans les thermomètres :

$$T = 0,1 \text{ K}, R = 1000 \text{ W}, i = 10 \text{ nA} \text{ } \text{Æ} P = 10^{-13} \text{ W}$$

$$T = 7 \text{ K}, R = 50 \text{ W}, i = 10 \text{ } \mu\text{A} \text{ } \text{Æ} P = 5 \text{ nW}$$

Nous travaillons à gain de l'amplificateur sélectif qui est de 100 ou 300 suivant la température.

Les constantes de temps de filtrage varient de 3/100 sec à 3 sec, pour le pont de mesure de l'échantillon.

La puissance de sortie du régulateur de température, réglable, varie de 0 à 10 W.

Ces ponts nous donnent globalement une résolution de l'ordre de 10^{-4} Ohm pour les résistances des thermomètres.

d) Convertisseur analogique-numérique

C'est une carte série qui a été également fabriquée au laboratoire par le Service Electronique et comporte 8 entrées-sorties. Nous l'utilisons pour :

- Commander l'envoi du courant de chauffe depuis le micro-ordinateur. Dans le même temps, cette voie nous permet d'ajouter un "anti-rebond" numérique en plus du système anti-rebond électronique.
- Recueillir le signal à la sortie du pont, directement sur le micro-ordinateur, sans passer par la "boite fibre optique". Nous utilisons très rarement ce procédé car bien que la sortie du pont soit munie d'un dispositif optique, les cables y injectent quand même du bruit (puissance parasite $w_B = k_B T \Delta f$), ce qui perturbe notre système thermique.

e) La boîte à fibre optique

Cette boîte est munie d'un convertisseur analogique numérique pour la transmission et la réception des données (lecture et écriture). La liaison entre la boîte et le micro-ordinateur est réalisée grâce à des fibres optiques. Son avantage est qu'elle ne transporte pas (tout au plus très faiblement) du bruit du micro-ordinateur vers le pont, donc finalement vers notre système thermique.

f) Le micro-ordinateur

Il est du type Apple 2E+. Son microprocesseur central de la famille 6500, 8 bits nous permet avec l'ensemble du dispositif de :

- commander l'envoi du courant de chauffage
- mesurer le déséquilibre du pont correspondant à une variation de résistance, ΔR , du thermomètre (opération d'étalonnage de la chaîne de mesure)
- mesurer la tension du pont.

g) Organes d'enregistrement et de contrôle

a) Enregistreurs

2 enregistreurs nous permettent de suivre les variations des différentes tensions de déséquilibre des ponts de mesure :

- Thermomètre lié à l'échantillon
- Thermomètre de la régulation

b) Boîte à décades

Sur l'une des 2 boîtes, nous fixons la résistance de la régulation en température ; et sur l'autre, nous suivons la variation de la résistance du thermomètre lié à l'échantillon.

c) Ecran de contrôle et disquettes

* L'écran affiche les opérations exécutées par le micro-ordinateur pendant l'acquisition, ainsi que les différentes données expérimentales (sensibilité, résistance de chauffage, courant de chauffage, temps de chauffage, etc ...). Ainsi, nous pouvons contrôler le bon déroulement de l'expérience et le bon fonctionnement du programme.

* Nous enregistrons les données acquises sur des disquettes magnétiques. Chaque disquette est initialisée en 528 secteurs DOS 3.3. - chaque point de C_p occupe 11 secteurs ; on a donc la possibilité d'enregistrer 48 points de C_p). Nous pouvons ensuite traiter les données et tracer les courbes.

Nous avons utilisé ce dispositif pour réaliser les mesures de chaleur spécifique. Quant à la programmation, notre travail a consisté à comprendre le programme utilisé (en annexe seront reportés les programmes d'acquisition et de dépouillement. Ces programmes ont été établis par B. WAKSMANN-La régression, avec M. GROSMARE) et à le faire fonctionner pour les différentes mesures.

Un certain nombre de modifications ont été apportées dans le cadre de l'amélioration en gain de temps ou pour la précision des calculs et la souplesse d'utilisation par l'expérimentateur.

Pour ce qui est de l'acquisition, les modifications que nous avons apportées sont celles relatives au démarrage automatique de l'acquisition en vitesse rapide ; cette opération

devant être simultanée à l'envoi de l'impulsion d'énergie sur l'échantillon, l'avantage étant que dorénavant l'expérimentateur est libéré de la tension à laquelle il était soumis : En effet, il devait déclencher manuellement (pression sur un bouton) le chauffage dans le même temps qu'il devait démarrer l'acquisition rapide (par une touche au clavier) (parfois, il fallait 2 personnes pour ces 2 opérations !).

Pour ce qui est du dépouillement, les modifications sont :

- Le calcul des coefficients du thermomètre : Initialement, on demandait au calculateur de faire la régression sur la loi d'étalonnage $A_i(\ln T)^2 + B_i(\ln T) + C_i$ au voisinage du point de mesure. Mais la résolution de calcul de l'Apple IIe n'était pas suffisante. On a donc injecté les coefficients sous forme de tableau. Ainsi, pour une résistance R_0 donnée du thermomètre, le calculateur cherche les coefficients correspondants au lieu de les calculer.
- L'égalisation des aires et la détermination de la température.
- Enfin, celles ayant pour intérêt de conférer au programme une plus grande souplesse d'utilisation : Reprise de main, gain en temps, écarts, etc ...

Dans la suite, nous exposerons l'ensemble des opérations réalisées et les difficultés rencontrées dans le cadre de l'automatisation.

B. Opérations

Nous avons utilisé deux cycles pour la mesure de la chaleur spécifique, en mode transitoire, à l'aide du dispositif de mesure décrit précédemment.

1er Cycle

Ce cycle nous permet de calculer la sensibilité de l'ensemble thermomètre-chaîne de mesure à une température donnée.

A une résistance R_1 que nous affichons, 10 points sont pris et moyennés pour diminuer le bruit ; puis nous incrémentons de ΔR ; 10 points sont pris de nouveau et moyennés (chacun des dix points est pris à la vitesse de $60 \mu s$, correspondant au temps d'acquisition du programme). En R_1 et $R_1 + \Delta R$, nous avons donc deux points moyens indiquant une tension V_1 et V_2 : Nous obtenons ainsi la sensibilité $S = \Delta R / \Delta V$.

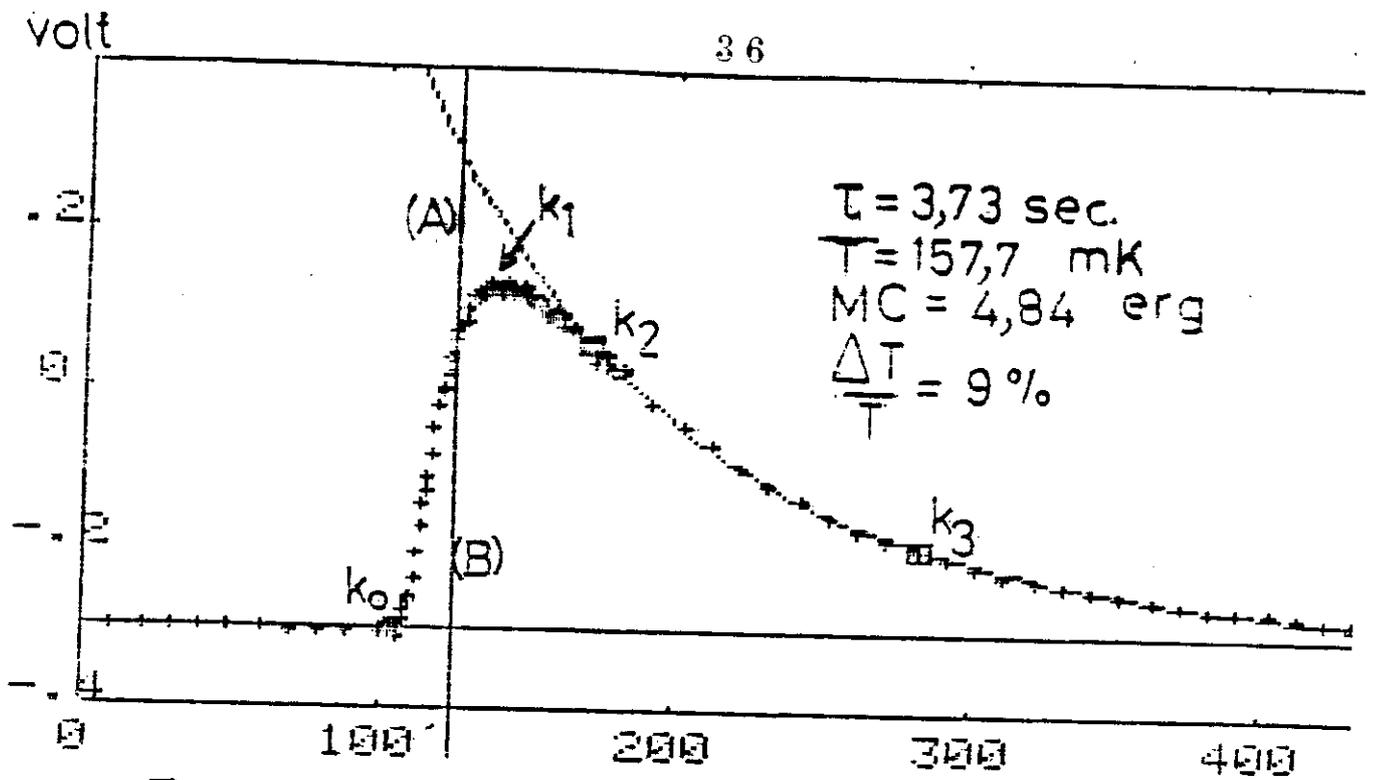


Fig.2-5

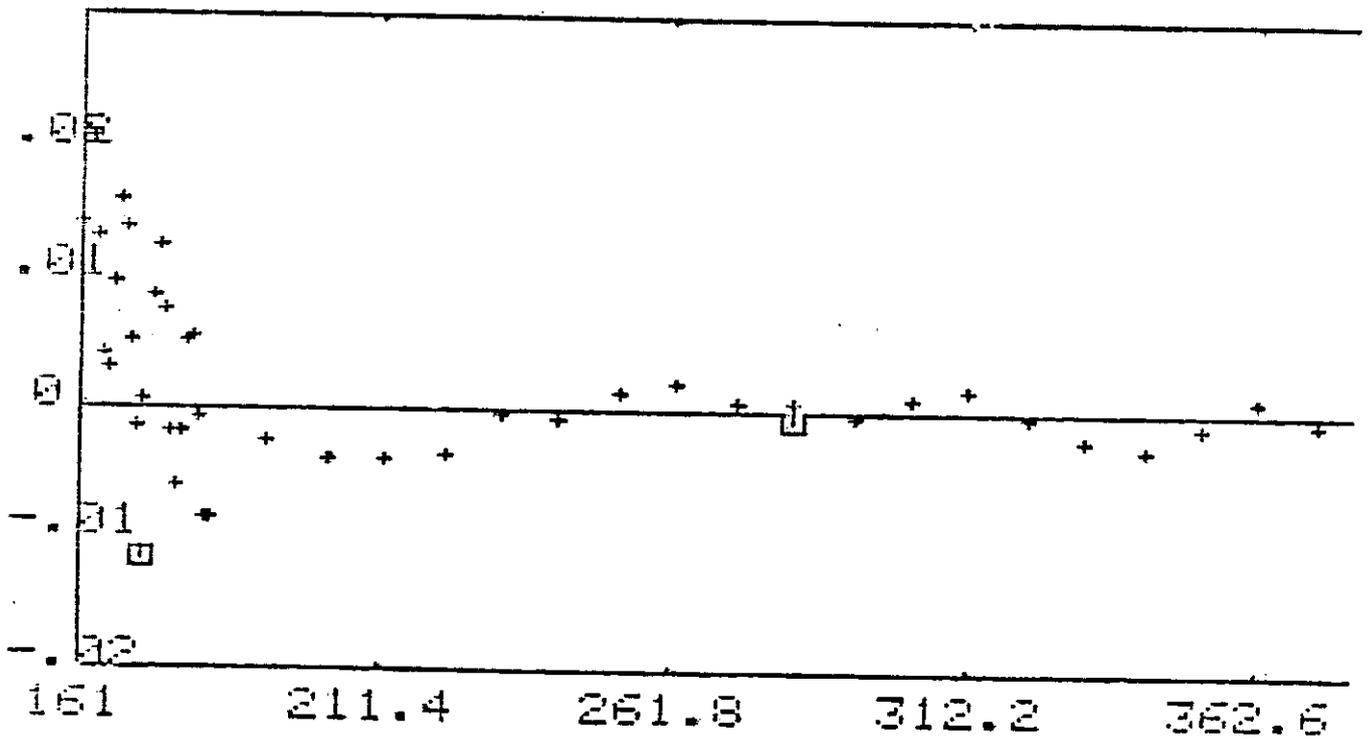


Fig. 2-5b :

Courbe de la fonction écart entre l'exponentielle expérimentale et l'exponentielle théorique. Cela correspond ici à un écart quadratique moyen inférieur à 1%.

2ème Cycle

C'est le cycle de mesure proprement dit de chaleur spécifique à une température T donnée. Ce cycle se déroule en 3 phases :

a) Pour définir la ligne de base, nous prenons dix points. Chacun des dix points représente la moyenne de 4 points pris à la vitesse des interruptions ($DR = \text{partie entière}(100 \times DT/A)$). Ensuite, nous moyennons ces dix points. Ce faisant, nous disposons d'une ligne de base parallèle à l'axe des x (temps).

b) A partir du 10ème point, automatiquement l'impulsion de chauffe est déclenchée. Dès le déclenchement, les points, jusqu'au 40ème au-delà du maximum, sont pris à la cadence rapide DR sans être moyennés.

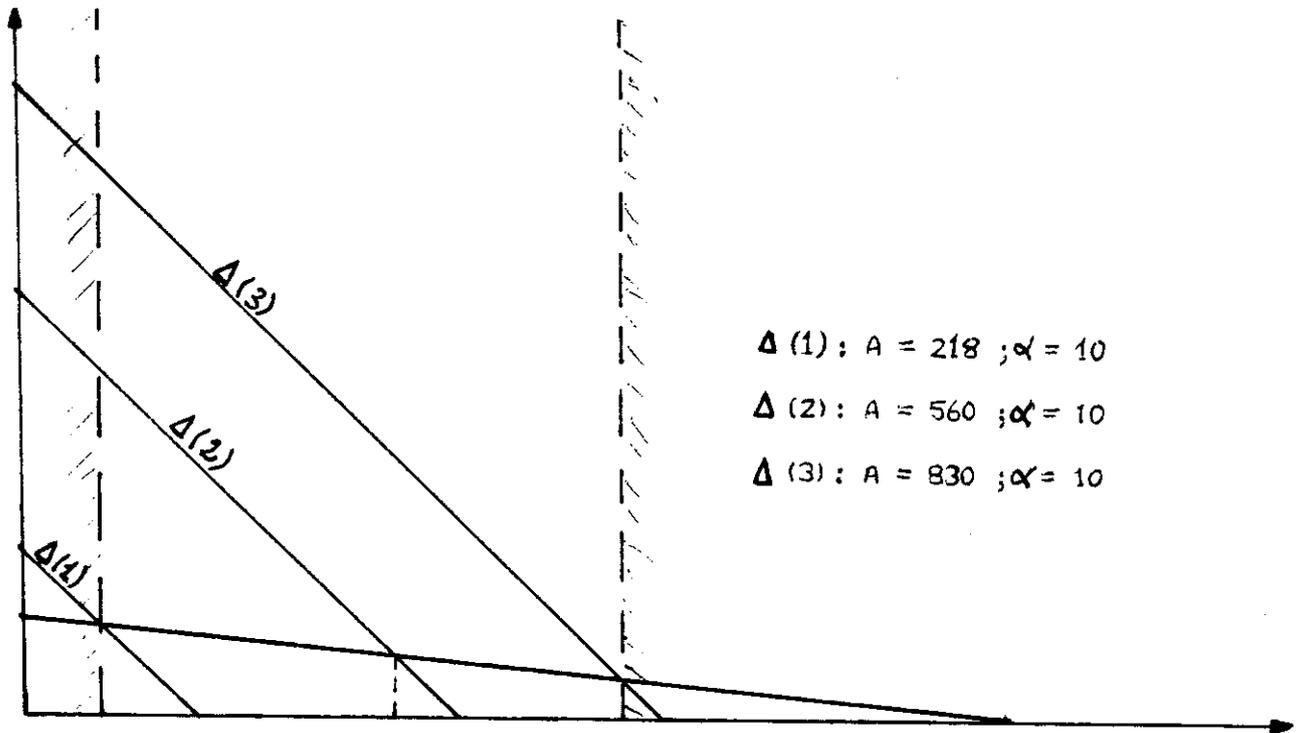
Nous disposons ainsi des données expérimentales du signal réel dans la zone la plus critique pour le calcul de la chaleur spécifique : montée en température et décroissance exponentielle jusqu'au-delà du point d'inflexion k_2 correspondant à l'établissement du régime exponentiel (changement de concavité).

c) On revient à l'acquisition lente à partir du 40ème point au-delà du maximum, pour rejoindre la ligne de base. Au cours de cette phase, le signal s'affaiblit, par conséquent le rapport signal sur bruit diminue également. C'est pourquoi les points sont de nouveau moyennés afin d'éliminer le maximum de bruit.

Pour la mesure de la chaleur spécifique, l'ordinateur prend 128 points répartis de la façon suivante pour la plupart des cas :

- 10 points pour la ligne de base
- 40 points pour la montée en température : au moins 30 de ceux-ci sont effectivement pris dans la montée en estimant qu'au plus 10 peuvent être "perdus" dans le passage de la ligne de base à la montée en température (en général 4 ou 5).
- 40 points après le maximum
- Le reste, soit environ 38 points enfin pour rejoindre la ligne de base.

Cette répartition est approximative. En effet, la montée en température dépend de la diffusivité de l'échantillon et de l'ensemble échantillon-porte échantillon, ce qui ne peut pas être étalonné (figure 2-6).



La figure 2-6 montre les contraintes auxquelles nous sommes soumis pour la définition de DR et du nombre de points rapides ou lents.

Nous devons satisfaire au système d'équation suivant :

$$R + L = 128$$

$$R + \alpha L = A$$

R = nombre de points "rapides" (acquisition rapide)

L = nombre de points "lents" (acquisition lente)

Nous pouvons jouer sur α , qui détermine le rapport entre R et L, suivant les conditions expérimentales. On en déduit une valeur approximative de A.

Premièrement : si $\alpha = 10$, le système devient $R + L = 125$

$$R + 10L = A$$

ce qui nous définit :

– Des valeurs extrêmes théoriques (non possibles)

$$R = 128 \quad L = 0 \quad A = 128$$

$$R = 0 \quad L = 128 \quad A = 1280$$

– Des valeurs extrêmes pratiques

$$\begin{array}{ll} \text{minimum de } L = 10 \text{ alors } R = 118 & A = 218 \\ \text{minimum de } R \approx 50 \text{ alors } L \approx 78 & A = 830 \end{array}$$

$R \approx 50$ parce que nous avons imposé l'acquisition rapide sur 40 après le maximum. Et en estimant que, dans la montée on a approximativement 10, on a donc un minimum de $R \approx 40 + 10$.

Pour ce qui nous concerne, on a travaillé généralement avec $R \approx 80$ et $L \approx 48$, soit $A = 560$. Cela nous permet d'avoir des durées totales de 6 secondes à 23 minutes. Ce temps se définit par $DT = (R + \alpha L)DR$ avec $1 \leq DR \leq 255$. Une chose à souligner est que ce qui est défini par l'opérateur est la valeur de α , qui à son tour définit une pente (Δ) qui balaie l'espace non hachuré sur : 2-6. La manip, à chaque point de mesure, selon la diffusivité de l'échantillon et de l'ensemble échantillon+porte échantillon définit R que pour $\alpha = 10$ et $A = 560$ sera approximativement égale à 80).

Deuxièmement : $\alpha = 5$, on a

$$\begin{array}{l} R + 5L = A \\ R + L = 128 \end{array}$$

Si $L = 10$ alors $R = 118$ $A = 168$

Dans ce cas, on a $1,68 \text{ sec} \leq DT \leq 7 \text{ minutes}$. Ce cas est intéressant quand on se trouve confronté aux constantes de temps rapides de retour à l'équilibre. Il est à remarquer que l'on ne peut guère avoir $DT < 1 \text{ sec}$.

Il est à noter :

i) A et α ont des valeurs théoriques minimum en dessous desquelles on ne peut pas travailler. Ces valeurs extrêmes sont $\alpha_{\min} = 1$ et $A_{\min} = 128$ (si $\alpha = 1$ alors automatiquement $A = 128$).

ii) Il est préférable de travailler à l'intérieur des intervalles $R \leq 118$ et $L \leq 78$. Autrement on se trouve "décalé" par rapport au temps réel d'acquisition, ce qui est susceptible d'introduire des erreurs de mesure.

2°) AUTOMATISATION DU DEPOUILLEMENT

Après l'acquisition, le calculateur procède au traitement des données expérimentales pour la détermination de la chaleur spécifique à la température T donnée. Cette opération se fait alors qu'on est en train de régler le système thermique à une autre température.

Cette opération consiste à :

- Déterminer la ligne de base,
- Déterminer les coefficients a et b de l'exponentielle e^{at+b} ,
- Egaliser les 2 aires (A) et (B) de la figure 2-5 pour déterminer la température et calculer la capacité calorifique de l'ensemble échantillon-groupe de mesure.

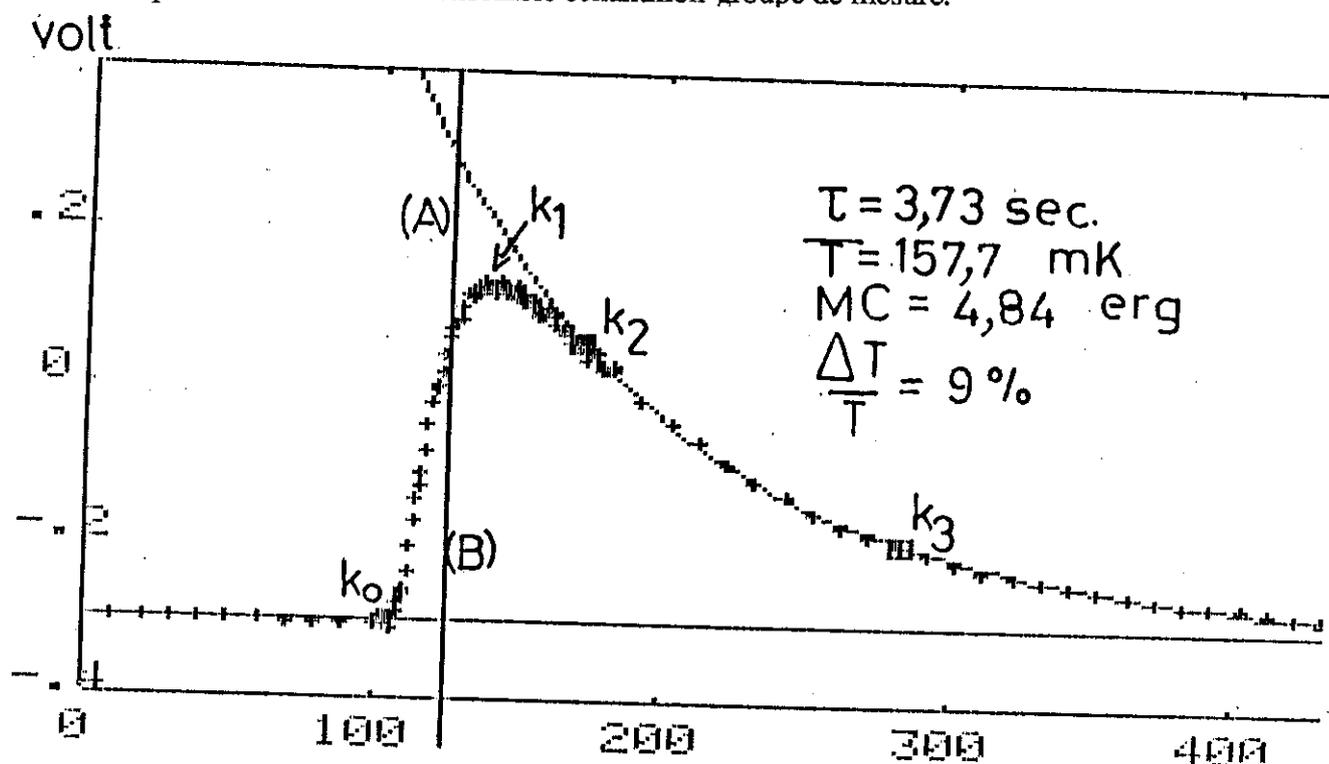


Fig.2-5

A. Calcul des indices

La ligne de base est en fait le point moyen y_0 des dix points pris avant le déclenchement de l'impulsion. C'est une simple moyenne (1/10) du signal expérimental $S Y(I)$.

Le point d'inflexion se définit comme étant le point où, sur la courbe, la dérivée 1ère est minimum : sachant que ce point se situe au-delà du maximum, on détermine celui-ci d'abord, et à partir de ce point on cherche le point où la dérivée première est minimum. On a préféré cette solution plutôt que de chercher l'annulation de la dérivée seconde afin de surmonter les problèmes de bruit.

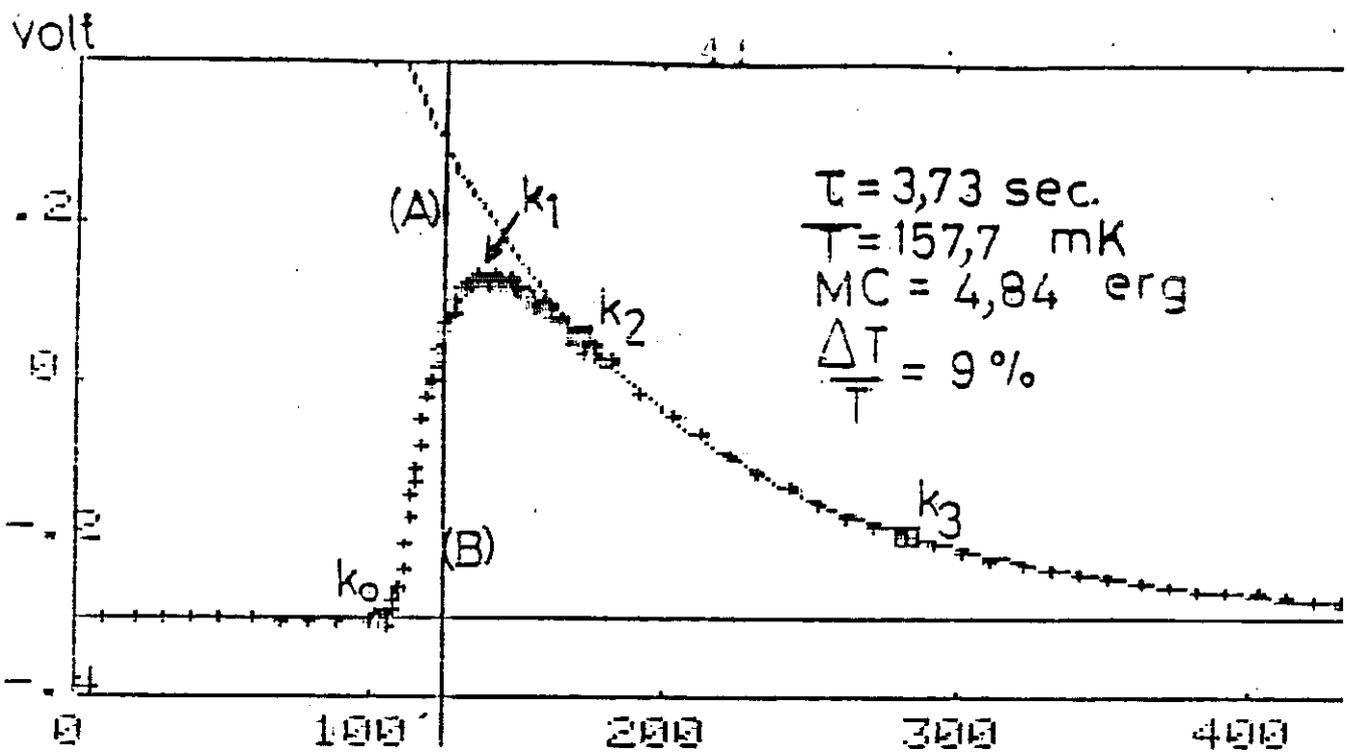


Fig.2-5

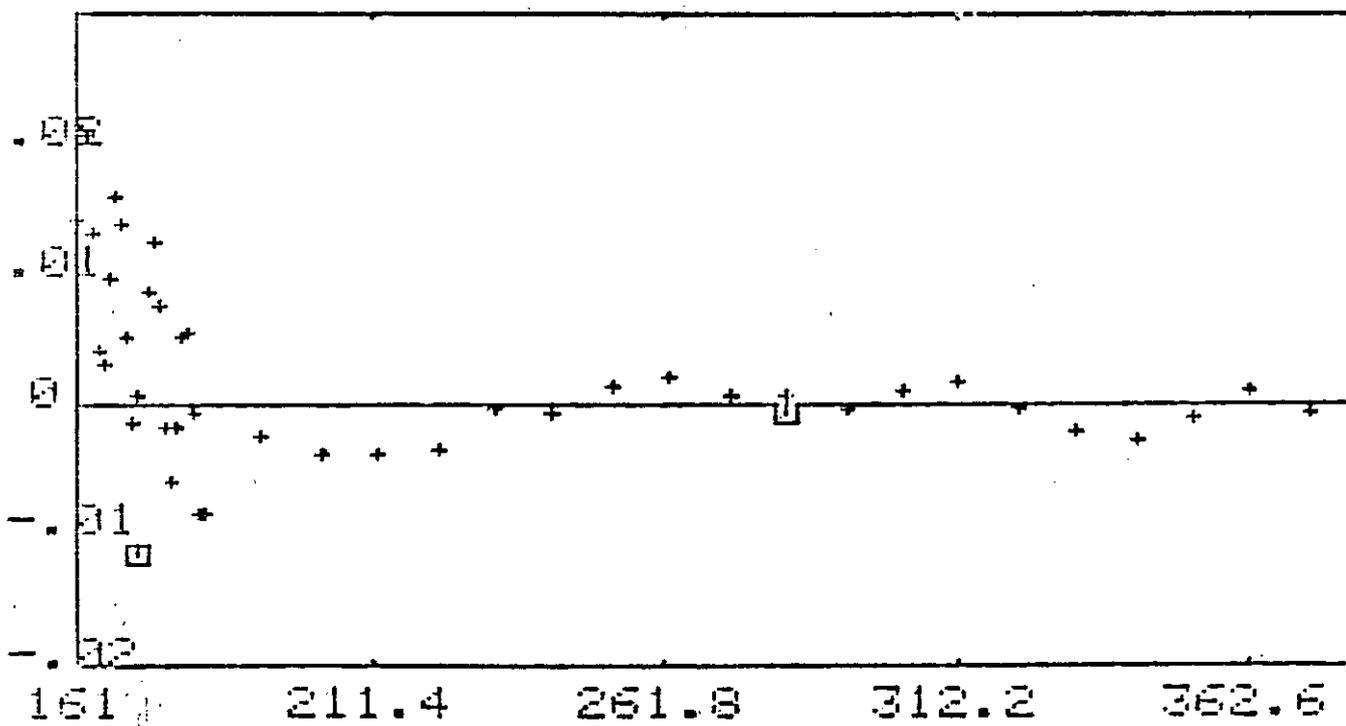


Fig. 2-5b :

Courbe de la fonction écart entre l'exponentielle expérimentale et l'exponentielle théorique. Cela correspond ici à un écart quadratique moyen inférieur à 1%.

B. Régression

La régression se fait entre le point d'inflexion, k_2 , jusqu'au point où nous avons encore 25 % du signal, k_3 . Nous avons préféré nous en tenir à 25 % car au-delà les parasites deviennent de plus en plus importants par rapport au signal réel. Pour des points où il y a peu de bruit, on peut aller jusqu'à 20 ou 15 %. Dans cette zone, la décroissance du signal expérimental est une exponentielle :

$$S \int e^{ax_i+b} \quad (x_i \text{ étant le temps ; } a < 0 \text{ et } b > 0)$$

Pour déterminer les coefficients a et b , on cherche le minimum de la somme $F = S(Y_i - y_i)^2$ où :

Y_i \int logarithme du signal réel

y_i \int logarithme de l'exponentielle théorique, e^{ax_i+b}

$$y_i = ax_i + b \quad \text{fi} \quad y_i^2 = a^2 x_i^2 + 2abx_i + b^2$$

$$(Y_i - y_i)^2 = Y_i^2 - 2Y_i y_i + y_i^2$$

$$\text{fi } S (Y_i - y_i)^2 = S(Y_i^2 + b^2 + a^2 x_i^2 + 2abx_i) - 2 S(aY_i x_i + bY_i)$$

F est minimum pour $(\partial F / \partial a)$ et $(\partial F / \partial b)$ nulles :

$$\frac{\partial F}{\partial a} = 0 \Rightarrow a \sum_i x_i^2 + b \sum_i x_i = \sum_i Y_i x_i$$

$$\frac{\partial F}{\partial b} = 0 \Rightarrow a \sum_i x_i + b \sum_i 1 = \sum_i Y_i$$

La résolution du système d'équation :

$$a a_{11} + b a_{12} = b_1$$

$$a a_{21} + b a_{22} = b_2$$

nous donne les coefficients a et b .

En général, le fit est dans le bruit à ± 1 % du signal réel, quelquefois moins.

Disposant maintenant de l'exponentielle théorique qui est le fit de l'exponentielle expérimentale, on passe maintenant à l'égalisation des aires (A) et (B) de la figure 2-5.

C. Egalisation des aires

Cette égalisation est faite pour déterminer le point k_1 où l'échauffement de l'échantillon est supposé instantané (cf. méthode de mesure de chaleur spécifique, CH II-I°-2°)

$$\int_0^{x(k_2)} S_{\text{exp}} + \int_{x(k_2)}^{\infty} S_{\text{exp}} = \int_{x(k_1)}^{x(k_2)} S_{\text{theor}} + \int_{x(k_2)}^{\infty} S_{\text{theor}}$$

Les seconds termes des 2 membres sont égaux.

L'égalisation des deux aires revient donc à :

$$\text{Aire}_{\text{exp}} = \int_0^{x(k_2)} \Delta x \Delta Y = \text{Aire}_{\text{theor}} = \int_{x(k_1)}^{x(k_2)} e^{ax(k)+b} dx$$

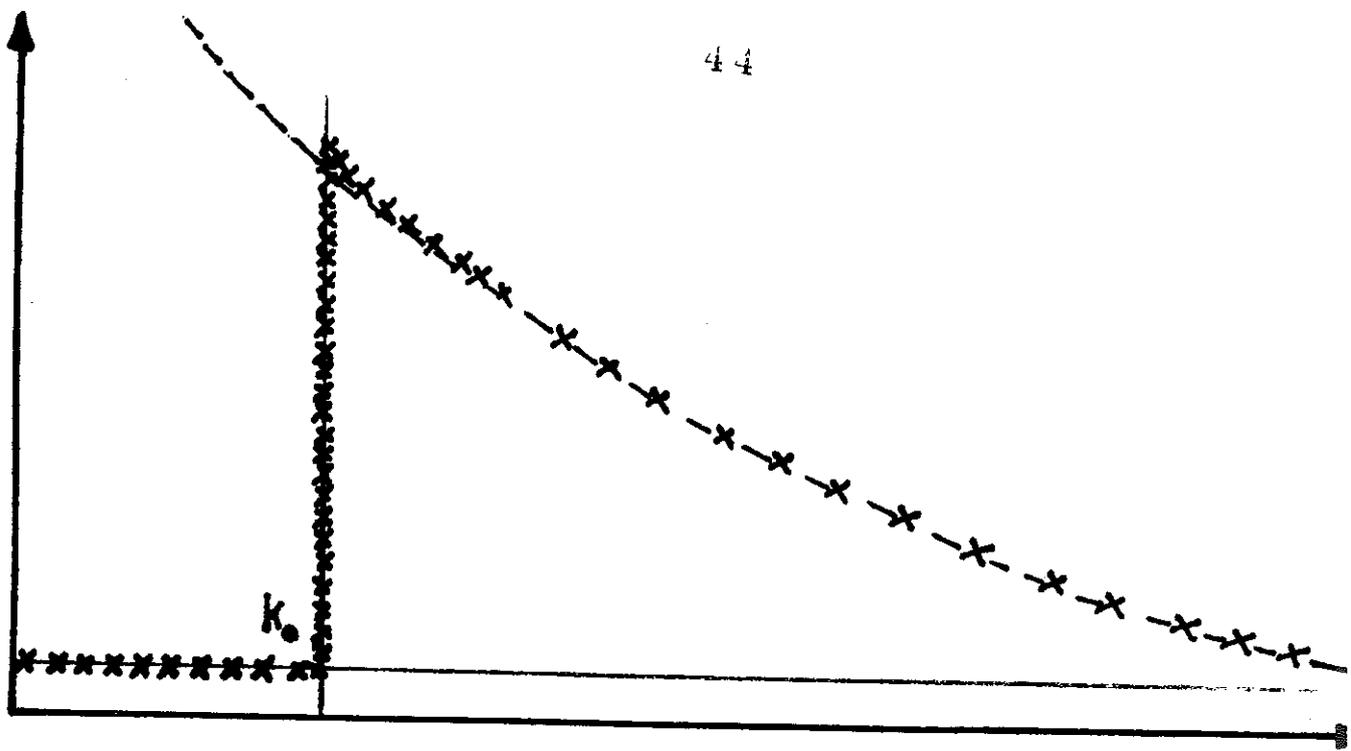
Pour l'égalisation, le calculateur balaie la courbe de 0 à $x(k_2)$ jusqu'à trouver

$$\frac{1}{a} [e^{ax(k)+b}]_{x(k_1)}^{x(k_2)} = \text{Aire}_{\text{exp}} \quad (\text{On notera que } a \text{ est négatif})$$

k_1 est donc déterminé par :

$$e^{ax(k_1)+b} = e^{ax(k_2)+b} + aS_{\text{exp}}$$

Dans le cas d'une surchauffe, l'égalité des aires n'a aucun sens physique, ce qui fait qu'on impose $k_1 = k_0$.



D. T et MC

Il est possible maintenant de déterminer la température et la capacité calorifique.
 A l'abscisse $x(k_I)$, on détermine R_I et R_F les résistances initiale et finale afin de déterminer T_I et T_F , la température moyenne T se définissant comme étant $(T_F - T_I)/2$.

a) Détermination de T

Nous introduisons les coefficients A_i , B_i et C_i de la loi d'étalonnage de notre thermomètre :

$$\ln(R) = A_i(\ln T)^2 + B_i(\ln T) + C_i$$

Pour déterminer ces coefficients, pour une résistance d'indice R_i donnée, on trace une parabole passant par les points $i-3$, $i-2$, $i-1$, i , $i+1$, $i+2$, $i+3$, et on résout l'équation ensuite (on prend 3 points de part et d'autre pour avoir une précision meilleure qu'avec une interpolation linéaire entre i et $i-1$).

Ayant ces coefficients, le calculateur pour une valeur R_0 de résistance du thermomètre cherche les coefficients correspondants et détermine T_I et T_F .

$$T_I = \exp(P_I) \text{ et } T_F = \exp(P_F)$$

où $P_I = (\ln(R_I) - B_I)/C_I$ et $P_F = (\ln(R_F) - B_I)/C_I$ si $A_i = 0$

$$P_I = \{-B_i - [B_i^2 - 4C_i(A_i - \ln(R_I))]^{1/2}\}$$

si $A_i \neq 0$

$$P_F = \{-B_i - [B_i^2 - 4C_i(A_i - \ln(R_F))]^{1/2}\}$$

On a :

$$T = (T_F - T_I)/2$$

b) Connaissant l'énergie W envoyée sur l'échantillon, la température initiale T_I et la température finale T_F , on a la capacité calorifique :

$$MC = W/(T_F - T_I)$$

3°) DIFFICULTES RENCONTREES

Certaines des difficultés rencontrées ont été surmontées, d'autres l'ont été partiellement ou pas du tout.

Ainsi, l'automatisation n'est pas complète. Certaines opérations nécessitent jusqu'à présent l'intervention de l'opérateur : affichage de la température de régulation, du courant et du temps de chauffage, variation de l'atténuateur du signal d'injection et variation de la puissance de régulation.

Pour l'essentiel, ces difficultés sont liées aux limites actuelles des appareils que nous utilisons.

A. Des ponts de mesure

* Au cours des mesures, nous avons été confrontés à des constantes de temps de retour à l'équilibre qui étaient parfois inférieures à 0,5 seconde (fig. 2-7). Cependant, la constante de temps la plus petite dont nous disposons actuellement (celle de filtrage du pont PIO) est de 3/100 sec, obtenu par modification de la fréquence du Pont P.I.O. de 85 Hz à 119 Hz ; cette constante de filtrage est encore compatible avec la fréquence du pont ($119 \approx 4 \times 1/0,03$). Si l'on veut abaisser la constante de filtrage à 1/100 sec, ce qui est souhaitable, il faut augmenter la fréquence du pont à 450-500 Hz. Cependant,

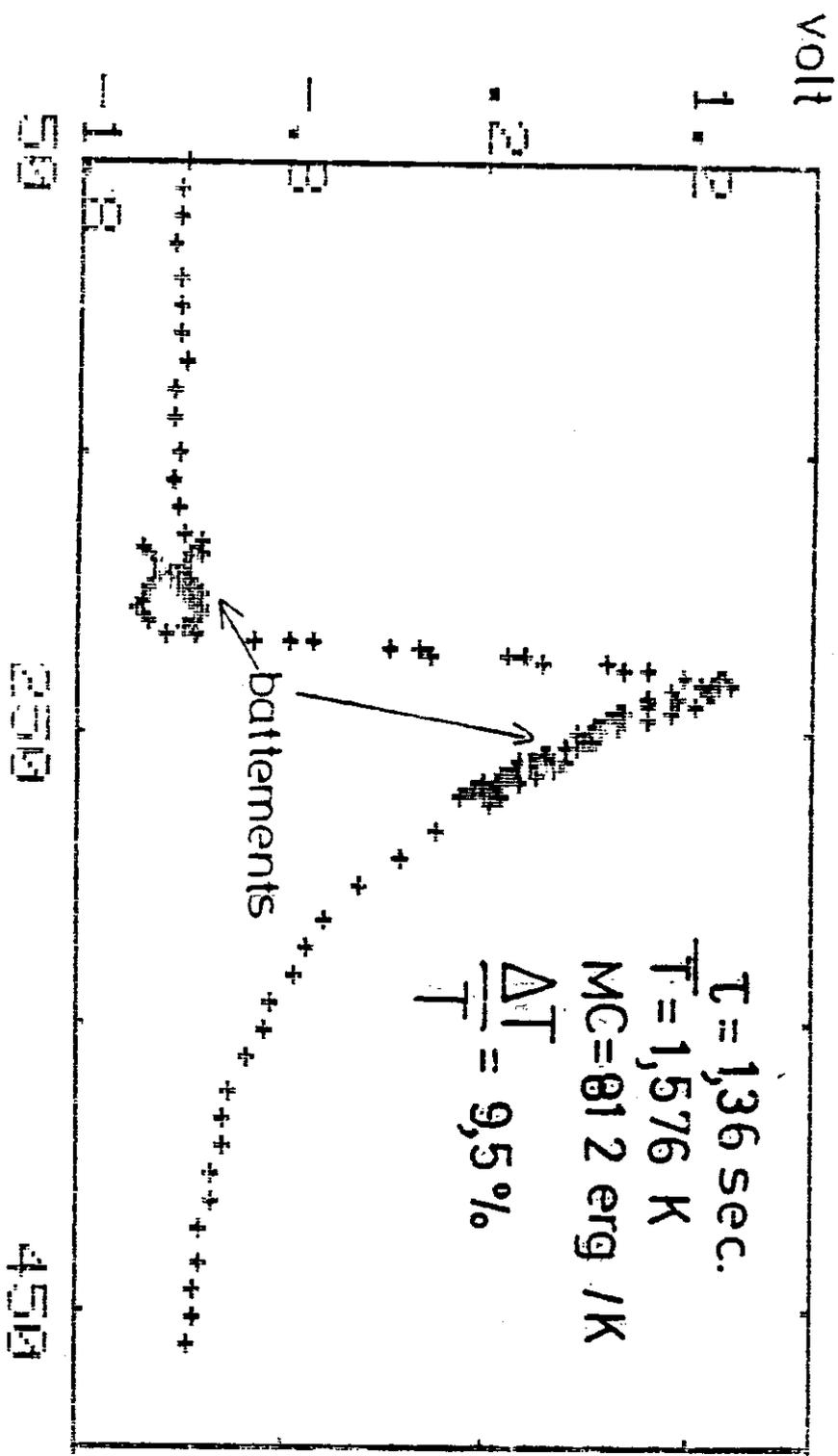


Fig. 2-7 : Avec une constante de filtrage du pont P.I.O. qui était de 1/10 sec, on était confronté pour les points de C_p à courtes constantes de temps de retour à l'équilibre, à des problèmes de battements qu'on observe sur cette figure.

pour des valeurs élevées de la résistance du thermomètre, la capacité des cables de liaison risque de produire une forte rotation de phase du signal et une diminution de la sensibilité trop importante.

* L'atténuateur du signal d'injection dans le pont, courant de mesure ainsi que la puissance de régulation ne peuvent pas être commandés à partir du micro-ordinateur. Il n'est donc pas possible d'automatiser la régulation.

On pourrait envisager l'utilisateur du Siemensmètre mais il apporte beaucoup de bruit. Déjà, le calculateur, à une température inférieure à 150 mK, nous apporte des puissances parasites par rayonnement R.F. (à 120 mK on a un apport $\Delta T \approx 4$ mK). Ce problème de rayonnement R.F. a été résolu par l'emploi de filtres au niveau du cryostat.

B. De la source de courant et la boîte à décade

La source de courant est très fiable, mais n'est pas programmable et le fonctionnement de la boîte à décade est, lui, par définition manuel.

Pour automatiser ce dispositif, il aurait fallu avoir un multiplieur programmable et une source de courant programmable aussi. Au laboratoire, il a déjà été construit des sources de courant programmables mais elles ne fonctionnaient pas dans la gamme du nano-ampère telle que nous aurions souhaité l'avoir.

Ces difficultés persistent toujours car, d'une part, les mesures de chaleur spécifique à très basses températures sont très sensibles et demandent des appareils performants et délivrant des signaux faibles sans apport d'énergie parasite et, d'autre part et corrolairement, ces appareils ont un coût élevé de construction au laboratoire ou même sur le marché (exemple : l'ensemble source de courant programmable et carte IEEE pour commander est de l'ordre de 30 à 40 kF).

En conclusion, on peut dire que l'automatisation, bien que n'étant pas complète, nous a néanmoins permis de faire les mesures de toute la série en un temps assez court et avec une précision globale de l'ordre du 2-3 %.

En annexe sont reportés des résultats expérimentaux sur d'autres systèmes obtenus avec cette méthode, qui attestent du pas qualitatif effectué quant au gain en temps et en précision : Unidimensionnels ((TaSe₄)₂I ; NbSe₄) ; Fermions lourds (UBe₁₃ ; UPt₃) mesurés par A. Ravex ; Hémoglobines oxygéné et désoxygéné mesurés par Marguerida Godinho et A. Ravex.

REFERENCES

1. G. Frossati, D. Imbert, D. Peccoud, D. Thoulouze, B. Waksman,
Int. Conf. on "low temp. Physics, L.T. 14", Helsinki (1975).
1. J.C. Lasjaunias, A. Ravex, M. Vandorp, S. Hunklinger,
Solid State Comm. 17, 1045 (1975).
3. J.C. lasjaunias, B. Picot, A. Ravex, D. Thoulouze, M. Vandorp,
Cryogenics (Feb. 1977), 111.
4. A. Ravex,
Thèse docteur-ingénieur, Grenoble 1976.
5. A. Ravex,
Thèse docteur es-sciences physiques, Grenoble, 1986.

CHAPITRE III

Ce chapitre est consacré à l'étude des propriétés thermodynamiques à très basses températures de la série d'alliages amorphes supraconducteurs $Zr_{1-x}Cu_x$.

Dans un premier temps, nous exposerons les résultats expérimentaux de chaleur spécifique et la méthode d'analyse.

Ensuite, nous aborderons l'étude des propriétés à l'état normal (au-dessus de la température de transition, T_c) et à l'état supraconducteur.

Enfin, nous terminerons par les états "tunnel" ou systèmes à deux niveaux (S.D.N.).

I - RESULTATS EXPERIMENTAUX ET METHODE D'ANALYSE

A - RESULTATS EXPERIMENTAUX

La capacité calorifique totale obtenue expérimentalement est celle de l'ensemble échantillon-porte-échantillon (plaques de silicium, graisse à vide, résistance de chauffage, etc ...).

Pour l'étude des propriétés thermodynamiques à TBT des alliages, il est nécessaire d'évaluer la capacité calorifique du porte-échantillon que l'on soustraira à la capacité calorifique totale. Le reste étant celle de l'échantillon.

La capacité calorifique du groupe de mesure, mesurée dans des expériences séparées, est déterminée avec la même précision que pour la chaleur spécifique totale, de l'ordre de 2 % au-dessus de 0,2 K et jusqu'à 7 K ; et de l'ordre de 5 % en dessous de 200 mK. Cette mesure a donné la contribution suivante en erg par Kelvin :

$0,1 \leq T \leq 0,4 \text{ K}$	$mC = 15 T^{1,09}$
$0,4 \leq T \leq 2,1 \text{ K}$	$mC = 16,2 T^{3,17} + 10 T^{0,815}$
$2,1 \leq T \leq 3,2 \text{ K}$	$mC = 19,7 T^3$
$3,2 \leq T \leq 5,2 \text{ K}$	$mC = 16,2 T^{3,17}$
$5,2 \leq T$	$mC = 21,4 T^3$

A celle-ci, il faut ajouter la contribution de la graisse Apiezon N qui est :

$$mC (\text{graisse}) = 0,013 T + 0,26 T^3 \text{ erg/K.mg}$$

Ces deux contributions constituent la contribution des addenda à la capacité calorifique totale. L'influence des addendas sur la chaleur spécifique de l'échantillon est prépondérante à $T > 5 \text{ K}$ et à $T < 0,5 \text{ K}$ où leur contribution atteint 25 à 30 % de la capacité calorifique totale ; mais l'incertitude correspondante sur C_p de l'échantillon reste de l'ordre de 3-5 %.

Ainsi, pour l'alliage $Zr_{68}Cu_{32}$ dans l'état "brut", la contribution des addendas (groupe de mesure + graisse) à MC_{Totale} est :

	0,13 K	0,5 K	0,73 K	1 K	2,4 K	5,7 K
ADD (erg/K)	1,6 35 %	7,5 25 %	14,5 8 %	31,5 4,5 %	293,9 5 %	4274 20 %
MC _{Totale} (erg/K)	4,5	30	177	719	5830	20 847

A la figure 3-1 est reportée la capacité calorifique totale de l'échantillon $Zr_{68}Cu_{32}$ "brut" (les tirets indiquent la contribution des addendas.

Nous avons utilisé pour cette série d'échantillons le même groupe de mesures, avec des masses d'échantillon très voisines (2 à 3 feuilles, soit $m \sim 1$ à 1,5 g).

Le thermomètre utilisé est toujours le Si-147-D20 qui, tout au long de ces mesures, n'a pas varié de plus de 5 à $6 \cdot 10^{-4}$ ($\Delta R/R$), pour le point d'étalonnage à 4,2 K [$82,05 \Omega \rightarrow 82,10 \Omega$]. Nous avons donc utilisé la même loi d'étalonnage (en température) pour l'ensemble des mesures.

B - METHODE D'ANALYSE DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

L'analyse des résultats expérimentaux, pour extraire les différents paramètres physiques, est faite selon les 3 zones suivantes :

- La partie haute température, au-dessus de la température de transition supraconductrice ($T > T_c$) : état normal.
- La transition supraconductrice et l'état supraconducteur $1 \leq T_c/T \leq 6$.
- La partie très basse température, correspondant à la région où la condensation électronique est totale, typiquement $T < 200-500$ mK ($T_c/T > 6$).

L'ensemble de la série Zr_xCu_{1-x} présente toujours une courbe de capacité calorifique similaire à celle reportée à la figure 3-1. Sauf cas particulier, où l'on précisera la concentration, l'analyse sera la même pour toute la série d'alliages :

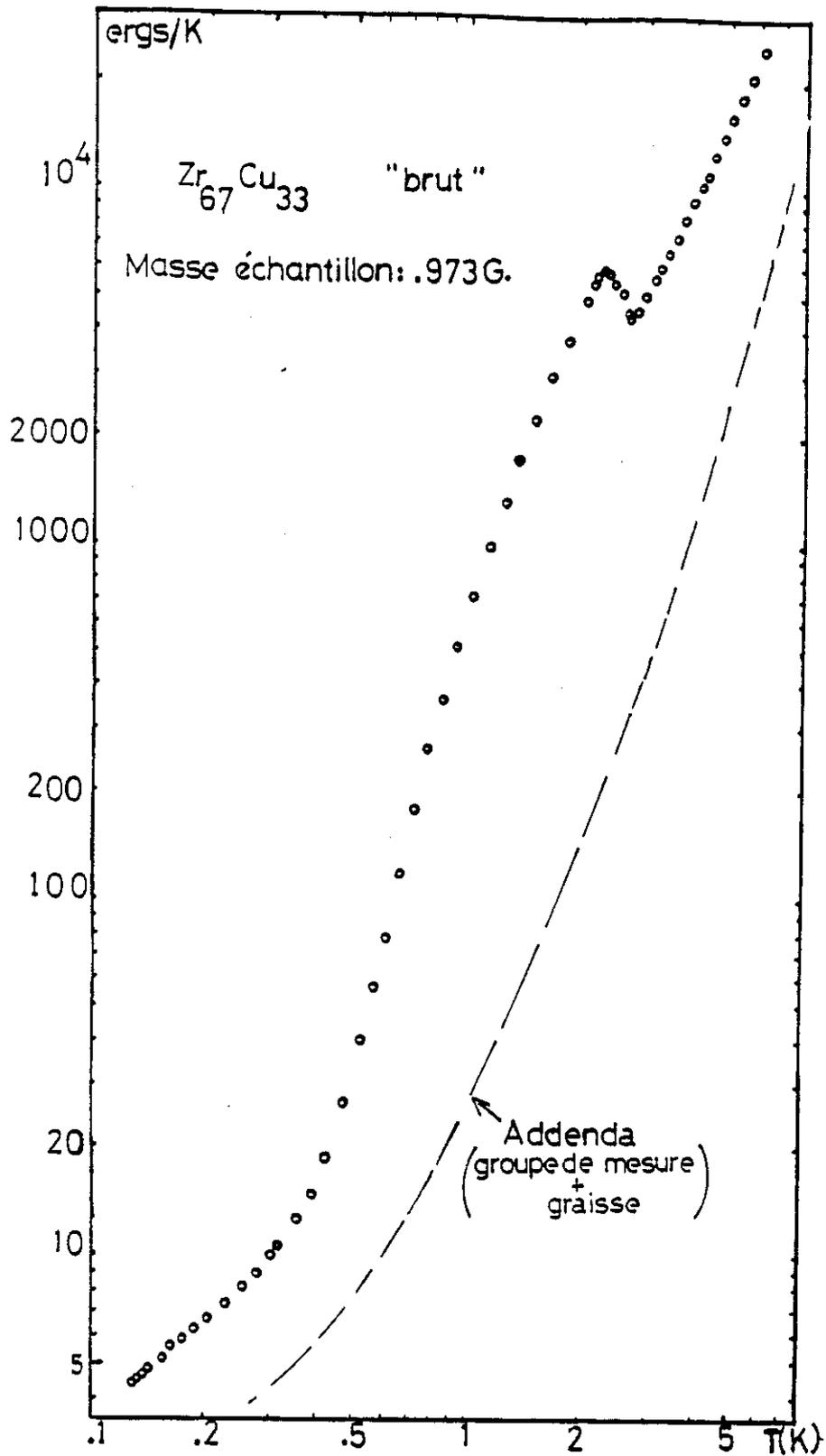
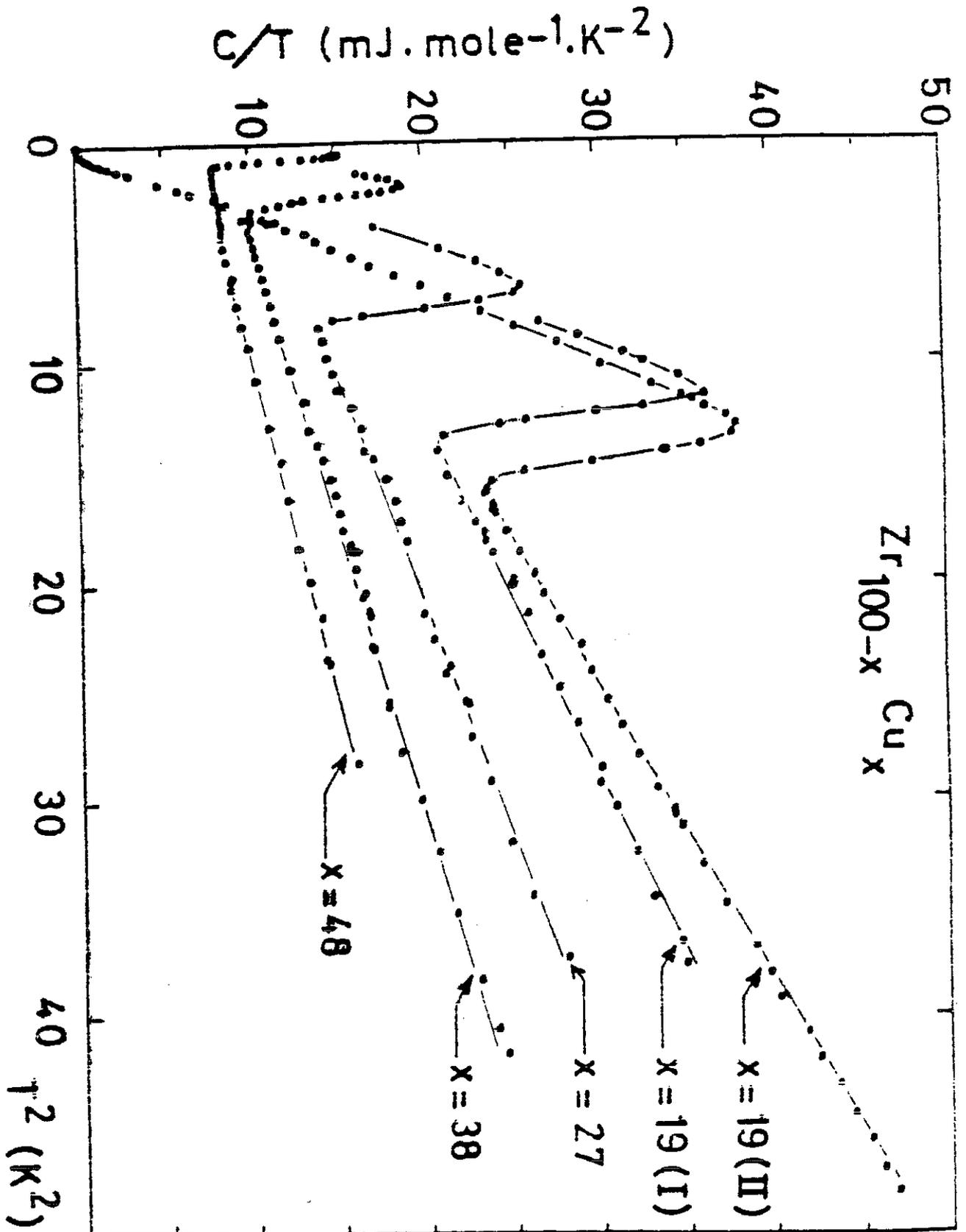


Fig. 3-1 : Capacité calorifique totale d'un échantillon. Nous avons observé une courbe similaire sur toute la série. On peut distinguer 3 zones : L'état normal ($T > T_c$); la transition supraconductrice et l'état supraconducteur ; l'anomalie de C_p due aux systèmes à deux niveaux ($T < 500$ mk). La courbe en tirets représente la contribution des addendas, mesurée dans des expériences séparées.

Fig. 3-2 a : Réseau de courbes de C_p/T en fonction de T^2 . Courbe obtenue après soustraction des addendas.



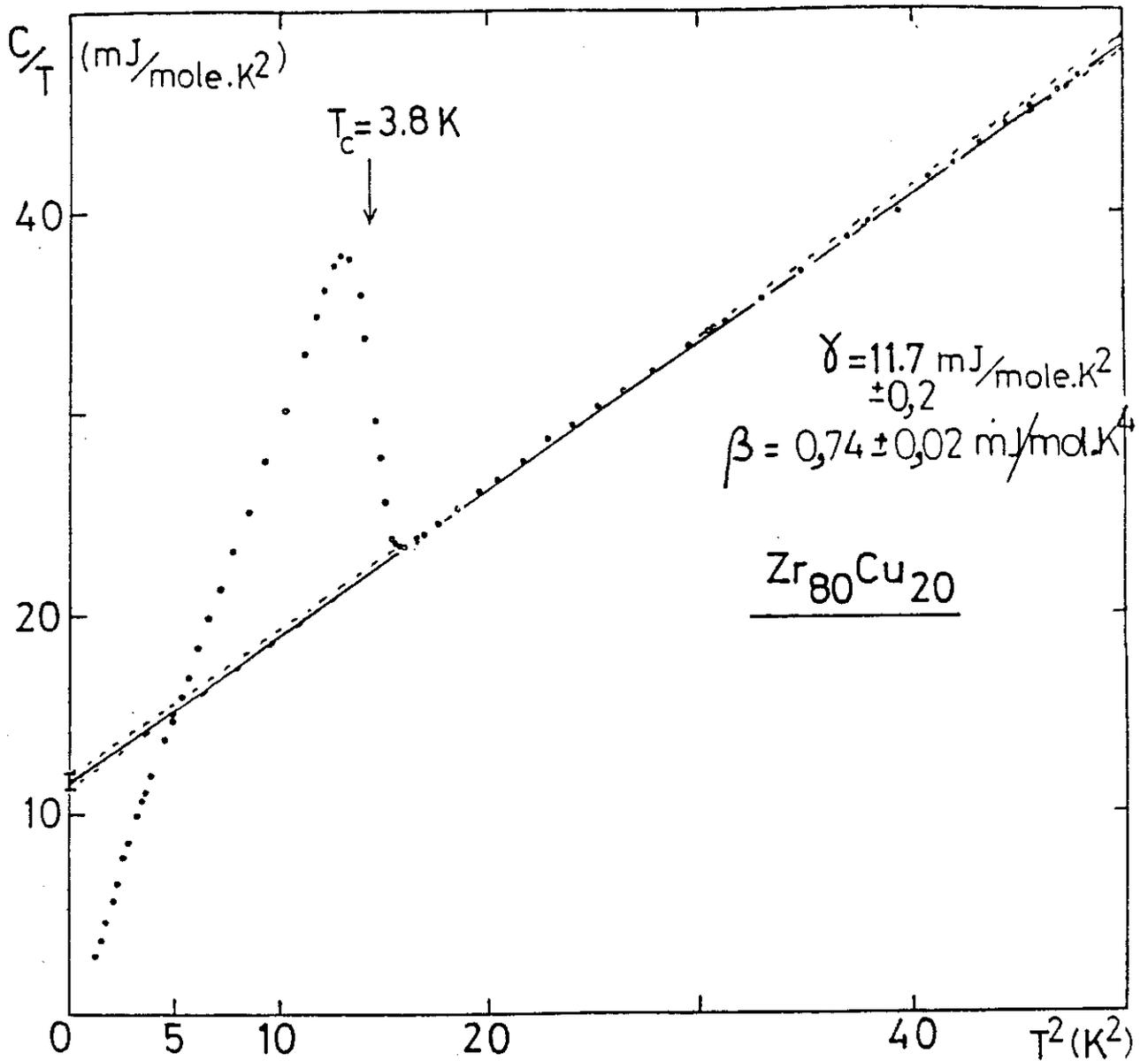


Fig. 3-2 b : Sur cette courbe C_p/T en fonction de T^2 on voit qu'on peut définir la densité d'état au niveau de Fermi, γ , et la contribution du terme de réseau, β : γ est l'ordonnée à l'origine de la droite $\gamma + \beta T^2$, β étant la pente de celle-ci, déterminée à $T > T_c$.

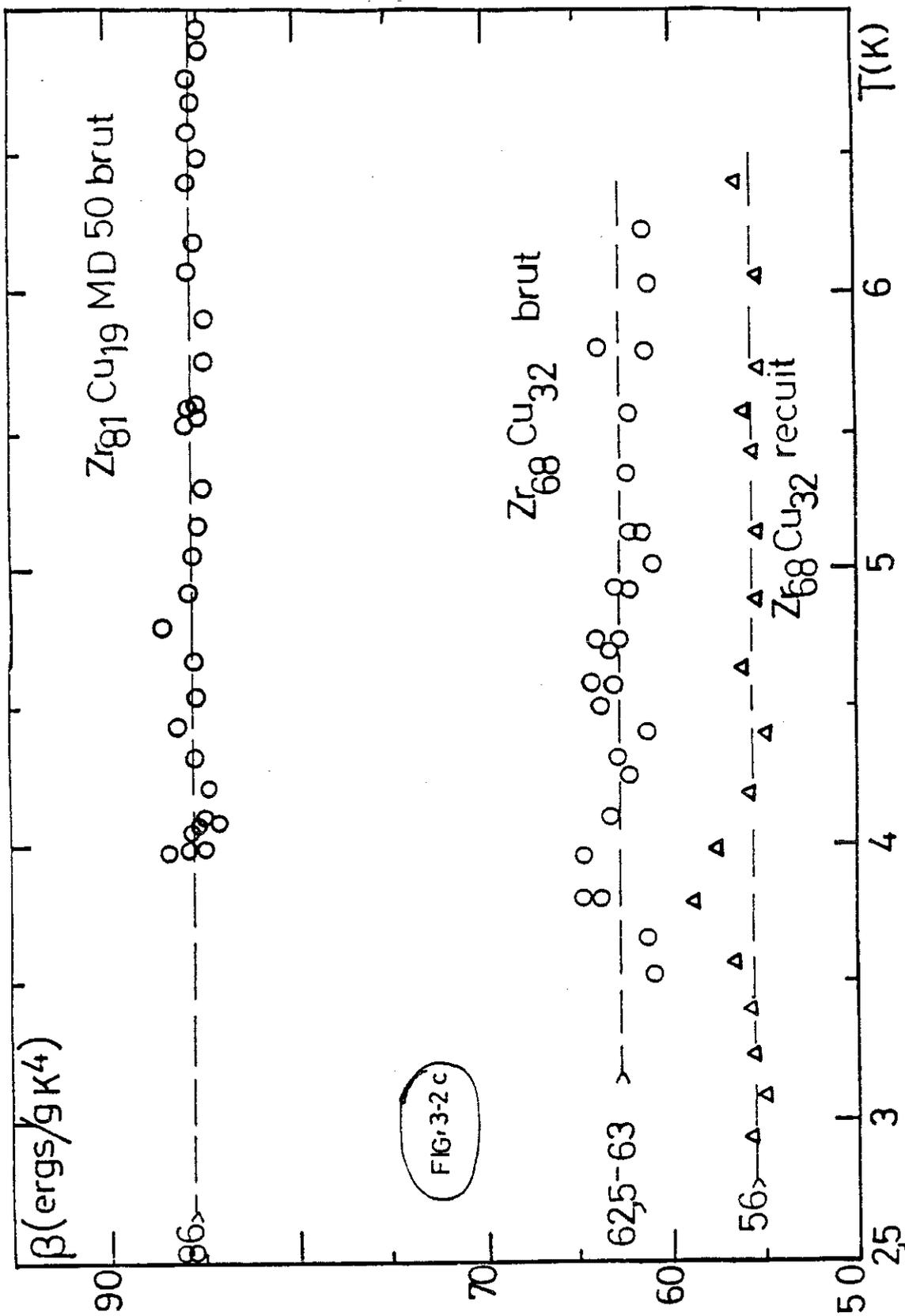


Fig. 3-2 c : Après avoir déterminé γ , on peut tracer $(C_p - \gamma T)/T^3$ en fonction de T , pour déterminer avec précision le terme T^3 . Ici la précision est de 3-5%

1 - Etat normal

Nous avons vérifié que l'analyse déjà utilisée dans l'analyse d'autres alliages supraconducteurs était valable (Lasjaunias et al (1984) ; Ravex, thèse Docteur-Ingénieur ; Ravex, thèse d'Etat). Cette analyse en $C/T = f(T^2)$ présentée en figure 3-2 (a et b) permet de mettre en évidence que la chaleur spécifique comporte 2 contributions :

- une contribution linéaire en température, due aux électrons normaux,
- une contribution cubique en température, terme de "réseau", caractéristique des phonons.

$$C = \gamma T + \beta T^3$$

Sur les figures 3-2(b) et (c) on peut estimer l'incertitude sur γ et β . L'incertitude sur γ est au pire de 4 %. Dans le diagramme $C - \gamma T / T^3 = f(T)$ [3-2c], on détermine β à 3-5 %, soit 1-2 % sur la température de Debye θ_D (la dispersion est plus importante, 5 %, car on a déjà soustrait le terme en T^3).

2 - Transition supraconductrice et excitations de basse énergie

La théorie indique une transition de second ordre avec un saut de chaleur spécifique ; il n'y a pas de chaleur latente. La transition est continue dans le sens que le système change d'état continuellement de l'état supraconducteur à l'état normal (la largeur de transition 0,3-0,4 K) étant due principalement aux fluctuations de concentration dans l'ensemble de l'échantillon ± 1 à 1,5 at.%).

On admet que le terme de "réseau" βT^3 est inchangé quand on passe de l'état normal à l'état supraconducteur. Cette hypothèse, quand bien même elle n'ait pas été démontrée rigoureusement par l'expérience, apparaît être une très bonne approximation sur la base d'un certain nombre d'observations expérimentales : Diffusion de neutrons dans le plomb et le niobium (M.K. Wilkinson et al, 1955) ; détermination du facteur de Debye-Waller dans l'étain à l'état supraconducteur et normal par effet Mössbauer (W.H. Wiedemann et al, 1962) ; étude des propriétés à basse température d'alliages $Zr_x M_{1-x}$ (Lasjaunias et al, 1981) ; Ravex, thèse d'Etat, 1986). En tout état de cause, on remarquera que pour ce qui est de la série $Zr_x Cu_{1-x}$ étudiée, la contribution en T^3 ne devient importante à l'état supraconducteur par rapport à la contribution électronique qu'à très basse température ($T < 500$ mK). Mais, dans cette région, ce sont les excitations

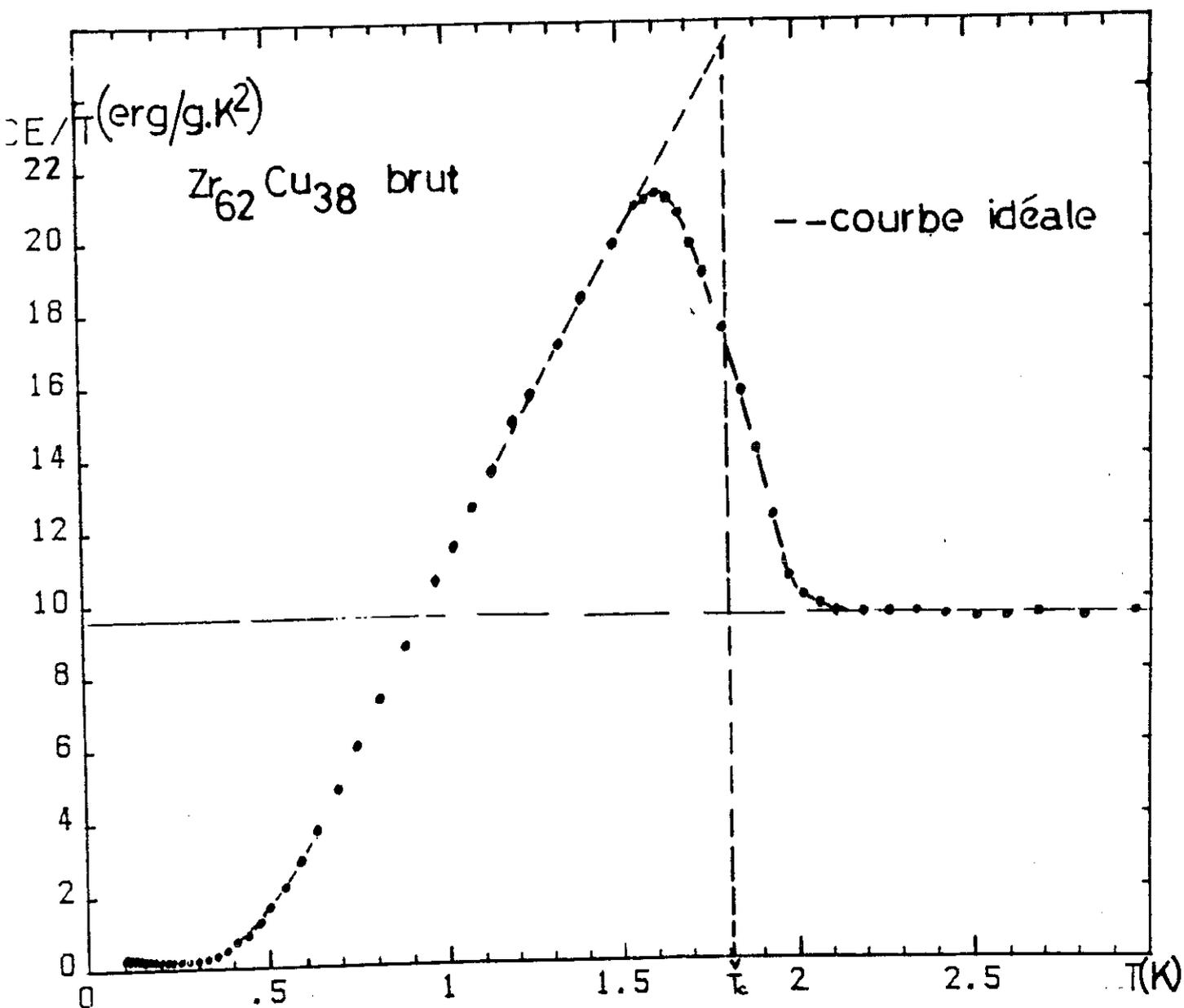


Fig. 3-3 a : Courbe $(C_p - \beta T^3)/T$ en fonction de T : On détermine T_c ; on établit l'égalité des entropies à l'état normal et l'état supraconducteur. Cette égalité est bien respectée pour $[Cu]$ supérieures à 27% at. Un désaccord apparaît pour les concentrations inférieures (voir texte).

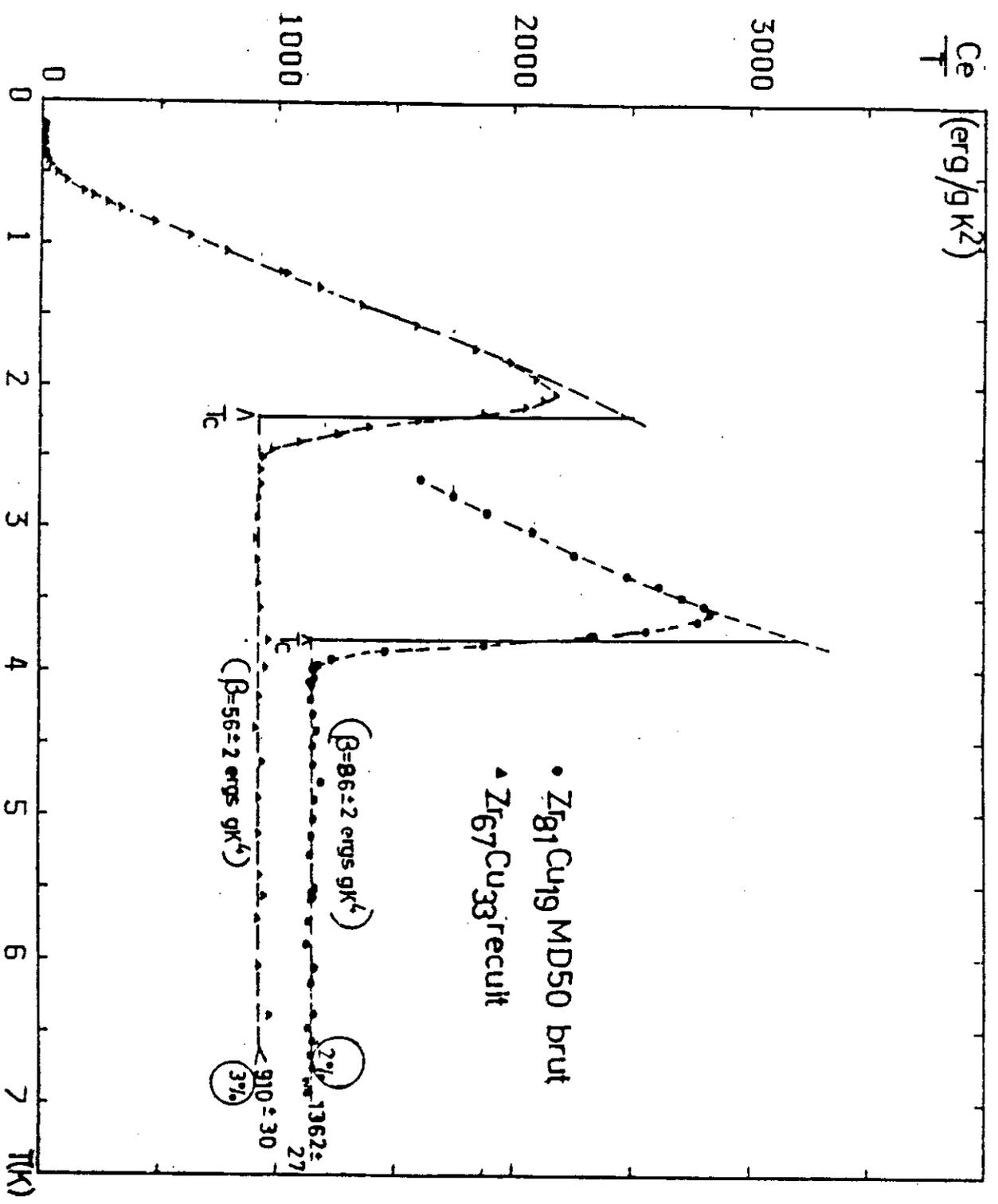


FIG 33b

basse énergie qui deviennent ensuite la contribution la plus importante à la chaleur spécifique totale. Dans la suite de l'exposé, nous reviendrons sur ce terme T^3 beaucoup plus longuement.

Sur cette base, on peut soustraire le terme T^3 et étudier la contribution électronique $C_e(T) = C - \beta T^3$. En traçant la courbe $C_e/T = f(T)$, figure 3-3(a et b), on peut étudier l'état supraconducteur.

Comme le montre la figure 3-3a, on détermine la T_c par le saut idéal de $C_p(\Delta C)$ en extrapolant C_{es} et en réalisant l'égalité des aires entre la courbe réelle et la courbe idéale. Cette détermination des T_c a été confirmée par l'analyse des champs critiques thermodynamiques, $H_c(T)$; en particulier par la fonction déviation $D(T_c/T)$ (chapitre III, II)B°) très sensible à T_c .

Le saut idéal de chaleur spécifique à la transition ($\Delta C/\gamma T_c$) est également déterminé.

A température décroissante, à $T < T_c$, la condensation est en paires de COOPER donne une décroissance exponentielle de C_p sur 3 ou 4 décades de grandeur (jusqu'à $T_c/T \approx 6$: ce point sera discuté au § II)B°)2°); puis apparaît la contribution des excitations de basse énergie, entre 0,5 K et 0,1 K (§ II)C°)

II - PROPRIETES THERMODYNAMIQUES A TRES BASSES TEMPERATURES DES ALLIAGES SUPRACONDUCTEURS AMORPHES $Zr_{1-x}Cu_x$

L'étude des propriétés thermodynamiques des alliages sera faite suivant les 3 zones de température que nous avons mentionnées plus haut. A savoir, par température décroissante, l'état normal puis la transition supraconductrice et l'état supraconducteur et ensuite les excitations de basses énergies.

Les effets de recuit et de vieillissement à température ambiante, sur les différentes propriétés physiques seront analysés également. L'ensemble des paramètres (T_c , θ_D ,

$H_c(T)$, T.L.S., γ et β) est sensible au recuit. A l'exception de γ et des T L S, ils varient suivant la variation de la concentration en cuivre dans les alliages de façon monotone.

A - L'ETAT NORMAL

Comme précédemment indiqué, l'analyse des résultats a montré qu'à l'état normal la chaleur spécifique pouvait être analysée comme la somme d'un terme cubique en température et un autre linéaire. Respectivement, ces termes sont attribués aux phonons et aux électrons de conduction :

$$C \equiv \beta T^3 + \gamma T \equiv C_{ph} + C_{en}$$

1 - Densité d'états électronique

A l'état normal, la contribution électronique, linéaire en T, permet de déterminer la densité d'état électronique correspondante au niveau de Fermi.

Nous déterminons γ comme étant l'ordonnée à $T = 0$ de la droite $(\gamma + \beta T^2)$ dans un diagramme $C/T = f(T^2)$, à partir des mesures à $T < T_c$. La densité d'états électronique, au niveau de Fermi, peut être ainsi calculée, à partir de la valeur de γ

La densité d'états électronique au niveau de Fermi peut être ainsi calculée à partir de la valeur de γ :

$$N_{\gamma}(E_F) = \frac{3\gamma}{\pi^2 k_B^2} \text{ états.eV}^{-1}.\text{atom}^{-1}$$

Cette valeur déterminée à $T > T_c$, γ_N , doit être égale à γ_S , déterminée dans l'état supraconducteur. C'est-à-dire que nous soumettons nos valeurs de γ_N à la contrainte d'entropie :

$$S_N(T_c) = S_S(T_c) \quad (1)$$

En supposant le même terme de "réseau" βT^3 à l'état normal et à l'état supraconducteur, on a alors, à partir de la courbe $C_e/T = f(T)$ de la figure 3-3 :

$$\int_0^{T_c} \frac{C_{es}}{T} dT = \int_0^{T_c} \frac{C_{Total} - \beta T^3}{T} dT = \gamma_S T_c \quad (2)$$

et γ_S devant être identiquement égal à γ_N . L'ensemble des valeurs de γ_N et γ_S sont reportées dans le tableau 3-1.

x (%Cu)	γ mJ/mol.K ² (Entropie) (T>T _c)	γ		$N_{\gamma}(E_F)$ état eV ⁻¹ at ⁻¹	$N_{Hc2}(E_F)$ état eV ⁻¹ at ⁻¹	β mJ/mol ⁻¹ K ⁻⁴	θ_D K
		γ_S	γ_N				
19 MD50 brut	10,5	11,7		4,95	1,83	0,74	138,5
brut ⁽¹⁾	6,6	6,8±0,3		2,88	2,03	0,63	145
19MD36 recuit (Sept 85)	11,0	12,25		5,2	2,12	0,61	147
brut ⁽²⁾	6,60	6,25		2,65	1,90	0,535	154
23 recuit ⁽²⁾	5,44	5,0		2,12	1,91	0,395	170
brut	11,3	10,75		4,55	1,76	0,62	146,5
27 recuit	10,22	9,85		4,15	1,71	0,465	161
brut	8,25	7,96		3,37	1,63	0,515	156
32 recuit	8,05	7,47		3,15	1,77	0,451	163
brut	7,95	7,6		3,22		0,511	156
38 recuit	8,65	8,4		3,56		0,370	174
brut	6,40	5,95		2,52		0,345	178
48 recuit	7,41	6,95		2,94		0,310	184

(1) J.C.Lasjaunias et A.Ravex, J.Phys.F:Met.Phys.(1984)

(2) Ravex et Al, Physica 107B(1981)

Le critère d'égalité d'entropie fait apparaître :

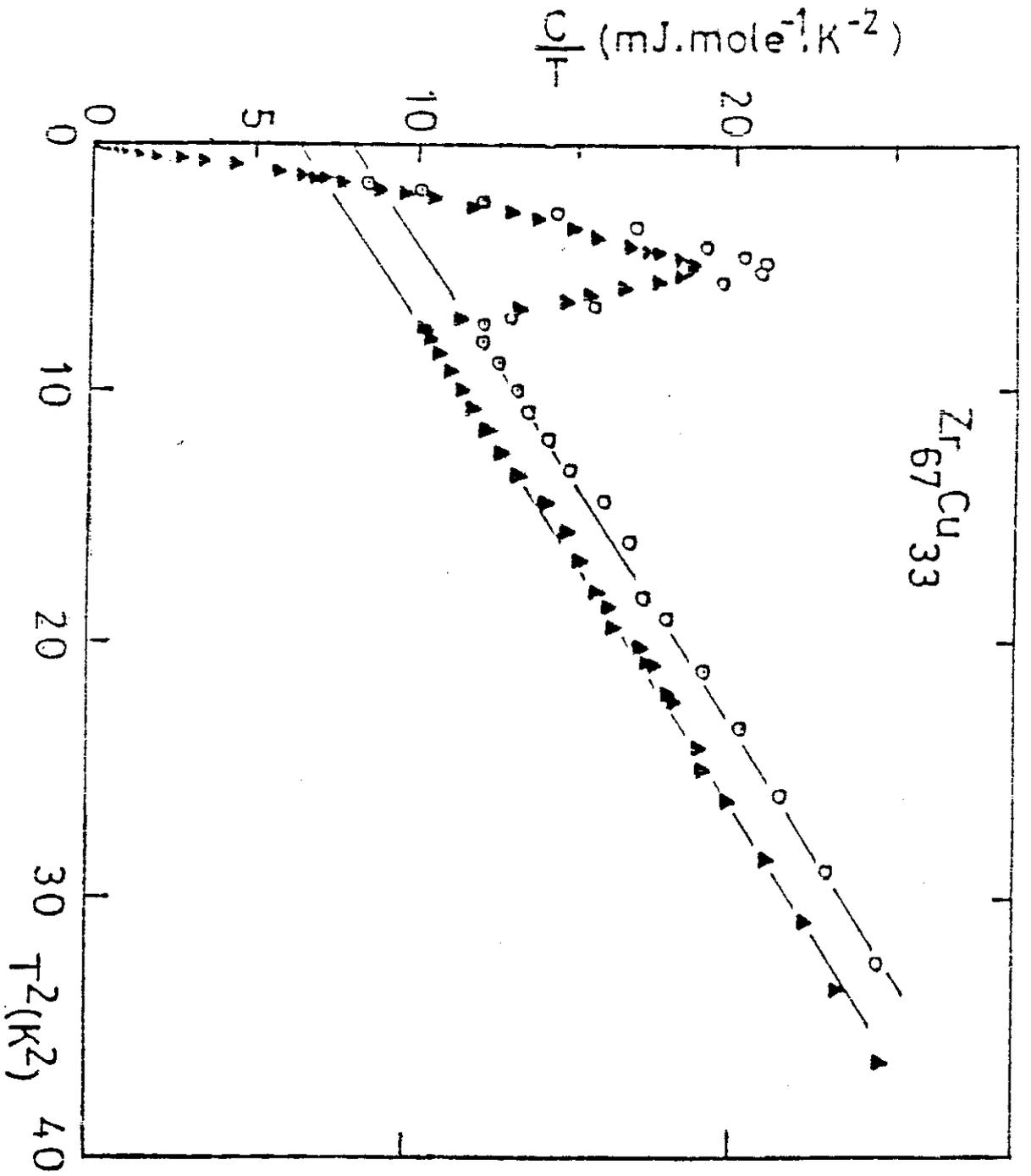


Fig. 3-4 a :

C/T en fonction de T^2 : par suite d'un séjour de quelques jours à l'ambiante, on observe une augmentation de γ de près de 10% sans aucune modification, ni sur θ_D , ni sur T_C :

- un bon accord ($1 \% \leq \gamma_S - \gamma_N / \gamma_N \leq 6 \%$) pour les concentrations en cuivre supérieures à 27 % avec γ_S supérieur à γ_N ;
 - un désaccord relatif pour les concentrations $Zr_{81}Cu_{19}$ (I) et (II), de numéro métallurgique MD36 et MD50, où $11 \% \leq \Delta\gamma / \gamma_N \leq 15 \%$; la concentration $Zr_{73}Cu_{27}$ étant relativement correcte avec $\Delta\gamma / \gamma_N = 4 \%$.
- Dans les concentrations très riches en Zr, γ_S devient inférieur à γ_N .

Nous soupçonnons la diminution de β à l'état supraconducteur, en particulier à $T < 1$ K, d'être à l'origine du fait que γ_S soit inférieur à γ_N , entraînant un non respect relatif du critère d'entropie.

En effet, une détermination point par point de la température de Debye, analyse que nous développerons plus loin (§II°), a montré une augmentation relative de la température de Debye d'environ 15 % pour $Zr_{73}Cu_{27}$ et $Zr_{81}Cu_{19}$:

Il apparaît donc que le calcul de γ_S par l'équation (2) conduit à une minimisation de l'entropie à l'état supraconducteur, même si, comme nous l'avons constaté, la variation de θ_D n'apparaît qu'à $T \leq 1$ K.

La contribution électronique normale, $\gamma_N T$, est très sensible au traitement thermique ou au vieillissement. Ainsi, sur la Figure 3-4a, on voit l'effet d'un séjour de quelques jours à l'ambiante : variation de $\sim 10 \%$ de γ sans aucun changement ni de θ_D , ni de T_c . Cependant, la variation n'est pas uniforme (Figure 3-4b). Ainsi, tandis que γ au recuit décroît pour $Zr_{77}Cu_{23}$ et $Zr_{73}Cu_{27}$, il croît dans les autres concentrations. Il semble aussi y avoir un effet de cross-over pour γ à la concentration $Zr_{81}Cu_{19}$ (MD36 et MD50) entre deux valeurs finales (figure 3-6) : une valeur inférieure vers laquelle tend l'échantillon brut de pulvérisation quand on le laisse vieillir à 300°K [points 1, 2 et 3] ; cette valeur tend vers celle des trempés du liquide, une autre valeur très supérieure vers laquelle l'échantillon tend après qu'on l'ait recuit à 200 K (pendant 1h) [points 4, 5 et 6].

Des mesures de résistivité et de champ critique H_{c2} effectuées au laboratoire et au SNCI par O. Laborde ont permis, suivant la théorie de GLAG dans la limite des supraconducteurs "sales", de calculer par cette autre technique la densité d'états électronique γ_{Hc2}

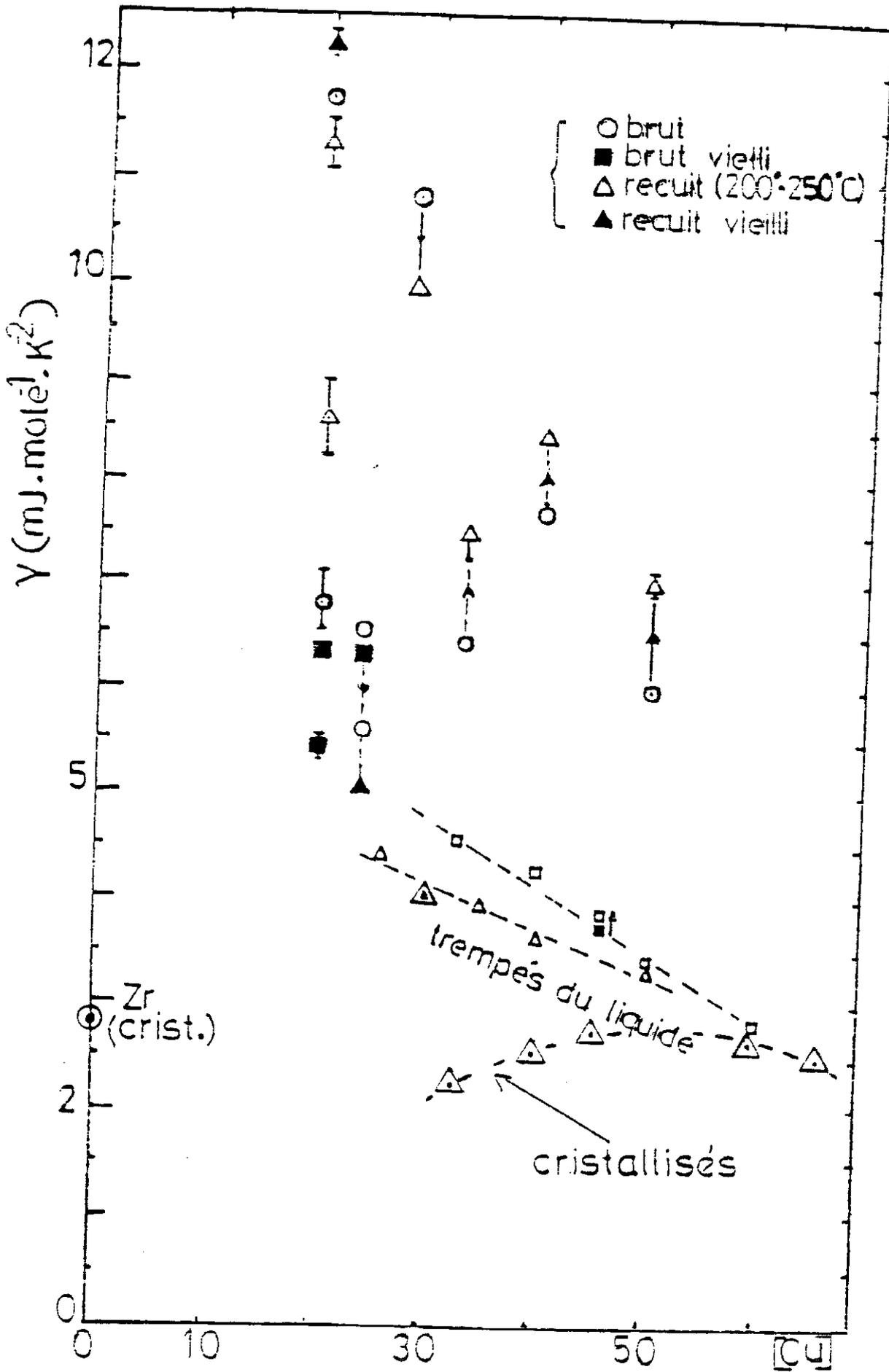


Fig. 3-4 b : Variation de la densité d'états électroniques au niveau de Fermi (voir texte).

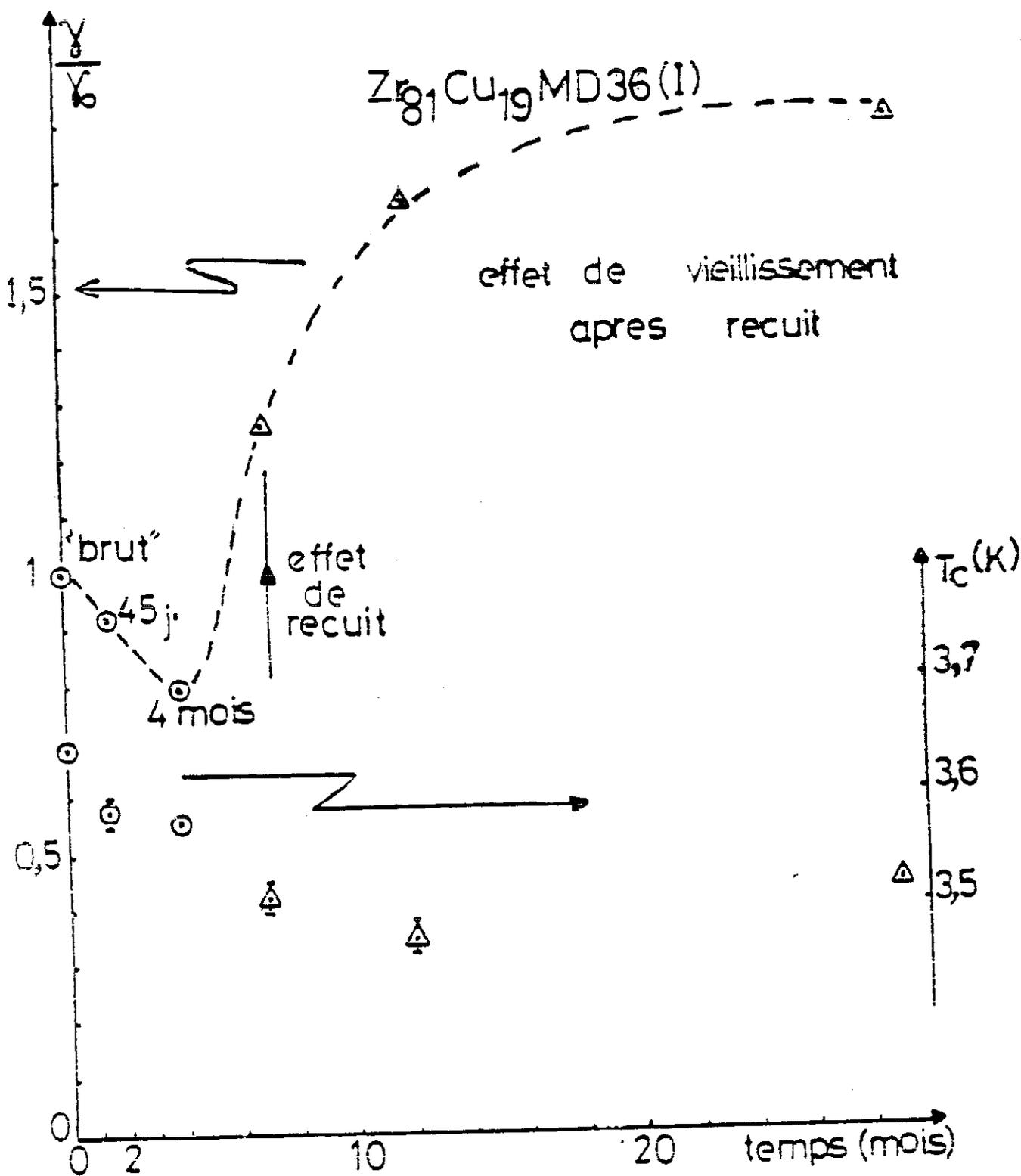


Fig. 3-4 c : Observation d'un effet de Cross-over pour la densité d'états électroniques au niveau de Fermi ($Zr_{81}Cu_{19}$) : voir texte.

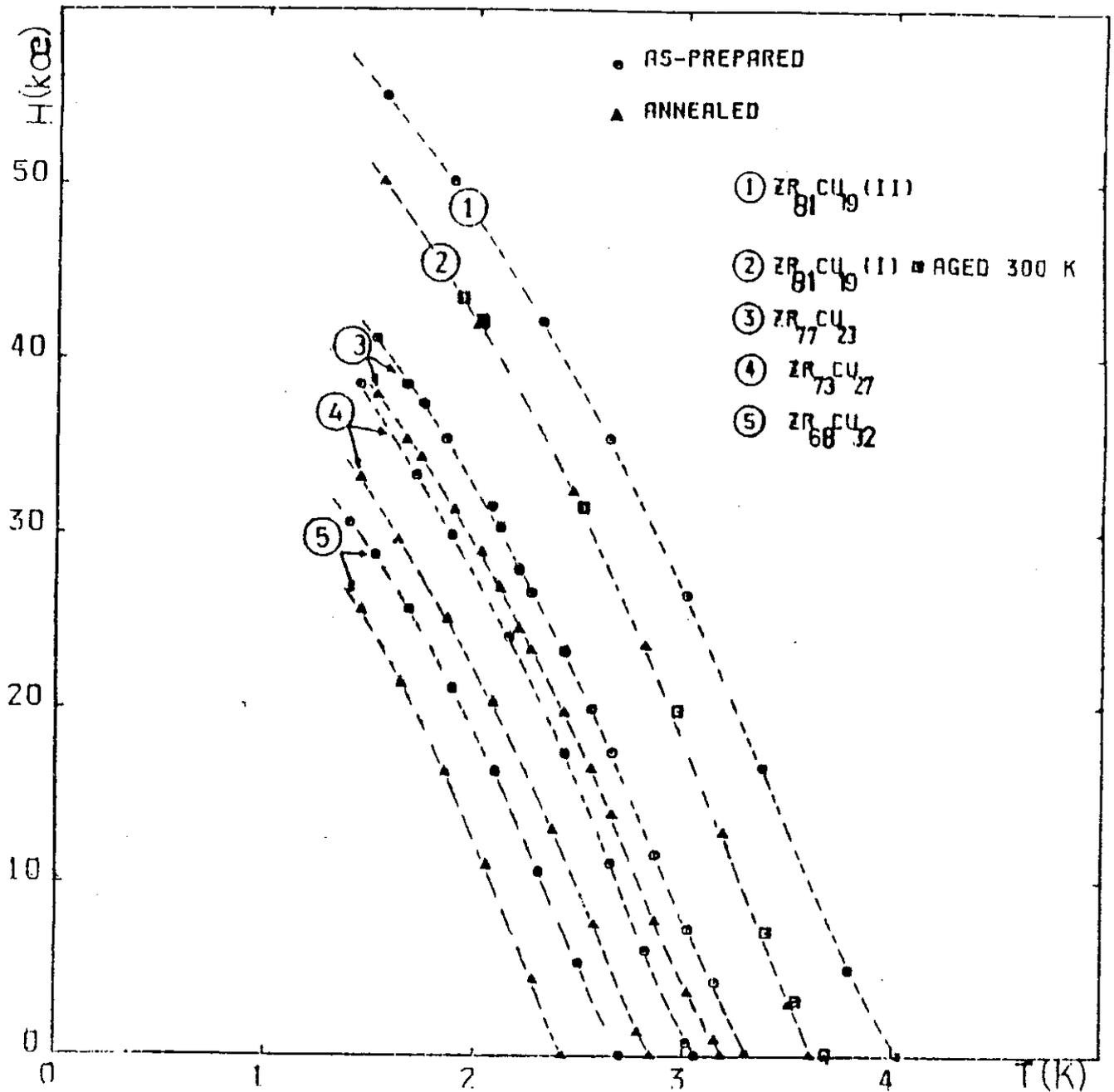


Fig. 3-5 : Champ critique thermodynamique H_{c2} de la série ZrCu pulvérisé. On observe une même pente à T_c ; de celle-ci on peut calculer la densité d'états électroniques au niveau de Fermi : $(dH_{c2}/dT)_{T_c} = - (12/\pi^3) \cdot (e/k_B) \cdot \rho \gamma$, où ρ est la résistivité électrique.

$$\left[\frac{dH_{c2}}{dT} \right]_{T_c} = - \frac{12}{\pi^3} \cdot \frac{e}{k_B} \cdot \rho \gamma,$$

soit

$$\left[\frac{dH_{c2}}{dT} \right]_{T_c} = -4,48 \cdot 10^{-5} \rho \gamma_{H_{c2}} \quad (3)$$

(H_{c2} en kOe K^{-1} ; ρ en $\mu\Omega\text{cm}$ et $\gamma_{H_{c2}}$ en $\text{erg.cm}^{-3} \cdot K^{-2}$) (figure 3-5).

Ces calculs ont montré :

- l'absence de différence pour $\gamma_{H_{c2}}$ entre état brut de pulvérisation et l'état recuit. Cela est en bon accord avec l'étude de l'effet du traitement thermique sur la pente du champ critique H_{c2} , réalisée par Civale et al (1983), qui montrait une variation de 2 à 3 % ;
- l'existence d'un désaccord entre les deux valeurs de la densité d'états électronique. Ce désaccord est plus fort dans les concentrations riches en zirconium. Elle atteint un facteur 2.

Sur la figure 3-6 sont portées les valeurs des densités d'états $N_\gamma(E_F)$ et $N_{H_{c2}}(E_F)$ tirées de la formule :

$$N(E_F) = \frac{3\gamma}{\pi^2 k_B^2}$$

où $N_\gamma(E_F)$ correspond à γ de chaleur spécifique
 $N_{H_{c2}}(E_F)$ correspond à γ tiré de (3)
 ($N(E_F)$ en états. $eV^{-1}\text{atom}^{-1}$; γ en $\text{mJ.mol}^{-1} \cdot K^{-2}$).

a) Concernant γ_N et $N_\gamma(E_F)$:

En comparaison avec les trempés du liquide,

* Les pulvérisés ont des densités d'état plus fortes et ceci d'autant plus que la concentration de Zr est forte.

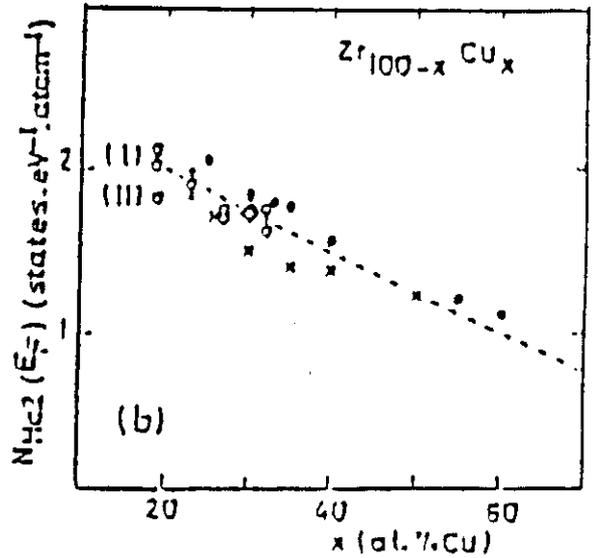
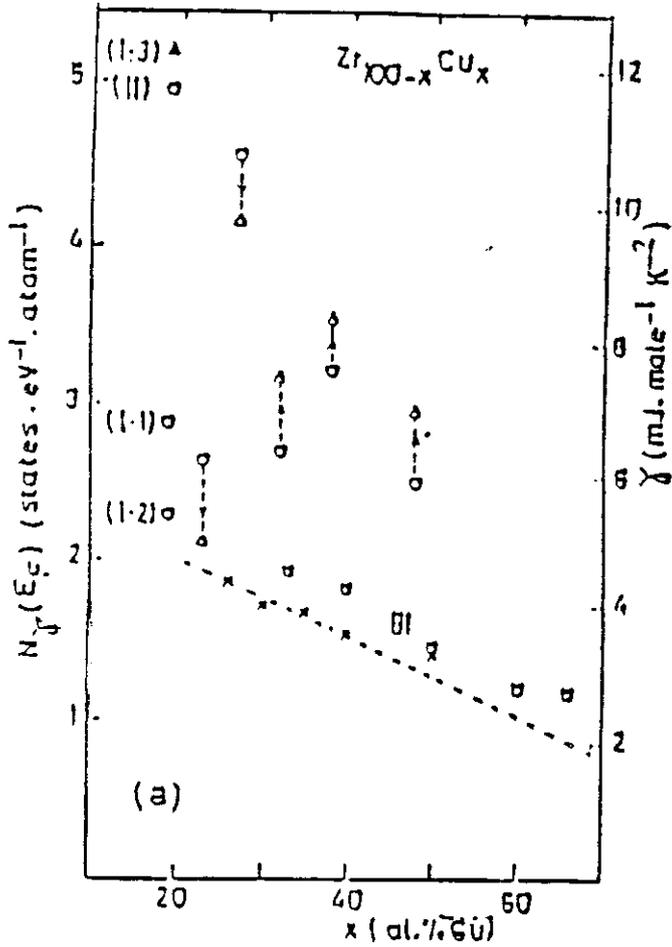


Fig. 3-6: (a) Electronic coefficient γ and corresponding D.O.S. - Sputtered samples: same symbols as in Fig. 2. For $x = 19$ (I), 1 = as-prepared, 2 = aged at 300 K, 3 = highly relaxed (aged + annealed) - Melt-spun: (x) ref. 6, (\square) ref. 8 - Dashed line: similar as in (b).

(b) Electronic D.O.S. from H_{c2} and ρ measurements - Sputtered samples (either as-prepared or annealed): (o) - Melt-spun: (x) (a), (\bullet) (b), (\diamond) (c) - Dashed line: mean value from these data.

(a) Samwer - Löhneysen

(b) Altounian - Strom-Olsen

(c) Civale et al ($\text{Zr}_{75}\text{Cu}_{25}$)

* Les pulvérisés sont sensibles au traitement thermique contrairement aux trempés du liquide, ce qui est en conformité avec les études de structure et d'analyse thermique (H. Harmelin et al, 1984) qui indiquent que les trempés du liquide sont déjà dans un état plus "stable". Par conséquent, la relaxation structurale γ est faible ou inexistante par suite de traitement thermique : Ainsi, dans les trempés du liquide, Garoche et al (1980 et 1983) ont vu une variation de seulement 4 % sur γ après un recuit de $Zr_{54}Cu_{46}$ très proche de T_G , tandis que Tebbe et Samwer eux (1986) voyaient une variation de 10 % dans $Zr_{72}Cu_{28}$, les autres concentrations restant insensibles au traitement thermique.

b) Concernant γ_{Hc2} et $N_{Hc2}(E_F)$:

La détermination de la densité d'états électronique par la pente du champ critique H_{c2} montre :

- * Les pulvérisés et les trempés du liquide [Samwer et al, 1982 ; Altounian et al, 1983 ; Civale et al, 1983] ont la même densité d'état électronique ; de plus, elle n'est pratiquement pas affectée par le traitement thermique. La valeur moyenne de N_{Hc2} décroît linéairement quand les alliages s'enrichissent en Cu, ce qui est normal dans la mesure où, dans ces alliages, la densité d'états électronique au niveau de Fermi est essentiellement déterminée par Zr [Amamou et al, 1982 ; Buschow et al, 1984 ; Oelhafen et al, 1986].
- * Il existe un désaccord entre $N_{\gamma}(E_F)$ et $N_{Hc2}(E_F)$, le premier étant **systématiquement** supérieur au second. L'ampleur de ce désaccord est lié à la méthode d'obtention de l'état amorphe :
 - pour la série a-ZrCu obtenue par "melt spinning" (trempe sur roue) $8 \% \leq \Delta N(E_F)/N_{\gamma}(E_F) \leq 18 \%$,
 - pour a-ZrNi obtenu par "splat cooling" (goutte écrasée), c'est-à-dire à taux de trempe plus élevé, $10 \% \leq \Delta N(E_F)/N_{\gamma}(E_F) \leq 20 \%$
 - pour les pulvérisés : $Zr_{76}Ni_{24}$ présente un écart de 40 % (Ravex et al, 1984) et a-ZrCu montre $\Delta N(E_F)/N_{\gamma}(E_F) \geq 40 \%$ et parfois $N_{\gamma}(E_F) \geq 2N_{Hc2}(E_F)$ [$Zr_{81}Cu_{19}$ MD36 et MD50].

Quant au désaccord en lui même, l'absence de données théoriques ne nous permettent pas de pouvoir l'analyser correctement. Des mesures expérimentales sur d'autres systèmes [Mo-Ru-B par W.L. Johnson et al, 1983] montrent l'existence de ce désaccord,

contrairement à la littérature [S.T. Hopkins and W.L. Johnson, 1982]. Généralement, les déviations par rapport à la théorie de GLAG sont interprétées comme résultant d'un effet de fort couplage ou d'effet anisotropique du gap ou encore liées aux limitations paramagnétiques et les interactions spin-orbite. Dans notre cas, ce qui sera déterminant ce sont les effets magnétiques. Mais ceux-ci n'interviennent qu'à fort champ (40–50 kOe) et donc ne peuvent pas expliquer le désaccord qui lui se situe à T_c . On en vient donc à se poser la question de la validité de la formule (3) qui relie la résistivité ρ et le libre parcours moyen l et donc à la longueur de cohérence. Cela parce que le libre parcours moyen, conséquence du désordre est très petit, de l'ordre de la distance interatomique.

Aussi, le désaccord, qu'on rencontre dans la détermination de la densité d'états aussi bien dans a-ZrCu et aZr-Ni ("smelt pinning", "splat cooling" et "sputtered") que dans d'autres systèmes amorphes, peut être dû à la différence existant entre ces deux méthodes d'étude de la supraconductivité. En effet, il est à remarquer que la chaleur spécifique est une propriété de volume du matériau tandis que la résistivité, elle, s'annule dès lors que des chemins supraconducteurs peuvent percoler dans une petite partie de l'échantillon. Ce désaccord, probablement, ne doit pas être vu comme relevant de l'inhomogénéité dans les échantillons mesurés [W.L. Johnson et al, 1983], mais plutôt comme une caractéristique de matériaux fortement désordonnés.

Le problème du désaccord entre $N_\gamma(E_F)$ et $N_{Hc2}(E_F)$ se trouve plus compliquée encore avec les résultats récents de magnétorésistance obtenus sur $Cu_{57}Zr_{43}$ [Biéri et al, 1984 et 1986], $Cu_{60}Zr_{40}$ [Howson and Greig, 1986] et $Zr_{61}Cu_{39}$ [A. Shulte, 1986]. Ces résultats montrent que la résistivité en fonction du champ magnétique varie de façon asymptotique en \sqrt{H} pour champs forts et en H^2 pour champs faibles. En dépit de la controverse qui oppose ces auteurs sur l'importance de l'interaction électron-électron ou celle de la diffusion spin-orbite, ils concluent tous à l'existence de la localisation faible dans a-ZrCu et son influence sur les propriétés physiques.

On peut se poser la question de savoir si l'existence de régions où les électrons sont localisés, ne sont pas à l'origine de la minimisation de la densité électronique au niveau de Fermi quand on fait des mesures résistives.

Conclusion

A partir de l'ensemble des résultats $N_{Hc2}(E_F)$ et $N_\gamma(E_F)$ on peut conclure que :

- La diffusivité électronique, inversement proportionnelle à la pente de H_{c2} ($dH_{c2}/dT|_{T_c} = -\frac{k_B}{2\pi e D \mu_0}$); $D = \frac{1}{3} v_F \ell$ est pratiquement insensible (dans la dispersion expérimentale) à l'état structural de l'amorphe : méthode de préparation ; effet de relaxation structurale par suite de traitement thermique.
- La densité d'états $N_\gamma(E_F)$ obtenue par mesure thermodynamique est, quant à elle, très sensible à l'état structural et présente des valeurs supérieures à N_{Hc2} .
- Même si les différentes hypothèses avancées ci-dessus pour expliquer le désaccord entre N_γ et N_{Hc2} restent à confirmer, on doit être prudent avec l'utilisation de la formule (3) pour obtenir la densité d'état électronique (à partir de la pente du champ critique).
- Enfin, l'analyse de la contribution électronique à l'état supraconducteur [Ch III-II°)-B°)], en particulier décroissance exponentielle et propriété du champ critique thermodynamique $H_c(T)$, montre la cohérence de nos résultats, malgré les fortes valeurs de γ en comparaison des trempés du liquide, ses variations non monotones et sa grande sensibilité à la relaxation structurale.

2 - Température de Debye

L'utilisation du modèle de Debye permet d'exprimer le coefficient β du terme en T^3 de la chaleur spécifique à l'état normal, en fonction de la température de Debye θ_D ou de la vitesse du son.

$$\beta = \frac{12}{5} R\pi^4 \frac{1}{\theta_D^3} \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-4} \quad \text{et} \quad \frac{1}{\theta_D^3} \propto \frac{A}{\rho v_D^3} \equiv \frac{A}{\rho} \left(\frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3} \right)$$

ρ étant la densité.

Comme indiqué précédemment [Ch III-I)A-2°)], on admet que le terme de "réseau" βT^3 est inchangé quand on passe de l'état normal à l'état supraconducteur ; cette hypothèse apparaissant être une très bonne approximation, sur la base d'observations expérimentales dans les supraconducteurs cristallins. On doit cependant rappeler que la validité du modèle de Debye pour décrire le spectre de vibrations de basses fréquences dans un système désordonné est sujette à caution.

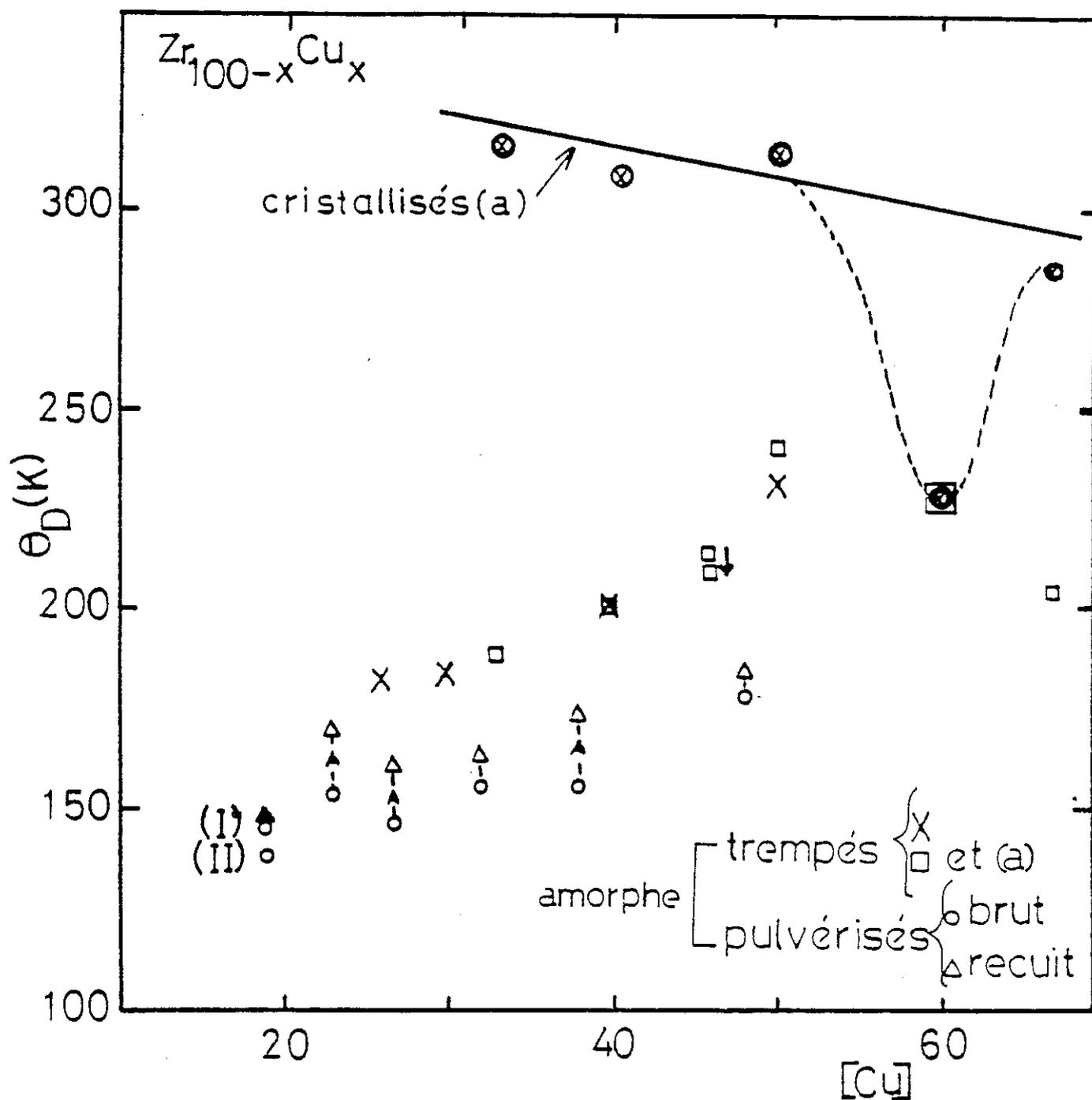


Fig. 3-7 :

Température de Debye en fonction de la concentration en cuivre. θ_D des trempés du liquide [X : minnigerode-samwer; \boxtimes : Garoche] sont supérieures à celles des pulvérisés, et sont insensibles au traitement thermique sauf pour $Zr_{54}Cu_{46}$ (Garoche). Les cristallisés [\otimes : Garoche et al] se situant nettement au dessus.

En général, l'analyse des propriétés supraconductrices et des états "tunnel", en retranchant de la chaleur spécifique totale le terme de "réseau" n'a pas posé de problème sauf pour les concentrations $Zr_{73}Cu_{27}$ et $Zr_{81}Cu_{19}$ MD36 et MD50, aux températures ≤ 1 K. Ainsi, dans un cas ($Zr_{81}Cu_{19}$ MD36 vieilli), le terme de "réseau" (déterminé à $T > T_c$) peut même devenir légèrement supérieur ($\sim 7\%$) à la chaleur spécifique totale de l'échantillon. Dans ces cas, une analyse de θ_D a montré que le terme de "réseau" diminue aux très basses températures ($T < 1$ K typiquement) de 45–48%. En l'absence de mesure de vitesse du son qui confirmerait cet effet, cette analyse ne peut être poursuivie plus en avant, afin de déterminer les mécanismes qui conduisent à la remontée de θ_D .

Après traitement thermique, sur toute la série, on observe une augmentation systématique de θ_D de 10 à 15%

L'ensemble des valeurs de β et θ_D sont reportées dans le tableau 3–1.

Sur la figure 3–7 sont portées les valeurs de θ_D du zirconium cristallin, d'alliages ZrCu cristallisés (Garoche et al, 1983) et des trempés du liquide (Samwer et al, 1982 ; Garoche et al, 1983 ; Tebbe and Samwer, 1986). De celle-ci on relève que :

- Les valeurs de θ_D sont plus faibles dans les pulvérisés que dans les trempés du liquide, même après traitement thermique.
- A l'inverse des trempés du liquide, on observe systématiquement que θ_D croît au recuit. Ainsi, Garoche et al sur $Zr_{54}Cu_{46}$ note une diminution de 2% tandis que Tebbe et Samwer, sur toute une série de a-ZrCu, ne voyaient pas de variation systématique à l'exception de $Zr_{60}Cu_{40}$ (croissance de 10%).
- Les valeurs de θ_D dans les pulvérisés ou les trempés du liquide, restent très inférieures à celle du zirconium cristallin (270 K) ou celles des alliages ZrCu cristallisés (~ 300 K). L'anomalie à la concentration $Zr_{40}Cu_{60}$ cristallisé où θ_D est la même que pour a- $Zr_{40}Cu_{60}$ est liée à la complexité de la maille ($Cu_{10}Zr_7$).

Un modèle théorique de liaisons fortes (Cyrot-Lackmann, 1980) explique semi-quantitativement pour les métaux de transition les variations de propriétés élastiques ainsi observées. Cette diminution de θ_D dans les amorphes serait liée à une réduction du

module de cisaillement μ qui est proportionnel à la vitesse transverse [$V_t = \sqrt{\mu/\rho}$], où ρ = densité, varie peu :

$$\frac{1}{\theta} \propto \frac{1}{\rho} \left(\frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3} \right) \cong \frac{1}{\rho} \frac{2}{v_t^3} \quad \text{car } v_l \cong 0,5 v_t$$

La théorie prévoit une diminution de 10 % mais expérimentalement, on observe une baisse beaucoup plus importante. Cet écart peut s'expliquer par le fait que dans la réalité les fluctuations de densité et les régions "molles" rencontrées dans le matériau diminuent le module de cisaillement beaucoup plus que ne le prévoit la théorie, et cela d'autant plus fortement que le matériau est plus désordonné : Ainsi, pour $Zr_{67}Cu_{33}$: - Cristallisé : 315 K ; - Trempé du liquide : 189 K, soit 35 % de réduction ; - Pulvérisé : 155 K, soit 50 %. Ces résultats sont très cohérents avec le fait que nos alliages pulvérisés sont plus désordonnés que les trempés du liquide.

De cette étude de θ_D , il ressort que la méthode de préparation joue un grand rôle dans les propriétés élastiques des alliages de métaux de transition (valeur de θ_D ; sensibilité au traitement thermique).

Il faut noter que θ_D tend à diminuer aux fortes concentrations de Zr. Ceci peut être aussi rapproché du caractère plus instable de la densité d'état électronique dans les concentrations.

Enfin, malgré les fortes valeurs du terme de "réseau", en particulier dans les alliages riches en Zr, l'analyse de la chaleur spécifique électronique C_{es} , obtenue par déduction du " βT^3 " de C_{totale} , conduit à des résultats très cohérents des propriétés supraconductrices étudiées ci-après.

B - PROPRIETES SUPRACONDUCTRICES

1 - Transition supraconductrice

a) A la transition supraconductrice, on peut définir le *saut relatif* de chaleur spécifique $\Delta C/\gamma T_c$:

$$\frac{\Delta C}{\gamma T_c} = \frac{C_{es}(T_c) - C_{en}(T_c)}{\gamma T_c}$$

C_{es} : chaleur spécifique électronique à l'état supraconducteur

C_{en} : chaleur spécifique électronique à l'état normal

Les valeurs de $\Delta C/\gamma T_c$ sont données sur le tableau 3-2.

Tableau 3-2 : Propriétés supraconductrices à la transition

Echantillons		T_c (K) (thermodynamique)	ΔT_c (K) (thermodynamique)	T_c (K) (par mesure de résistivité)	$\Delta C/\gamma T_c$
$Zr_{81}Cu_{19}$ MD36	Brut	3,62*		3,685	
	Recuit et Vieilli	3,515	0,35	3,609	1,50
$Zr_{81}Cu_{19}$ MD50 (II)	Brut	3,78	0,40	4,031	1,79
$Zr_{77}Cu_{23}$	Brut	3,45*	0,30	3,45	1,89
	Recuit	3,30*	0,40	3,31	1,84
$Zr_{73}Cu_{27}$	Brut	2,945	0,32	3,057	1,67-1,7
	Recuit	2,72	0,35	2,842	1,51-1,56
$Zr_{68}Cu_{32}$	Brut	2,50	0,50	2,696	1,63
	Recuit	2,22	0,50	2,421	1,76
$Zr_{62}Cu_{38}$	Brut	1,82	0,42		1,63
	Recuit	1,55	0,44		1,52
$Zr_{52}Cu_{48}$	Brut	1,15	0,40		1,65
	Recuit	0,85	0,4		1,63

* A. Ravex, Thèse d'Etat, Grenoble 1986

Comparativement à la valeur de 1,43 prévue par la théorie BCS pour les couplages faibles, on peut dire qu'on est en relatif accord avec le modèle. L'écart plus important dans les concentrations riches en Zr est cohérent car, comme on le verra par la suite, on a

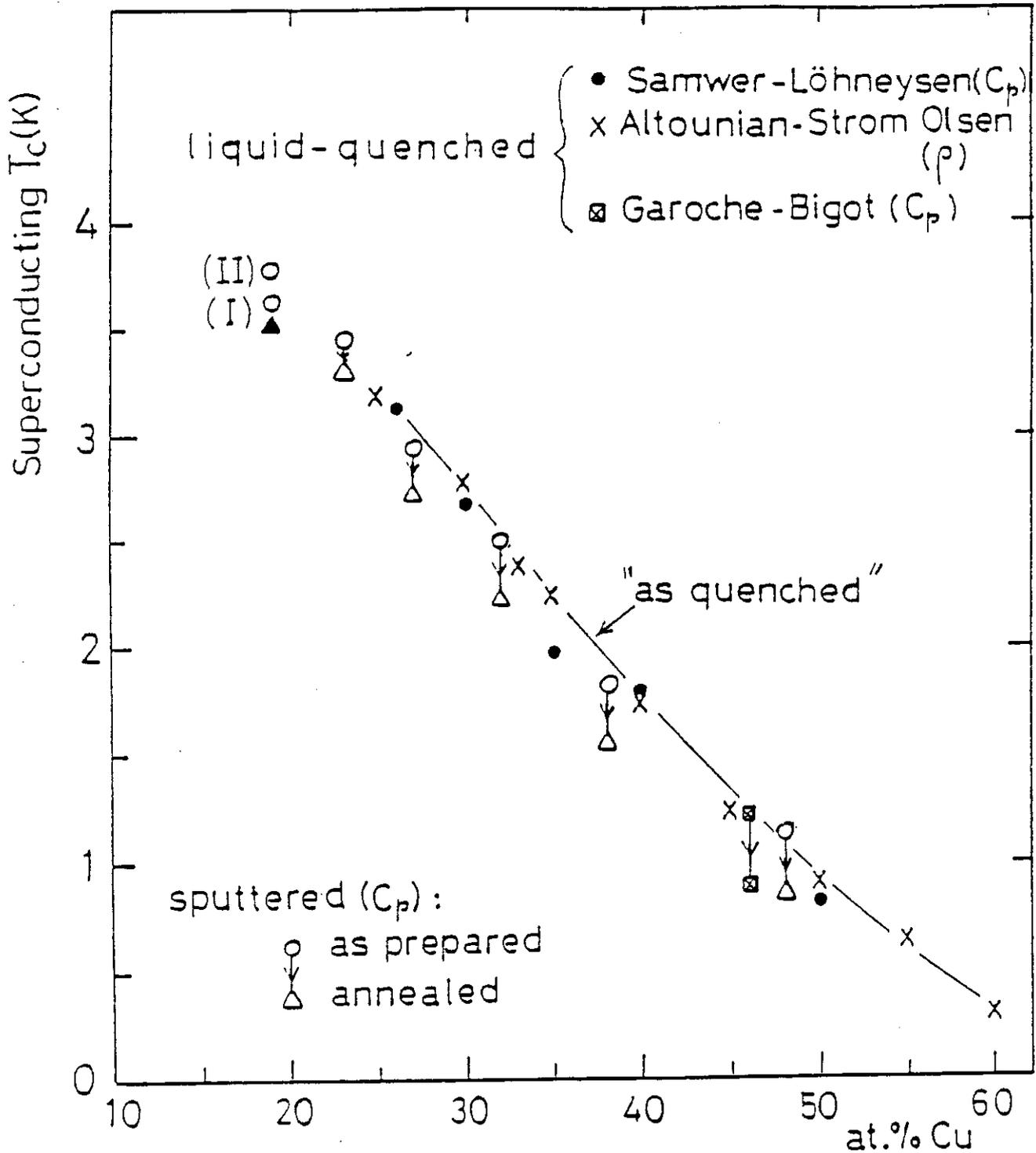


Fig. 3-8 : Température de transition critique T_c . On observe que les "T.L" et les pulvérisés ont des T_c qui se situent sur une même courbe décroissante avec le renforcement DE [CU], bien qu'il y ait de gros écart dans la densité d'états électroniques au niveau de Fermi. On observe aussi la dépression de T_c au recuit.

une progression continue de couplage faible à couplage intermédiaire au fur et à mesure que l'on enrichit l'alliage en Zr.

b) Température de transition - Relation avec θ_D et $N(E_F)$ - Force de couplage

- Température de transition supraconductrice :

Les valeurs de T_c , définies de la façon indiquée au Ch. III-I°-B°) sont données dans le tableau 3-2 avec leur largeur ΔT_c .

On peut noter qu'à l'exception de $Zr_{77}Cu_{23}$ la transition résistive se produit comme prévu vers la borne supérieure de la valeur de T_c déterminée par mesures thermodynamiques.

Malgré le caractère plus désordonné des pulvérisés, ceux-ci présentent une même T_c et une largeur de transition thermodynamique voisine de celle des trempés du liquide. Pareillement, on observe au recuit une réduction de T_c du même ordre que les trempés du liquide : 0,3-0,4 K [Samwer et V. Lohneysen, 1982 ; Garoche et al, 1983 ; Tebbe et Samwer, 1986]. Ainsi, on voit sur la figure 3-8 que les T_c se situent indistinctement sur une même courbe décroissante quand on renforce la concentration de cuivre dans l'alliage.

Pour les cristallisés, T_c n'est pas détectable ($T_c < 0,3$ K - Garoche et al.).

Cela appelle deux remarques :

- i) T_c n'est pas gouvernée essentiellement par la densité d'états électronique, autrement les fortes valeurs de $N_{\sqrt{}}(E_F)$ de nos alliages auraient dû induire des écarts significatifs en T_c par rapport aux trempés du liquide.

Par ailleurs, expérimentalement, nous avons observé, sous l'effet d'un séjour à l'ambiante (de $Zr_{67}Cu_{33}$) une variation de 10 % sur $N_{\sqrt{}}(E_F)$, sans aucun changement sur T_c (ni sur θ_D).

- ii) Le fait que nos échantillons présentent un θ_D plus faible que les trempés du liquide n'a pas non plus une incidence déterminante sur T_c .

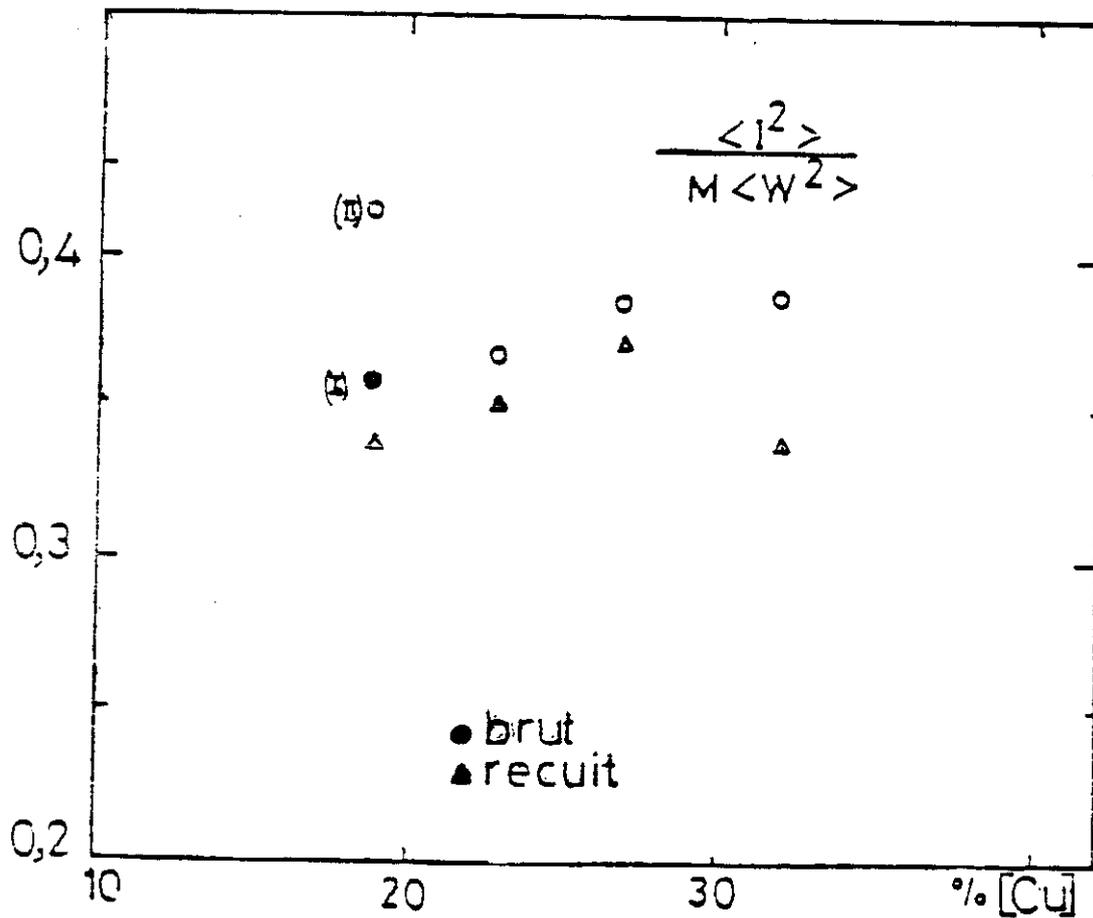
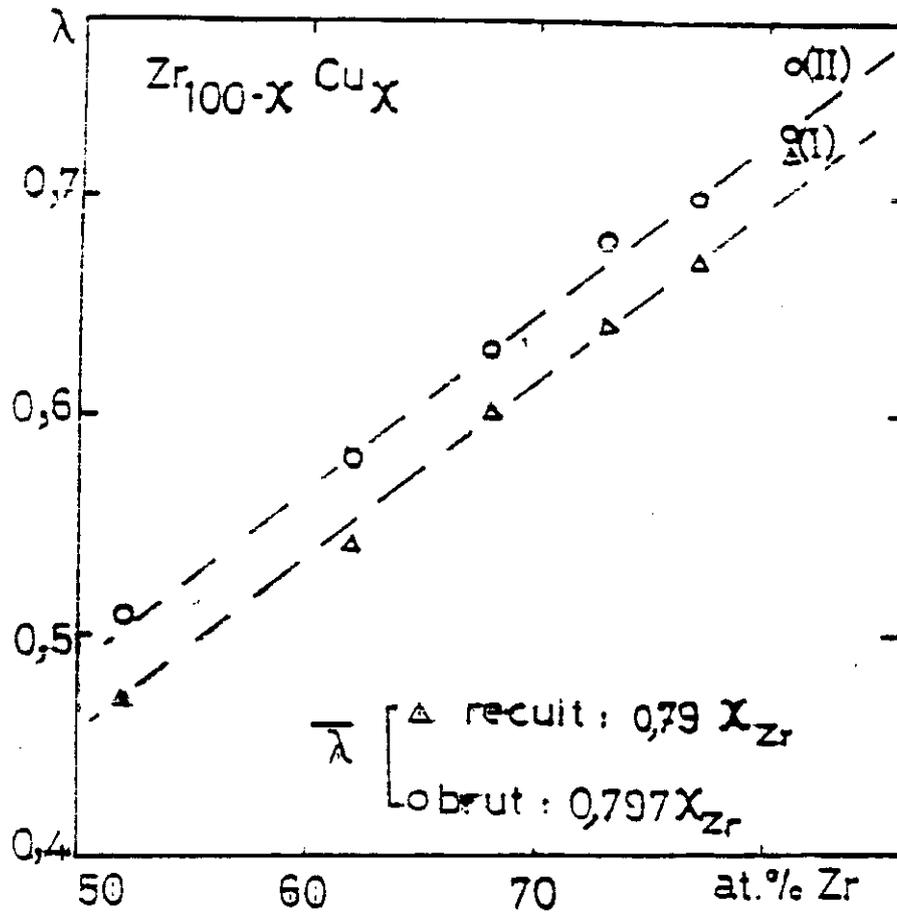


Fig. 3-9 et Fig. 3-10 : Respectivement la force de courage, λ , et le paramètre de Varma et Dynes. (voir texte).

- Couplage électron-phonon et relation entre T_c , $N(E_F)$ et θ_D

En l'absence de mesures de tunneling qui nous auraient permis d'intégrer le spectre de phonons pour déterminer la force de couplage :

$$\lambda = 2 \int_0^{\omega_{\max}} \alpha^2(\omega) F(\omega) \frac{d\omega}{\omega} \quad (\text{Mc Millan 1968})$$

$\alpha^2(\omega)$ = Moyenne de l'interaction électron-phonon

$F(\omega)$ = Densité d'états des phonons,

nous avons utilisé la formule numérique de Mc Millan pour déterminer la force de couplage λ à partir de θ_D et T_c :

$$\frac{T_c}{\theta_D} = \frac{1}{1,45} \exp \left[- \frac{1,04(1+\lambda)}{\lambda - \mu^*(1+0,62\lambda)} \right]$$

μ^* = Constante de couplage coulombien estimé par Mc Millan à 0,13 pour les métaux de transition.

Les valeurs de la constante de couplage électron-phonon, λ_{MM} (MM pour Mc Millan), sont reportées dans le tableau 3-3 pour l'ensemble de la série. Ces valeurs indiquent que nous sommes dans le cas de couplage qui évolue de faible à intermédiaire, au fur et à mesure qu'on enrichit l'alliage en zirconium.

On constate que le recuit a un effet systématique de réduction de la constante λ_{MM} (figure 3-9) : l'écart $\lambda_{MM}(\text{Brut}) - \lambda_{MM}(\text{Recuit})$ étant de 0,03-0,04.

En comparaison avec les trempés de liquide, on constate que $\lambda_{MM}(\text{pulvérisé})$ est supérieur à $\lambda_{MM}(\text{trempé du liquide})$ de 12 % environ. Cela est cohérent avec l'affaiblissement correspondant de θ_D .

Tableau 3-3 : Constante de couplage électron-phonon
Rapport $\langle I^2 \rangle / M \langle \omega^2 \rangle$

Echantillon	λ_{MM} ("pulvérisés")	N_{eff} (mesurés)	$\langle I^2 \rangle / M \langle \omega^2 \rangle$ *(trempés du liquide) états/eV.atom	λ_{MM}
Zr ₈₁ Cu ₁₉ (I) MD36 Vieilli 5 mois Recuit et Vieilli	0,73	2,03	0,3596	
	0,72	2,12	0,3396	
Zr ₈₁ Cu ₁₉ (II) MD50 Brut	0,76	1,83	0,4153	
Zr ₇₇ Cu ₂₃ Brut Recuit	0,70	1,90	0,3684	0,64 ^a
	0,67	1,91	0,3508	
Zr ₇₃ Cu ₂₇ Brut Recuit	0,68	1,76	0,3864	0,60 ^b
	0,64	1,71	0,3743	
Zr ₆₈ Cu ₃₂ Brut Recuit	0,63	1,63	0,3865	0,58 ^c ; 0,54 ^a
	0,60	1,77	0,3390	
Zr ₆₂ Cu ₃₈ Brut Recuit	0,58	non mesuré		0,54 ^a ; 0,53 ^c
	0,54			
Zr ₅₂ Cu ₄₈ Brut Recuit	0,51	non mesuré		0,45 ^a ; 0,44 ^c
	0,47			

* $\langle I^2 \rangle / M \langle \omega^2 \rangle$ moyen =
0,382 pour "brut"
0,351 pour "recuit"

a : Samwer-Löhneysen
b : Gallager (mesure du pouvoir thermoélectrique)
c : Garoche

D'après Mc Millan, les différents paramètres déterminant la force de couplage s'expriment par :

$$\lambda = \frac{N(0)\langle I^2 \rangle}{M\langle \omega^2 \rangle} \cong \frac{N(0)\langle I^2 \rangle}{M\theta_D^2}$$

$N(0)$: densité d'état de bande

$\langle I^2 \rangle$: moyenne du carré de l'élément de matrice d'interaction électron-phonon

$\langle \omega^2 \rangle$: moyenne du carré des fréquences de phonons (à partir du spectre $\alpha^2(\omega)F(\omega)$)

M : masse ionique de l'alliage

Il est clair que l'utilisation de cette formule est en contradiction avec deux observations expérimentales :

1 - Tout au long de la série, λ varie de façon monotone, θ_D aussi, mais absolument pas

$$N(0) \text{ (où } N(0), \text{ densité d'état de bande vaut } N_{\gamma}(E_F)/(1+\lambda) = \frac{3\gamma}{\pi^2 k_B^2} \times \frac{1}{(1+\lambda)} \text{)}$$

2 - Au recuit, pour une même concentration, λ diminue, correspondant bien à un accroissement de θ_D , quelle que soit la variation de $N(0)$.

Des désaccords ont été aussi relevés dans les trempés du liquide [Samwer et Tebbe, 1986 ; Garoche et al. sur $Zr_{54}Cu_{46}$, 1983]. Si on suppose des variations de $\langle I^2 \rangle$ à la relaxation structurale, ce désaccord peut être levé. Mais cela n'est pas réaliste.

Nous allons donc aborder ce problème en nous référant à la formule fondamentale de la théorie BCS :

$$k_B T_c = 1,14 \hbar \langle \omega \rangle \exp\left(-\frac{1}{N(0)V}\right) \quad [\text{Bardeen, Cooper et Schrieffer, 1957}] \quad (2)$$

qui peut encore s'écrire :

$$\frac{T_c}{\theta_D} = A \exp\left(-\frac{1}{N_0 V}\right) \quad [\text{P. Morel, 1958}] \quad (3)$$

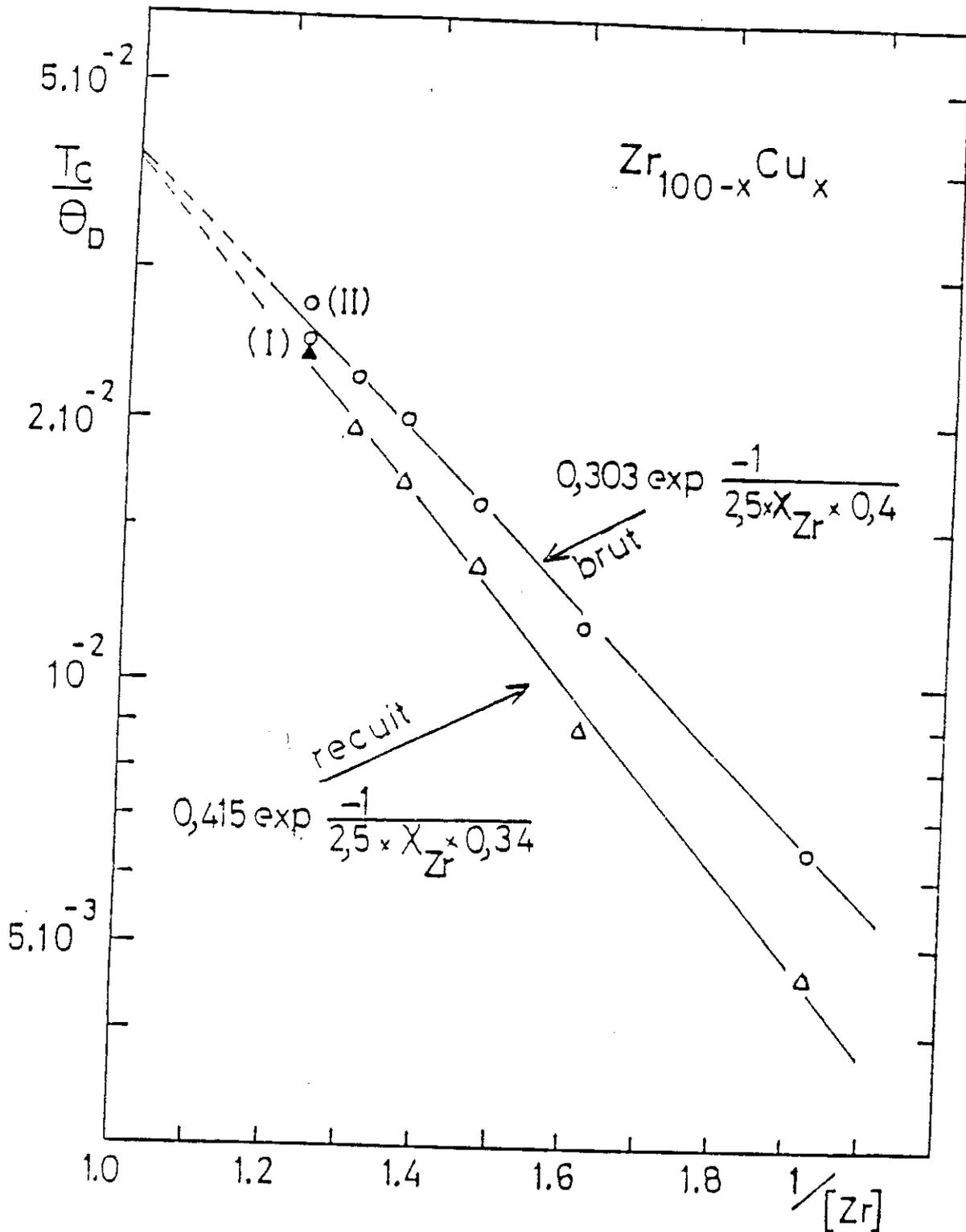


Fig. 3-11 : Lorsque l'on prend comme densité d'état effectif, la densité d'états électroniques déterminée en mesures résistives, il est possible d'établir l'équation de B.C.S. : $T_c/\theta_D = A \exp(-1/N_0V)$. La variation T_c/θ_D en fonction de $1/[Zr]$ est bien corrélée.

où : $N(0)$ est la densité d'états de bande

V est le potentiel résultant attractif de l'interaction électron-phonon [Bardeen and Pines, 1955]

A est un coefficient de pondération du spectre de phonons [$A \propto \frac{\hbar \langle \omega \rangle}{k_B \theta_D}$].

Dans l'équation (3), nous avons remplacé $N(0)$ par N_{eff} , densité d'états effectifs, c'est-à-dire densité d'états renforcée des interactions. Si nous utilisons, pour N_{eff} , la densité N_γ tirée de la chaleur spécifique, il nous est impossible d'établir une corrélation étant donnée la variation non-monotone de N_γ .

Nous avons donc utilisé N_{Hc2} , la densité d'états tirée de la pente du champ critique [voir formule Ch. III)A)1°)].

Nous avons fait une extrapolation linéaire sur N_{Hc2} , de nos échantillons, en ajoutant les résultats de Samwer-Lohneysen, Altounian, Ström Olsen et Civalé-De La Cruz, obtenus aussi par H_{c2} sur des trempés du liquide. N_{Hc2} est bien approximée à une variation linéaire avec la concentration (voir Fig. 3-6b, ligne pointillée) :

$$N_{\text{eff}} = N_{\text{Hc2}} = \begin{cases} 1,25 \times (1-x_{\text{Cu}}) \text{ états/eV.atom} & [N_{\text{eff}} = \frac{3}{\pi^2 k_B^2} \gamma_{\text{Hc2}}] \\ 2,5 \times (1-x_{\text{Cu}}) \text{ états/eV.atom direct}^\circ \text{ de spin} & [N_{\text{eff}} = \frac{3}{2\pi^2 k_B^2} \gamma_{\text{Hc2}}] \end{cases}$$

En prenant N_{eff} ainsi établi, on voit que sur toute la série (figure 3-11) la formule B.C.S. est respectée aussi bien pour les échantillons brut de pulvérisation que les recuits.

$$T_c/\theta_D = Ae^{-1/N(0)V} \text{ avec } \begin{cases} A = 0,303 \text{ et } V = 0,4 \text{ eV pour les bruts} \\ A = 0,415 \text{ et } V = 0,342 \text{ eV pour les recuits} \end{cases}$$

Ces valeurs de V sont en bon accord avec celles trouvées par des mesures de chaleur spécifique dans d'autres alliages (cristallins) de métaux de transition, valeurs très proches de 0,4 eV [Morin and Maïta, 1963].

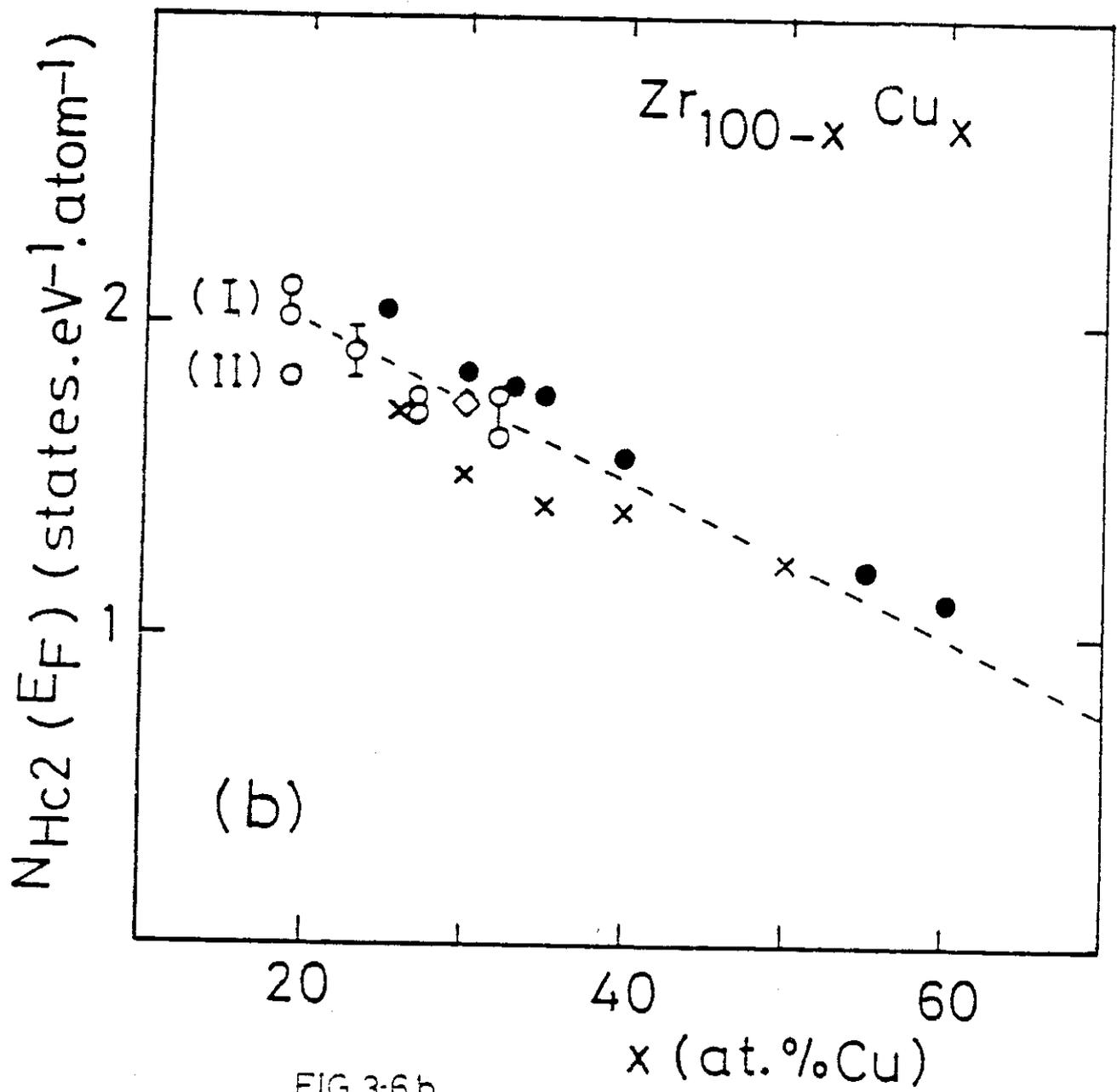


FIG 3-6b

Quant aux valeurs de A , elles diffèrent fortement de la littérature où on lui donne comme valeur 0,85. En effet, sur la base de mesure de cristallins à couplage faible, certains auteurs ont établi une relation équivalente à celle de B.C.S. entre T_c , θ_D et $N(0)$ par :

$$\frac{T_c}{\theta_D} = 0,85 \exp\left(-\frac{1}{N(0)V}\right)$$

en posant par approximation $\hbar\langle\omega\rangle/k_B\theta_D \cong 3/4$ [P. Morel, 1958 ; R. Meservey and B.B. Schwartz, 1969]. Cette approximation étant liée à l'impossibilité d'accès direct à $\langle\hbar\omega\rangle$ par mesure thermodynamique.

Pour les amorphes, le poids des modes basses fréquences est plus important que dans les cristallins, impliquant que le coefficient de proportionnalité doit être corrigé (cf. discussion précédente sur θ_D entre cristallisés et amorphes). Ainsi, nous obtenons pour le rapport $\hbar\langle\omega\rangle/k_B\theta_D$ la valeur de 0,270, pour les bruts, 0,364 pour les recuits, à comparer à 0,75 pour les cristallisés.

Ces résultats sont cohérents car on constate que, pour l'état recuit où une relaxation structurale est intervenue, nous avons un poids de modes basses fréquences moins important que dans l'état brut, ce qui explique le désaccord des valeurs de A avec la littérature.

Si nous revenons maintenant à la formule de Mc Millan, équation (1), et si nous utilisons aussi pour densité d'états N_{eff} celle tirée de Hc_2 et ρ , nous vérifions que le terme $\lambda/N_{\text{eff}} \equiv \langle I^2 \rangle / M \langle \omega^2 \rangle$ est pratiquement constant pour la série d'alliages dans chacun des deux états (brut ou recuit), le rapport dans l'état brut étant en moyenne légèrement supérieur à celui du recuit (Tableau 3-3 et Figure 3-10). Il est à rappeler que ce résultat est prévu par Varma et Dynes (1976), qui ont constaté que le rapport $\langle I^2 \rangle / M \langle \omega^2 \rangle$ est pratiquement constant pour une même série d'alliages de métaux de transition (ici à base de Zr).

Ce résultat est une autre façon de vérifier la correspondance entre le rapport $\langle I^2 \rangle / M \langle \omega^2 \rangle$ et le potentiel d'interaction V de la formule de B.C.S., équation (2).

$$\frac{T_c}{\langle\omega\rangle} \sim e^{-\frac{1+\lambda}{\lambda \cdot \mu^*}} \sim e^{-\frac{1+\lambda}{\lambda}} \quad (4)$$

Puisque la formule de Mc Millan peut être approximée par $T_c / \langle \omega \rangle \sim e^{-\frac{1+\lambda}{1-\mu^*}} \sim e^{-\frac{1+\lambda}{\lambda}}$ il en ressort que le potentiel V est l'équivalent de $\langle I^2 \rangle / M \langle \omega^2 \rangle$ d'après l'équivalence de (2) et (4), on a :

$$\lambda \approx N(0)(1+\lambda)V = N_{\text{eff}}V \equiv N_{\text{eff}}(\langle I^2 \rangle / M \langle \omega^2 \rangle)$$

où $N(0)(1+\lambda) = N_{\text{eff}}$ que nous avons mesuré.

En conclusion, on peut dire, comparativement aux trempés du liquide, que les écarts dans les propriétés thermodynamiques (faibles valeurs de θ_D , fortes valeurs de $N_V(E_F)$ pour les "pulvérisés") n'induisent pas de modifications notables, ni dans la transition supraconductrice, ni dans les propriétés résistives (H_{c2} et ρ).

2 - Chaleur spécifique électronique à l'état supraconducteur : C_{es}

La théorie B.C.S. prévoit dans la limite des couplages faibles une variation de C_{es} , chaleur spécifique électronique à l'état supraconducteur, qui est :

$$\frac{C_{es}(T)}{\gamma T_c} = \frac{3}{2\pi^2} \left(\frac{\Delta(T)}{k_B T_c} \right)^3 \left(\frac{T}{T_c} \right)^3 \sum_{n=0}^{\infty} \left\{ (-1)^n (n+2) \left[K_3 \frac{(n+1)\Delta}{k_B T} + 3K_1 \frac{(n+1)\Delta}{k_B T} \right] \right\}$$

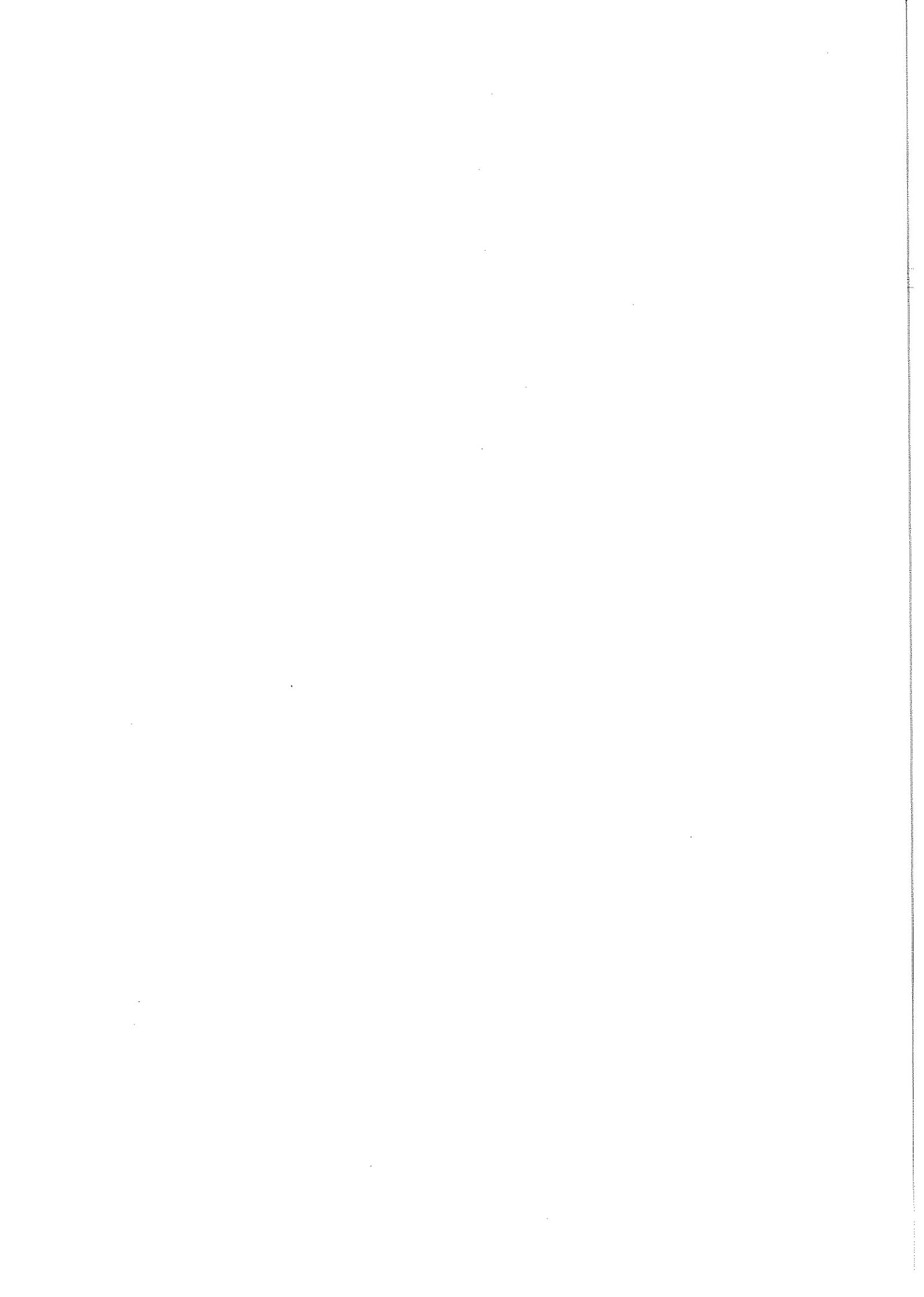
où K_1 et K_3 sont des fonctions de Bessel de 2ème type, ce qui donne pour :

$$2,5 \leq \frac{T_c}{T} \leq 6 \quad \frac{C_{es}(T)}{\gamma T_c} = 8,5 \exp(-1,44 \frac{T_c}{T})$$

$$7 \leq \frac{T_c}{T} \leq 11 \quad \frac{C_{es}(T)}{\gamma T_c} = 26 \exp(-1,62 \frac{T_c}{T})$$

$$\frac{T_c}{T} > 11 \quad \frac{C_{es}}{\gamma T_c} = 2,37 \left(\frac{T_c}{T} \right)^{3/2} \exp(-1,76 \frac{T_c}{T})$$

Les figures 3-12a et 3-12b représentent la décroissance exponentielle de C_{es} (dans un diagramme semi-logarithmique) pour $Zr_{62}Cu_{38}$ brut et $Zr_{68}Cu_{32}$ recuit.



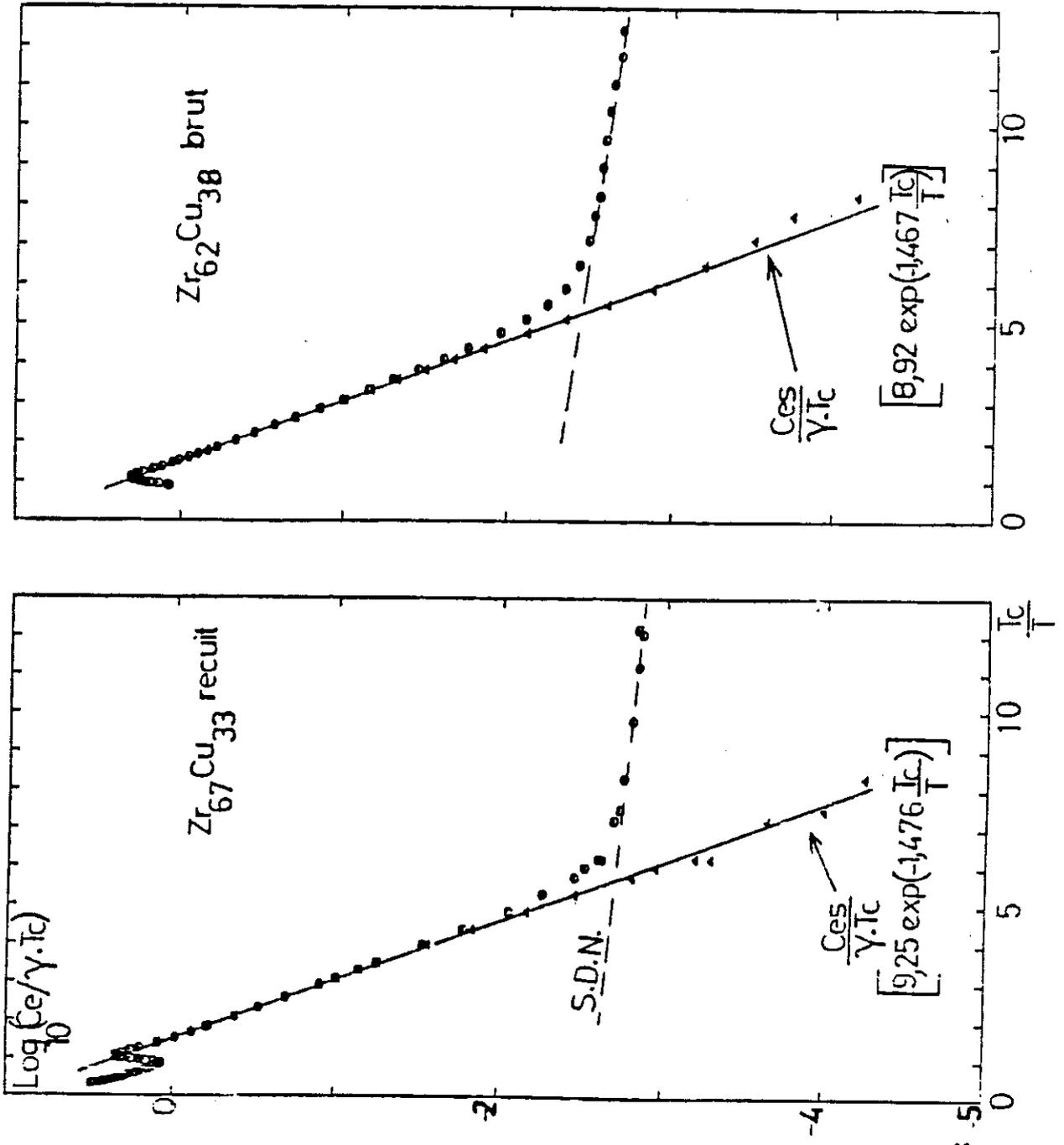


Fig. 3-12 : 5

$\log \left(\frac{Ces}{\gamma T_C} \right)$ en fonction de T_C/T : on détermine aisément Ces sur plusieurs décades. La déviation à $T_C/T \geq 8$ est liée aux S.D.N. qui commencent à devenir prépondérantes

Ces figures montrent que nous pouvons définir sans ambiguïté la décroissance exponentielle de C_{es} sur 5 ou 6 décades. La déviation qui intervient à $T_c/T \geq 8$ est liée à la contribution des excitations de basse énergie qui devient prépondérante dans cette zone.

Tableau 3-4 : Coefficients de la chaleur spécifique électronique à l'état supraconducteur C_{es}

x % Zr	81		II Brut	73		68		62		52	
	I Brut	I Recuit		Brut	Recuit	Brut	Recuit	Brut	Recuit	Brut	Recuit
a	10	9,1	10,5	8,71	9,05	9,3	9,3	8,92	9,05	8,5	8,24
b	1,64	1,63	1,63	1,52	1,498	1,51	1,477	1,468	1,461	1,44	1,41

Les valeurs des coefficients a et b sont proches de B.C.S. mais avec une légère déviation pour $x_{Zr} \geq 73$ %at. Cela est une confirmation de ce que λ_{MM} nous montrait déjà, à savoir que nous sommes dans le cas d'un couplage qui évolue de faible à intermédiaire. La faible valeur de la pente b ($\leq 1,44$), pour l'alliage $Zr_{52}Cu_{48}$ recuit, relève d'une extrapolation difficile, due à la faiblesse de T_c (0,85 K) (Tableau 3-4).

En comparaison avec la littérature, pour les métaux cristallins on constate (Fig. 3-13) que nous avons une variation de b en fonction de la force de couplage λ qui est beaucoup plus continue.

A partir des mesures de la chaleur spécifique à l'état supraconducteur, $C_{es} = C_{totale} - \beta T^3 - C_{TLS}$, on peut déterminer le champ critique thermodynamique :

$$H_C^2(T) = \frac{8\pi}{V} \int_T^{T'} dT' \int_T^{T_C} \frac{C_{es}(T'') - C_{en}(T'')}{T''} dT''$$

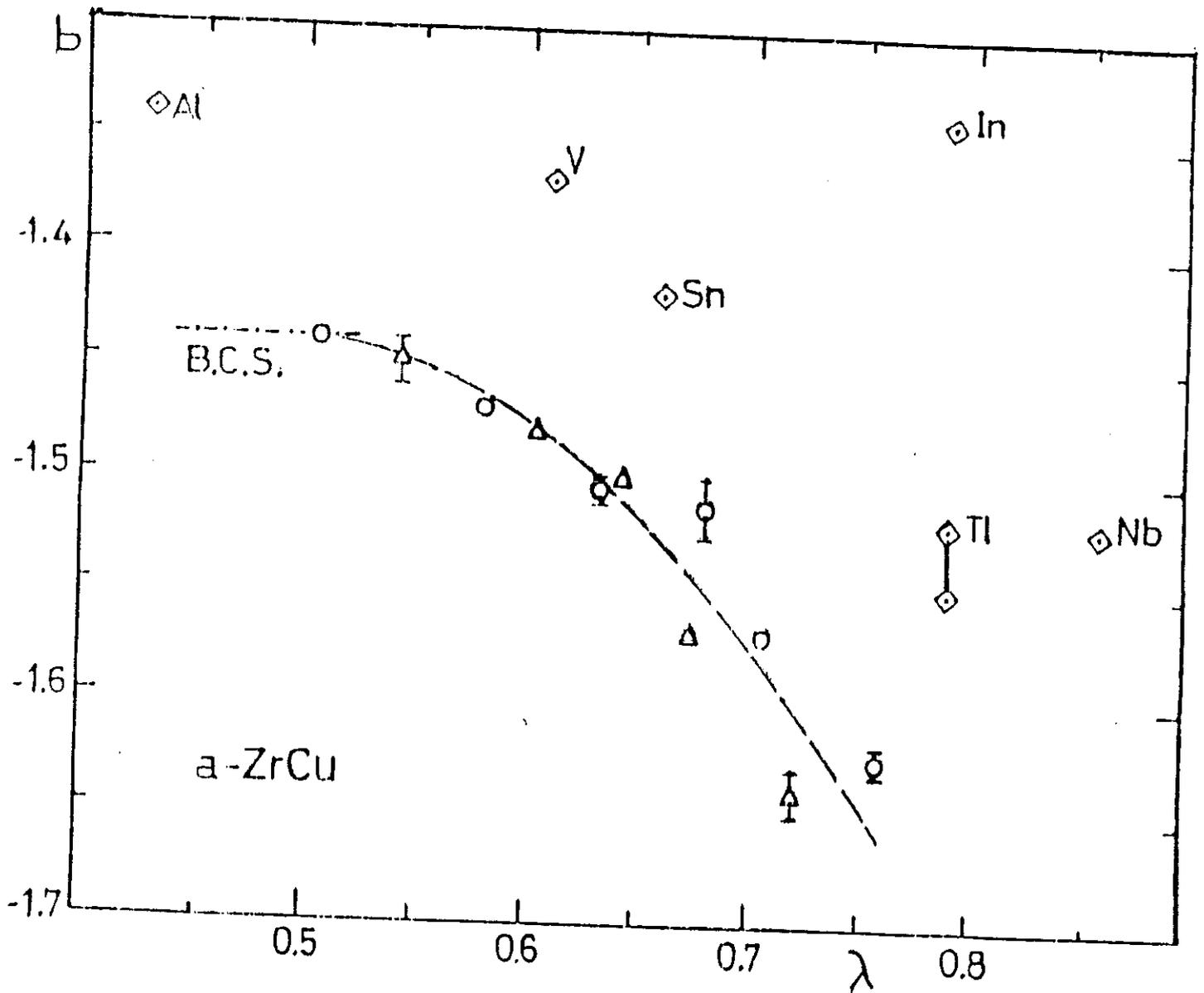


Fig. 3-13 : Variation de la pente b de la chaleur spécifique à l'état supraconducteur $C_{es} : a \exp [-(b.T_c)/T]$. On voit que la série évolue de couplage faible à intermédiaire, au fur et à mesure qu'on l'enrichit en Zr.

où V = volume molaire
 $C_{en}(T) = \gamma T$
 $C_{es}(T) = C_{Totale} - \beta T^3 - C_{TLS}$
 $H_c^2(0)/8\pi$ étant l'énergie de condensation.

L'analyse du champ critique $H_c(T)$ et de sa fonction déviation par rapport à une loi parabolique, qui est très sensible à la force de couplage, est venue confirmer la déviation progressive à B.C.S. avec la force de couplage, c'est-à-dire à $[Zr]$ croissant [cf. la publication ci-après sur la déviation progressive à B.C.S. et Figure 3-14].

La validité des coefficients exponentiels de C_{es} va nous permettre de déterminer précisément la variation de θ_D vers $T \leq 1$ K, variation que nous soupçonnons d'être à l'origine du désaccord déjà mentionné plus haut, à savoir un terme de "réseau" beaucoup trop élevé dans cette zone de température.

Sur les figures 3-15a et 3-15b est portée l'analyse en diagramme semi-log de $C_{es}/\gamma T_c$ de $Zr_{81}Cu_{19}$ MD50 et de $Zr_{73}Cu_{27}$, tous deux à l'état brut.

On constate qu'aux alentours de $T_c/T = 6$, la courbe montre une tendance à la cassure ($Zr_{73}Cu_{27}$) qui s'accroît avec $Zr_{81}Cu_{19}$. Étant établie, d'une part la condensation totale des électrons en paires de Cooper, et d'autre part que seule la contribution des excitations de basses énergies devient déterminante (et ne peut qu'augmenter la chaleur spécifique), on en conclut que l'origine de cette cassure est probablement due à une valeur surestimée du terme de phonon βT^3 (extrapolée de la valeur au-dessus de T_c) et donc une valeur sous-estimée de θ_D , ce qui conduit à une minimisation de la chaleur spécifique à l'état supraconducteur ($C_{es} = C_{Total} - \beta T^3 - C_{SDN}$).

Par ailleurs, sur toute la série, nous savons que :

- $C_{es} = a e^{-b(T_c/T)}$ est bien définie pour $1,5 \leq T_c/T \leq 6$.

- La contribution des systèmes à deux niveaux (SDN) est également bien définie pour $T_c/T \geq 10$. Nous avons d'ailleurs remarqué que dans la zone de température $6 \leq T_c/T \leq 20$, la variation de C_{SDN} était bien approximée en exponentielle, mais avec un coefficient b très faible (quelques % de celle de C_{es} (Fig. 3-12)). Pour les cas

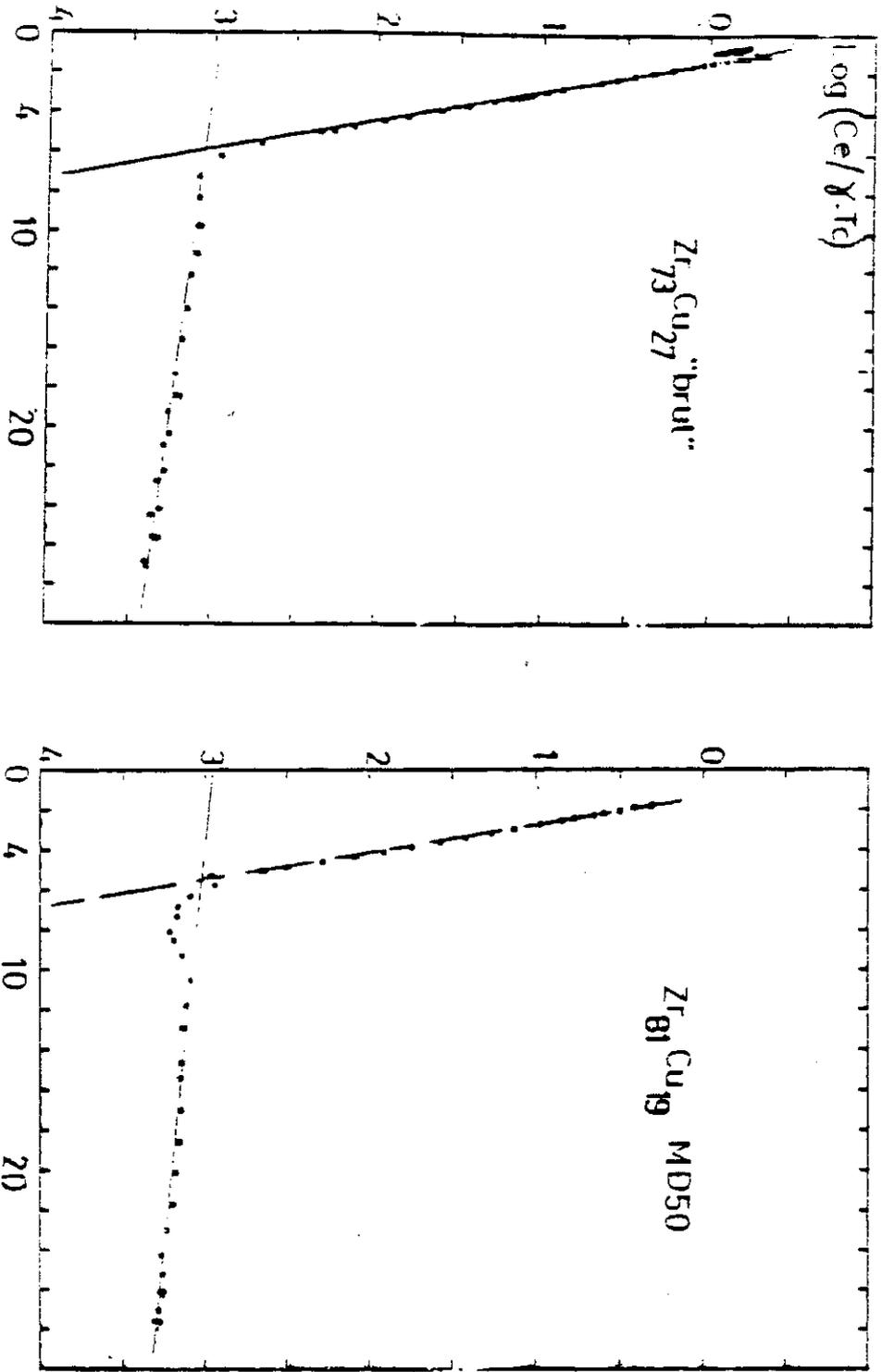


Fig. 3-15 : L'effet d'un fort terme T_3 induit une cassure dans la courbe semi-logarithmique de $Ce/\gamma T_c$ (voir texte).

envisagés, nous avons déterminé point par point le terme " βT^3 " qui redonne à la fois pour C_{es} et C_{SDN} des variations exponentielles.

Aussi, nous avons posé :

$$C_{Total} - \beta T^3_{réel} = a e^{-b(T_c/T)} + a' e^{-b(T_c/T)}$$

bien défini bien défini
pour $T_c/T \leq 5$ pour $T_c/T \geq 10-13$

$$\text{soit } \beta_{réel} = 1/T^3 [C_{Total} - C_{es} - C_{SDN}],$$

$$\text{soit } \theta_{D \text{ réel}} = \sqrt[3]{\frac{1944}{\beta_{réel}}} \beta_{réel} \text{ en mJ/mole.K}^4$$

Sur les figures 3-16a et 3-16b sont reportées les variations de θ_D entre 300 mK et 1 K pour les 2 alliages sus-mentionnés. Ces valeurs indiquent que θ_D connaît une remontée à $T \cong \theta_D/150$ ($\theta_D/150$ pour $Zr_{73}Cu_{27}$ et $\theta_D/146$ pour $Zr_{81}Cu_{19}$).

$$\frac{\theta_D(0,3 \text{ K}) - \theta_D(T > T_c)}{\theta_D(0,3 \text{ K})} =$$

15 % pour $Zr_{81}Cu_{19}$ (II)

19 % pour $Zr_{73}Cu_{27}$

D'autres auteurs avaient déjà montré que, dans certains supraconducteurs, on avait une variation de θ_D aux basses températures. Ainsi, Finnemore-Johnson (1967) montraient que, pour La d-hcp et fcc, il y avait une variation de 20 % de θ_D (θ_D à 0 K = 140-150 K) pour $\theta_D/15 \leq T \leq \theta_D/50$; de même, dans $Nb_{0,75}Zr_{0,25}$, Junod et al (1986) montraient que θ_D varie de 10 % entre $\theta_D/50$ et $\theta_D/160$ pour $Nb_{0,75}Zr_{0,25}$ et entre $\theta_D/40$ et $\theta_D/160$ pour Nb [θ_D (0 K) = 277 K et 255 K pour Nb et NbZr respectivement].

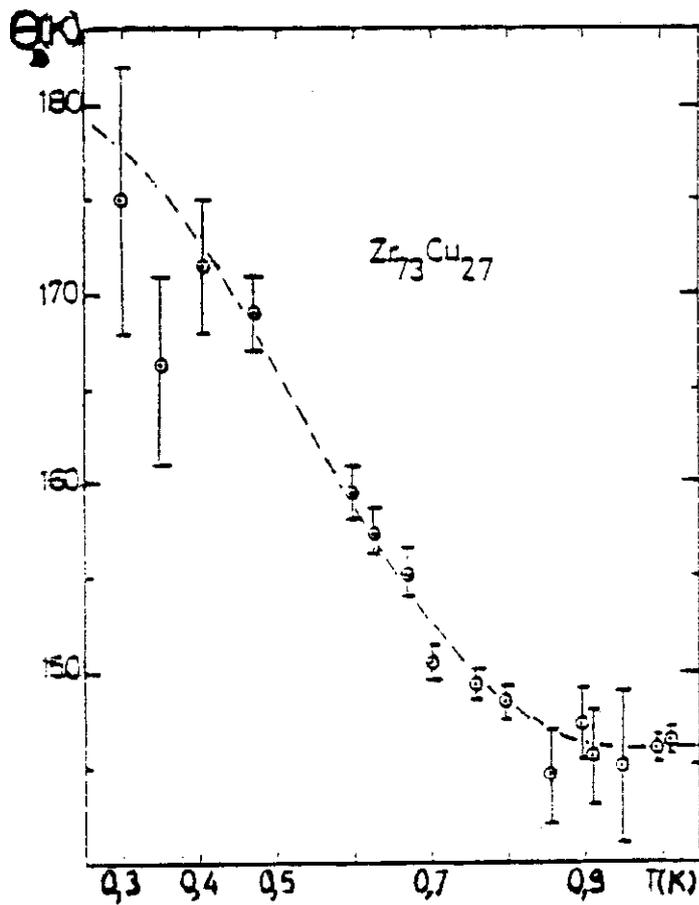
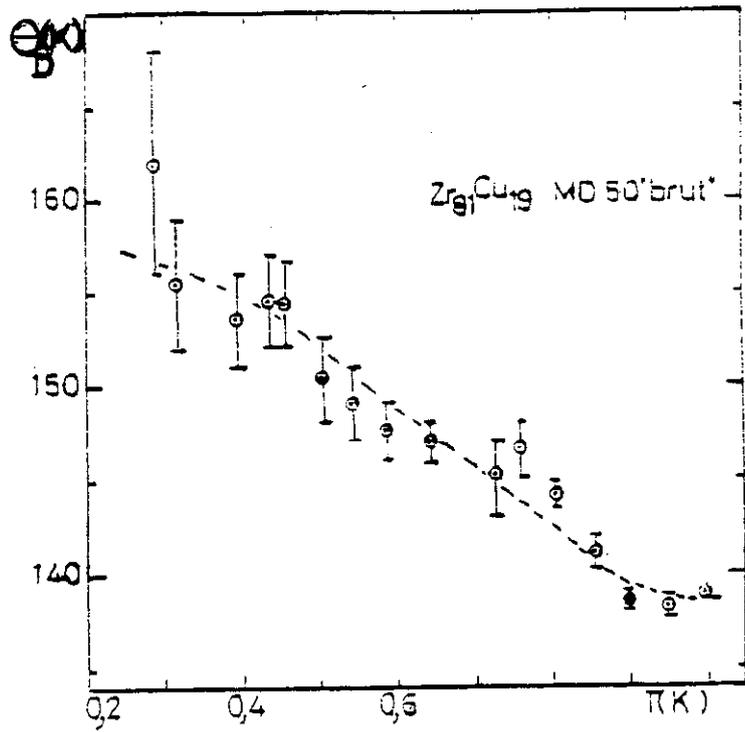


Fig. 3-16 : Variation du terme T^3 pour les fortes concentrations en Zr (voir texte).

GRADUAL DEVIATIONS TO B.C.S. SUPERCONDUCTIVITY, AND
GINZBURG-LANDAU PARAMETERS OF Zr-Cu AMORPHOUS ALLOYS

F. Zougmore, O. Laborde*, J.C. Lasjaunias

Centre de Recherches sur Les Très Basses Températures, C. N. R. S.,
B.P. 166 X, 38042 Grenoble Cedex, France.

* also at S.N.C.I.-C.N.R.S., B.P. 166 X 38042 Grenoble Cedex, France.

Abstract

We report on the superconducting properties of a series of sputtered amorphous $Zr_{100-x}Cu_x$ ($19 \leq x \leq 48$) alloys. From the thermodynamics parameters, we conclude to a very good agreement with the B.C.S. theory on the high copper concentration side. When Zr content increases, and then the coupling strength, a very continuous and progressive deviation to the B.C.S. limit occurs, which is in rather good agreement with theoretical predictions for crystalline alloys. However, a departure develops at high Zr concentration. Despite the surprising behaviour of the electronic density of states $N_Y(E_F)$ which is characteristic of these highly disordered alloys, a correlation is found between $N_Y(E_F)$ and the Ginzburg-Landau parameter κ

*Also at Service National des Champs Intenses, CNRS, BP 166 X, 38042 Grenoble-Cédex, France

Zr-Cu alloys have been extensively studied as being an exemplary amorphous metallic system, but a systematic study of their superconducting properties remained to be done. We have used the possibility by varying continuously the composition and by relaxing the structure with thermal treatments, to perform an extensive investigation of the superconducting behaviour of this system. It was done by calorimetric and transport measurements.

I. EXPERIMENTAL AND SPECIFIC HEAT ANALYSIS

These amorphous $Zr_{100-x}Cu_x$ samples are prepared by a high-rate d.c. magnetron sputtering technique in the concentration range $19 \leq x \leq 48$ (analysed composition). Results are given for samples either in their "as prepared" state, or after ageing or annealing. Details about their characterization, thermal treatments and a description of their low-temperature thermal properties are given elsewhere (1,2). Moreover, a similar study has previously been done in the case of sputtered $Zr_{76}Ni_{24}$ and $Zr_{76}Cu_{24}$ (3) and $Zr_{70}Mo_{30}$ (4). Specific heat data are obtained in a large T interval including T_c (0.1 to 7 K). Similarly as in ref. (3), we report essentially about the thermodynamic data below T_c , but our analysis needs the normal state (above T_c) parameters, like the phonon contribution. These normal state data are well analysed in the conventional way by the sum of the electronic (γT) and phonon (βT^3) terms.

Concerning the electronic coefficient γ , we have pointed out (ref. 1) that surprisingly high values were measured in these sputtered alloys in comparison to corresponding melt-spun alloys, and that it was very sensitive to thermal treatments. Also at variance with melt-spun alloys is the non-monotonous dependence of γ with the composition, whereas for melt-spun alloys, it varies roughly linearly with the Zr

content. However, the superconducting transition temperatures are very similar to those of melt-spun alloys with a monotonous variation with the concentration and are systematically depressed on annealing. The thermodynamic critical field is obtained from the electronic specific heat by :

$$\frac{H_c^2(T)}{8\pi} = \frac{1}{V} \int_T^{T_c} dT' \int_{T'}^{T_c} \frac{C_{es} - C_{en}}{T} dT \quad (1)$$

where $C_{es} = C_p - \beta T^3$. In order to perform a coherent analysis, we have calculated the normal state value C_{en} from the only data below T_c in the following way. Due to the relatively large thermodynamic T_c width (about 0.3 - 0.4 K), we integrate $\frac{C_{es}}{T}$ up to the upper limit of the transition and define C_{en} by the criterion of equality of entropy for both normal and superconducting states at T_c , assuming the same lattice contribution :

$$\int_0^{T_c} \frac{C_{es}}{T} dT = \int_0^{T_c} \frac{C_{en}}{T} dT = C_{en} \cdot T_c \quad (2)$$

This involves the determination of a T_c value corresponding to an ideal specific heat jump, done in the same way as in ref. (5). Values of C_{en} defined by relation (2) generally differ by less than 5 - 10 % from the experimental γ values above T_c (1, 2). At very low temperature, for $\frac{T_c}{T} \geq 5$ or 6, the dominant contribution to C_p arises from the TLS excitations. Although this contribution to the total entropy defined by (2) is less than 1 %, we extrapolate C_{es} in this low T-range by its exponential variation ($a e^{-b T_c/T}$) defined in the intermediate range : $2 \leq \frac{T_c}{T} \leq 5$ (ref. 5), in order to obtain the $H_c(0)$ value more precisely. The $H_c(T)$ data obtained in that way are reported in fig. (1) for the Zr-Cu series. We notice the effect of broadening of T_c , and also the continuous decrease of the superconducting transition on increasing the copper content, or induced by thermal annealing. There is a crossing effect for the composition $Zr_{77}Cu_{23}$:

it reflects the non-monotonous variations of $H_c(o)$ related to similar non-monotonous variations of γ (see below fig. 6 and ref. 1), whereas T_c varies very continuously.

II. THERMODYNAMIC PROPERTIES

a) Results

Firstly, we report about the value of the ratio $\frac{\gamma T_c^2}{V H_c^2(o)}$ (V is the molar volume) which can be compared to the predicted B.C.S. value for weak-coupling materials[†].

In fig. 2 we report the evolution of this ratio against the coupling strength parameter λ , using the McMillan's formula (6) from the present values of T_c , θ_D , and with $\mu^* = 0.13$. The data show a very progressive and continuous deviation from the B.C.S. limit of 0.168, when λ increases, mainly due to the increase of Zr content; one cannot distinguish between the non-annealed or annealed states of the samples in this progressive deviation.

We intend to compare these raw data to the theoretical deviation curve calculated by Marsiglio and Carbotte (7) in the framework of the Eliashberg equations, and based on the electron-phonon spectral density $\alpha^2 F(\omega)$ obtained from tunneling experiments on a series of crystalline alloys. They reported the variation of $\frac{\gamma T_c^2}{V H_c^2(o)}$ versus $\frac{T_c}{\omega_{log}}$, where ω_{log} is an averaged frequency calculated from the electron-phonon spectrum (8).

[†] footnote : We used for γ the value $\frac{C_{en}}{T}$ defined as in formula (2), which is more coherent with the determination of $H_c(o)$. On the contrary in our previous analysis (3) of $Zr_{77}Cu_{23}$ we used for γ the value determined from data above T_c .

Since these tunneling data are lacking in our case, we used the empirical relation $\omega_{10g} \cong 0.55 \theta_D$ which is rather well obeyed for crystalline materials over a wide range of θ_D values (8, 9). Our data are reported in fig. 3 in comparison to the theoretical deviation law calculated by Marsiglio and Carbotte.

Secondly, the same authors have also calculated the departure of the ratio $\frac{2\Delta(0)}{k_B T_c}$ from the BCS prediction. From the exponential decay of the electronic specific heat below T_c : $C_{es} = ae^{-b T_c/T}$, which is experimentally well verified here for $2 \lesssim \frac{T_c}{T} \lesssim 6$, and when compared to the B.C.S. value $b = 1.44$ in this T-range which corresponds to an energy gap at 0 Kelvin $\Delta(0)$ of $3.52 k_B T_c$, we estimate from our thermodynamic data the ratio $\frac{2\Delta(0)}{kT_c}$. These values are plotted in fig. 4 in a similar way as in fig. 3, in comparison to the calculated deviation function of Marsiglio and Carbotte.

Thirdly, the authors have also analysed the effect of strong coupling on the specific heat jump at T_c and the critical thermodynamic field deviation function $D(\frac{T}{T_c}) = \frac{H_c(T)}{H_c(0)} - \left[1 - (\frac{T}{T_c})^2\right]$ near T_c . Due to the broadening of the transition, we cannot test these fits to our data. However, $D(T/T_c)$ is well defined apart from the transition, as shown in fig. 5(a) for several Zr-Cu compositions. We have also reported in fig. 5(b) the amplitude of $D(T/T_c)$ for $(\frac{T}{T_c})^2 = 0.4$ versus the coupling parameter λ ; once more, this different kind of analysis of the thermodynamic properties indicates a similar progressive and continuous deviation from the BCS limit.

b) Discussion

At first we have to point out that, independently of the high γ values of the normal state, the electronic condensation is a complete process since there remains no residual linear electronic term at very low T . For the three parameters examined above, there exists in this series of alloys a systematic and progressive evolution with the coupling strength parameter, defined either by λ or by $\frac{T_c}{\omega_{\log}}$ (or $\frac{T_c}{\theta_D}$); this evolution is independent upon the degree of structural relaxation of the amorphous structure (the samples are either as-prepared, aged or annealed) although the values of T_c or θ_D belong the two different curves versus the composition, which correspond to either the as-prepared or annealed states (1). Also is to be recalled the large fluctuations of γ along the composition, and for a same composition, on the thermal history. Hence a unique parameter enables us to characterize the coupling strength, likewise

for the crystalline materials, and moreover in a much more continuous way than for these latter⁺. This is probably due to that in our case an unique chemical system is concerned, the physical properties of which evaluate continuously with the composition and on the thermal treatments, and also due to the same procedure of analysis of the experimental data.

When compared to the theoretical curves of Marsiglio and Carbotte, data show a fair overall agreement. However a departure occurs at high values of the coupling parameter. In their calculation these authors used parameters like a_i and b_i which are obtained by fitting the experimental data. These parameters result from the integration over the electron-phonon spectral density $\alpha^2(\omega) F(\omega)$, which are different for crystalline and amorphous materials. On the other hand, the mean frequency ω_{\log} is defined from an integration over the whole spectrum; but the ratio between θ_D and ω_{\log} can depend on the structural state of the materials, either crystalline or amorphous. We have used for this ratio a value obtained from the available data of ω_{\log} for crystalline materials (8,9), but the few available literature data of $\alpha^2 F(\omega)$ and θ_D for amorphous metals produced by vapor-quenching deposition on a cold substrate point out that ω_{\log} is systematically smaller than $0.55 \theta_D$ (see Appendix). Such a lower value of ω_{\log} leads to a better agreement with the theoretical deviation law, especially for $\frac{T_c}{\omega_{\log}} \gtrsim 0.04$, which occurs at high Zr content and corresponds also to the smallest values of θ_D ($\theta_D \lesssim 150$ K). This correction, which seems to be necessary, is related to a higher density of low-frequency modes in the vibrational spectrum $F(\omega)$ or the electron-phonon spectrum in amorphous alloys. It appears

⁺ footnote : Indeed, if one uses the specific heat data, instead of the tunneling spectroscopy ones as did Marsiglio and Carbotte, there is a larger deviation to the theoretical curve and a larger scattering of the parameters $\frac{\gamma T_c^2}{V H_c^2(0)}$ and $\frac{2\Delta_0}{kT_c}$.

as a characteristic property of the amorphous state: indeed these spectra have been measured respectively by neutron and tunneling spectroscopy for $Zr_{54}Cu_{46}$ (10), In(+Sb) (11), Tl(+Te) (12) in both amorphous and crystalline states. The large weight of the low-frequency modes has been already proposed as an explanation of the discrepancy encountered for amorphous Bi by the authors (9) between calculated and experimental values of the ratio $\frac{2\Delta(0)}{kT_c}$.

III. GINZBURG-LANDAU PARAMETERS

a) Results

Upper critical field H_{c2} has been measured by a resistive method for these amorphous $Zr_{100-x}Cu_x$ alloys in the concentration range $19 \leq x \leq 32$ (13). We can therefore directly obtain the κ_1 parameter:

$$\kappa_1(T) = \frac{H_{c2}(T)}{\sqrt{2} H_c(T)}$$

The thermal variations of $\kappa_1(T)$ are similar to those previously reported for Zr-Ni and Zr-Mo alloys (3,4). For T near T_c , κ_1 becomes equal to the Ginzburg-Landau value κ . The values of κ , obtained by extrapolating $\kappa_1(T)$ to T_c , are reported versus the alloy composition in fig. 6 together with the values of γ (always corresponding to C_{en} determined below T_c : formula (2)). Both parameters are non-monotonous functions of the concentration x , but their variations are correlated in an inverse way, whereas T_c and the coupling parameter λ vary monotonously with x . However, an exact analytic relation between γ and κ is difficult to establish unambiguously from these experimental data, due to the relatively limited range of variations of both γ (100 %) and κ (40 %). Nevertheless, the

relation :

$$\kappa = \frac{Cte}{\sqrt{\gamma}} \quad (3)$$

is rather well obeyed, as proved in fig. 7 (Cte = 45, in appropriated units).

For the dirty superconductors, κ is related (14) to the London penetration depth at $T = 0$, λ_L :

$$\kappa = 0.715 \frac{\lambda_L}{\ell}, \ell \text{ being the electronic mean free path.}$$

Within the simple model of free-electrons (14) :

$$\lambda_L^2 = \frac{10^7}{4\pi} \cdot \frac{m}{e^2 n_s} \quad (\text{S.I. units}) \quad (4)$$

where n_s is the concentration of superconducting electrons.

Since the resistivity ρ is very little dependent on the composition (a systematic variation of about 10 %) in this concentration range (13), ℓ can be considered as a constant. The empirical relation (3) is therefore interpreted with the assumption that γ , directly proportional to the density of states at the Fermi level, is also proportional to the concentration of superconducting electrons at $T = 0$, but not to the mean number of electrons per atom which does vary continuously with the chemical composition.

It should be hazardous to go further with a quantitative analysis, for example of λ_L , since as shown by the photoemission results (15), the electronic structure of these alloys of transition metals is strongly different from a band of free electrons by several aspects : a narrow band, a large effective mass, contributions from both Zr and Cu orbitals... On the other hand, the electrical conductivity is too low to enable a

reliable numerical estimation of the mean free path. More sophisticated models, like the Faber-Ziman one, are needed for this purpose.

b) Discussion

As pointed out above, the γ behaviour appears somewhat erratic either in its composition dependence or in the effect of thermal treatments. This behaviour is probably related to the high degree of intrinsic structural disorder of these sputtered samples : this is proved by different structural investigations (16), especially concerning the Zr-Zr nearest neighbour pairs distribution (17) which plays a crucial role in the value of γ . It is clear that γ does not govern T_c , which displays a monotonous variation with the composition and a systematic depression on annealing. The upper critical field slope $\frac{dH_{c2}}{dT}$ at T_c is also characterized by a continuous behaviour almost independent of the various parameters (composition, thermal treatments... (ref. 13)). The only parameter which determines this slope is the electronic diffusivity (D is inversely proportional to $(\frac{dH_{c2}}{dT})_{T_c}$), which is then also constant. One can therefore understand the discrepancy that we have already pointed out between the γ coefficient directly measured by the specific heat, and the effective density of states calculated from the upper critical field slope and the electrical resistivity (3, 4, 13) : it is related to the property of these alloys for which the electronic density of states at E_F deduced from the specific heat is much more sensitive to the disorder than the diffusivity.

However our results demonstrate that the condensation in Cooper pairs is a complete process and that γ is directly related to the number of superconducting electrons n_s which takes place in the London equation (4). It is therefore necessary to investigate carefully the mechanism

of localisation by the disorder : the "weak-localisation" in the case of these alloys (18).

CONCLUSIONS

1. The present thermodynamic measurements on this series of amorphous Zr-Cu alloys show that, on increasing the superconducting coupling strength, deviations from the weak-coupling B.C.S. limit occur in a similar way as that observed in crystalline superconductors. But, unlike the crystalline elements, amorphous alloying enables one to vary in a very progressive way the coupling strength ; in these conditions we observe for the different superconducting parameters a unique and continuous variation law against the coupling parameter (λ or $\frac{T_c}{\omega_{\log}}$) which is independent of the relaxation state of the amorphous structure. In first approximation, this law is in good agreement with the calculations of Marsiglio and Carbotte. However, for larger coupling strength a departure develops which could be due to the particular low-frequency vibrational spectrum of these amorphous alloys, but one needs tunneling experiments for the determination of the $\alpha^2 F(\omega)$ spectrum.
2. We have established a correlation between the electronic coefficient γ and the Ginzburg-Landau parameter κ which involves that γ is proportional to the number of superconducting electrons at $T = 0$.
3. Despite the erratic behaviour of γ against the various parameters investigated and that we ascribe to an effect of the strong structural disorder due to sputtering, the electronic properties in the superconducting state are by no means anomalous, and even in excellent agreement with the B.C.S. predictions for low coupling strength. However this high density of states has a very little influence on the superconducting

transition, and is not related to the electronic diffusivity which is derived from the upper critical field slope at T_c . The exact microscopic origin of these enhanced and unstable electronic densities remains to be cleared up.

Acknowledgements: we thank Dr O. Béthoux for the preparation and characterization of the samples, and for stimulating discussions.

REFERENCES

1. F. Zougmore, J.C. Lasjaunias, O. Béthoux, to be published.
2. F. Zougmore, Thesis, University of Grenoble (1987).
3. O. Laborde, A. Ravex, J.C. Lasjaunias and O. Béthoux, J. Low Temp. Phys., 56, 461 (1984).
4. J.C. Lasjaunias, O. Laborde, A. Ravex, and F. Zougmore, Solid State Commun., 54, 835 (1985).
5. A. Ravex, J.C. Lasjaunias and O. Béthoux, J. Phys. F : Met. Phys. 14, 329 (1984).
6. W.L. Mc Millan, Phys. Rev. 167, 331 (1968)
7. F. Marsiglio and J.P. Carbotte, Phys. Rev. B, 33, 6141 (1986).
8. P.B. Allen and R.C. Dynes, Phys. Rev. B, 12, 905 (1975).
9. B. Mitrović, H.G. Zarate and J.P. Carbotte, Phys. Rev. B, 29, 184 (1984).
10. J.B. Suck, H. Rudin, H.J. Güntherodt, H. Beck, J. Daubert and W. Gläser, J. Phys. C : Solid St. Phys., 13, L167 (1980).
11. S. Ewert, A. Comberg and H. Wühl, Solid State Commun., 18, 923 (1976).
12. S. Ewert, A. Comberg and H. Wühl, Proc. of 2nd Conf. on Rapidly Quenched Metals, Materials Science and Engineering, 23, 275 (1976).
13. O. Laborde, J.C. Lasjaunias, F. Zougmore and O. Béthoux, 6th Int. Conf. on Liquid and Amorphous Metals, Garmisch-Partenkirchen (1986).
14. M. Tinkham, Introduction to Superconductivity, Mc Graw-Hill ed.(1975)
15. P. Oelhafen, E. Hauser, H. J. Güntherodt and K.H. Bennemann, Phys. Rev. Lett, 43, 1134 (1979).
16. J.C. Lasjaunias, F. Zougmore and O. Béthoux, Solid State Commun., 60, 35 (1986).

17. A. Sadoc and J.C. Lasjaunias, J. Phys. F : Met. Phys., 15,
1021 (1985).
18. P.A. Lee and T.V. Ramakrishnan, Rev. Modern Phys., 57, 287 (1985).
19. G. Kampf, H. Selisky and W. Buckel, Proc. of LT.16 Conf., Physica,
108B , 1263 (1981).
20. J.E. Jackson, C.V. Briscoe, H. Wühl, Physica, 55, 447 (1971).
21. A. Comberg, Thesis, R.W.T.H.-Aachen (RFA)(1976).
22. G. Krauss, W. Buckel, Z. Physik B 20 , 147 (1975).
23. T.T. Chen, J.D. Leslie, H.J.T. Smith, Physica, 55, 439 (1971).

FIGURE CAPTIONS

Fig. 1. Thermodynamic critical field $H_c(T)$ for the series of Zr-Cu sputtered samples. Symbols \bullet correspond to unannealed samples (as-prepared, or aged at room temperature). Symbols \blacktriangle correspond to annealed samples. Details of the thermal treatments are described in ref. 1 and 2. (a) : $Zr_{81}Cu_{19}$; (b) $Zr_{73}Cu_{27}$; (c) : $Zr_{68}Cu_{32}$; (d) : $Zr_{62}Cu_{38}$; (e) : $Zr_{52}Cu_{48}$. The dashed curves are for $Zr_{77}Cu_{23}$ (ref. 3).

Fig. 2. $\frac{\gamma T_c^2}{VH_c^2(o)}$ vs. the coupling parameter λ . Symbols \circ and Δ correspond respectively to unannealed and annealed samples. In increasing order of λ , they correspond to the following concentrations : $Zr_{52}Cu_{48}$ (as-prepared), $Zr_{62}Cu_{38}$ (annealed, as-prepared), $Zr_{68}Cu_{32}$ (annealed, aged) $Zr_{73}Cu_{27}$ (annealed), $Zr_{77}Cu_{23}$ (annealed), $Zr_{73}Cu_{27}$ (as-prepared), $Zr_{77}Cu_{23}$ (as-prepared), $Zr_{81}Cu_{19}$ -I (annealed), $Zr_{81}Cu_{19}$ -II (as-prepared).

Fig. 3. $\frac{\gamma T_c^2}{VH_c^2(o)}$ vs. $\frac{T_c}{\omega_{log}}$ for this Zr-Cu series. The successive experimental data are similar as in fig. 2. ω_{log} was deduced from θ_D (see text). The dashed curve represents the theoretical deviation curve from Marsiglio and Carbotte (Ref. 7).

Fig. 4. $\frac{2\Delta(o)}{k_B T_c}$ vs. $\frac{T_c}{\omega_{log}}$ for this Zr-Cu series. Same symbols as in Fig. 2 and 3. The error bars correspond to the uncertainty in the determination of the exponential factor b of the electronic specific heat C_{es} .

Fig. 5. (a). Deviation function $D(\frac{T}{T_c})$ vs. $(\frac{T}{T_c})^2$ for some Zr-Cu alloys. The dashed curve represents the B.C.S. theory. (b) Value of $D(\frac{T}{T_c})$ for $(\frac{T}{T_c})^2 = 0.4$ vs. λ for the whole series. Same symbols as in fig. 2.

Fig. 6. Variations of both the Ginzburg-Landau parameter κ and $\frac{\gamma}{V}$ vs. the composition x ($19 \leq x \leq 33$). Same symbols as in fig. 2.

Fig. 7. κ vs. $\frac{\gamma}{V}$ in a log-log plot. The dashed line represents a $\gamma^{-1/2}$ dependence.

APPENDIX

We report in this table the few available data on amorphous alloys simultaneously for θ_D (from calorimetric experiments) and ω_{\log} (from tunneling spectroscopy) :

$$\omega_{\log} = \exp \left[\frac{2}{\lambda} \int_0^{\infty} \frac{\alpha^2 F(\omega)}{\omega} \log_n \omega d\omega \right], \quad \lambda = 2 \int_0^{\infty} \frac{\alpha^2 F(\omega)}{\omega} d\omega$$

System	θ_D (K)	Ref.	ω_{\log} (K)	Ref.	ω_{\log}/θ_D
a-Ga(+Ag)	117	(19)	35	(20)	0.3
a-In(+Sb)	61 \pm 6	(21)	26	(11)	0.43
a-Tl(+Te)	57 \pm 6	(21)	26	(12)	0.46
a-Bi(+Sb)	73	(19)	17.5	(23)	0.24
	61,63	(22)			0.28

The element between brackets is used as an amorphiser of pure metals.

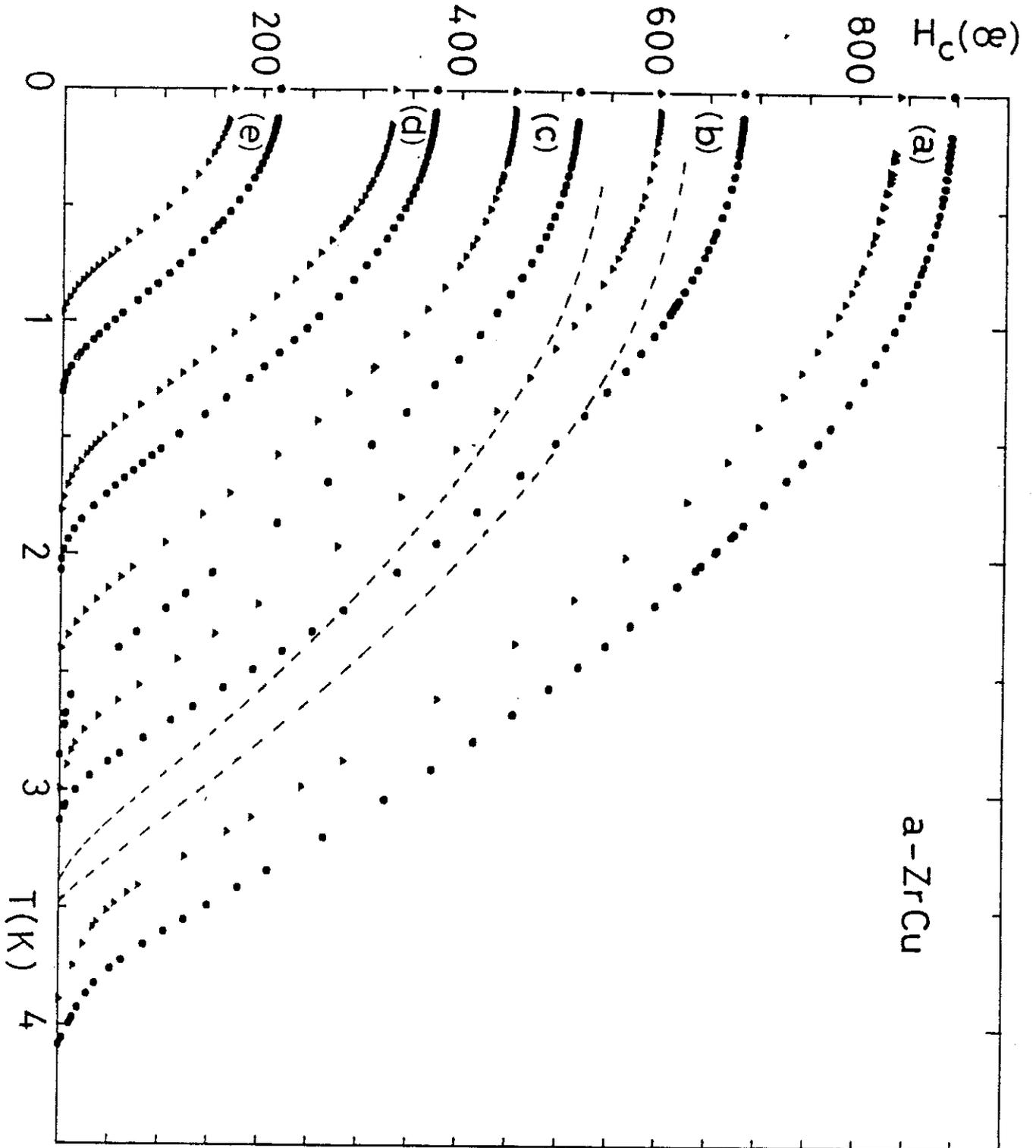


Fig 1

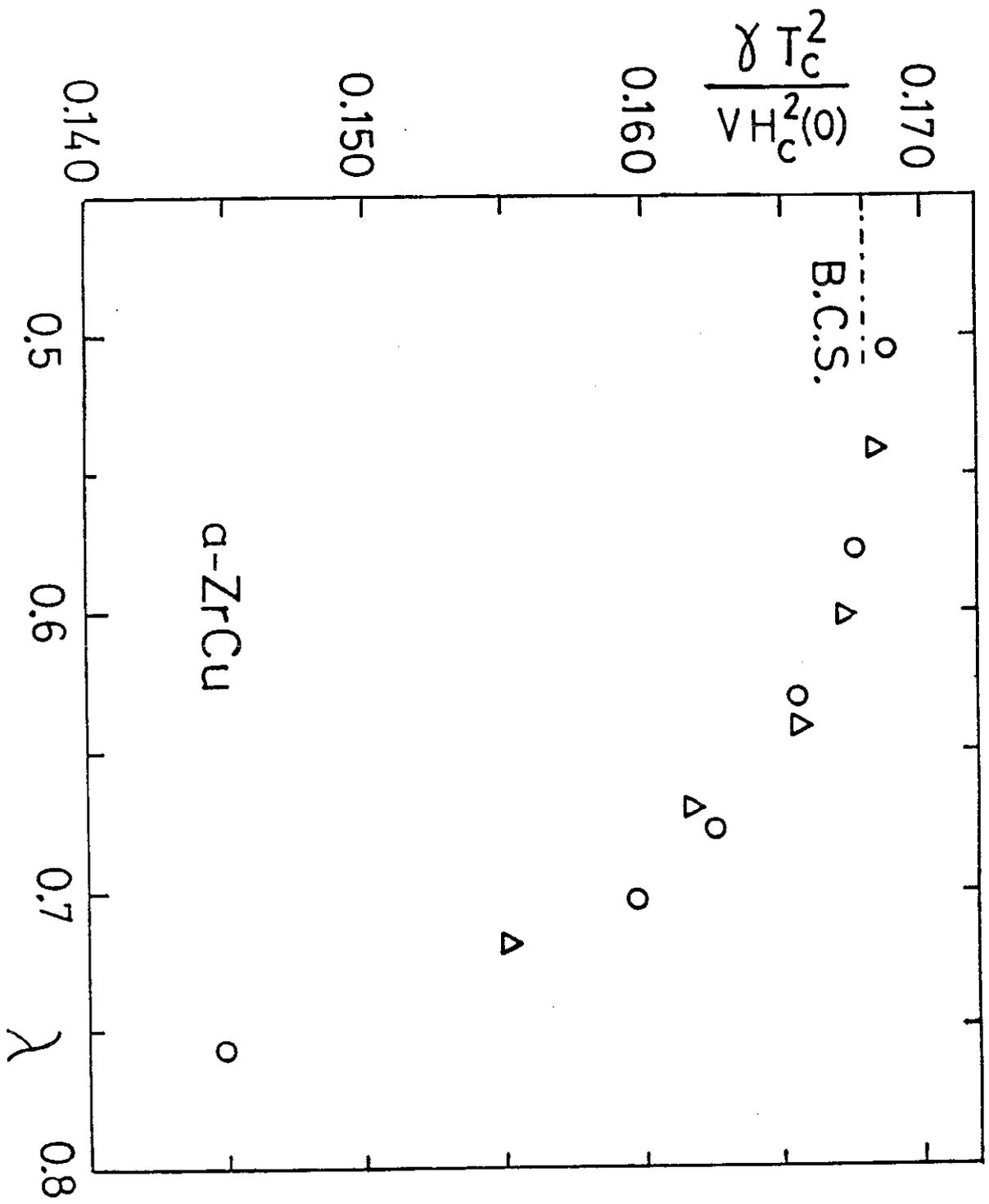


Fig 2

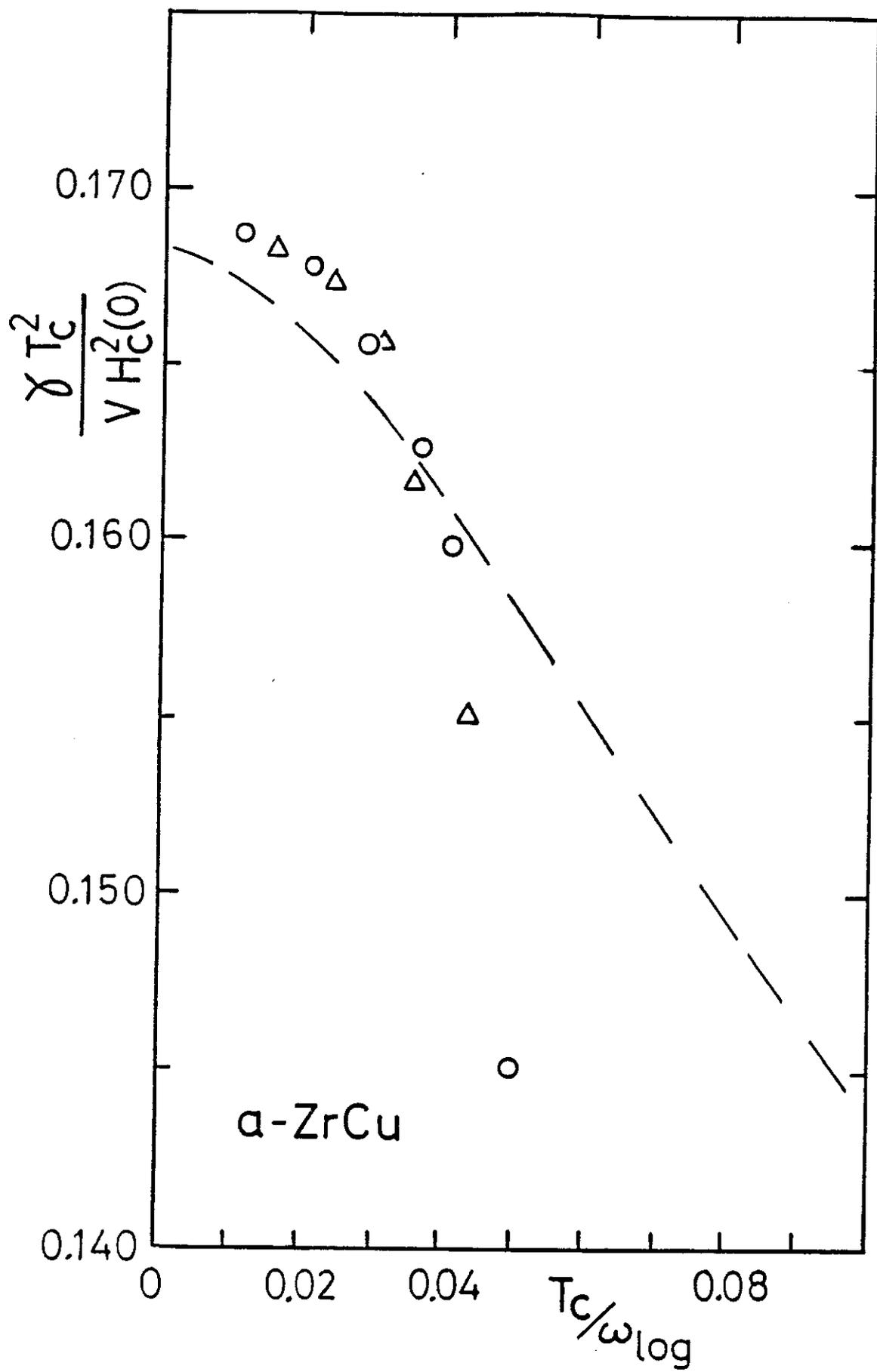


Fig. 3

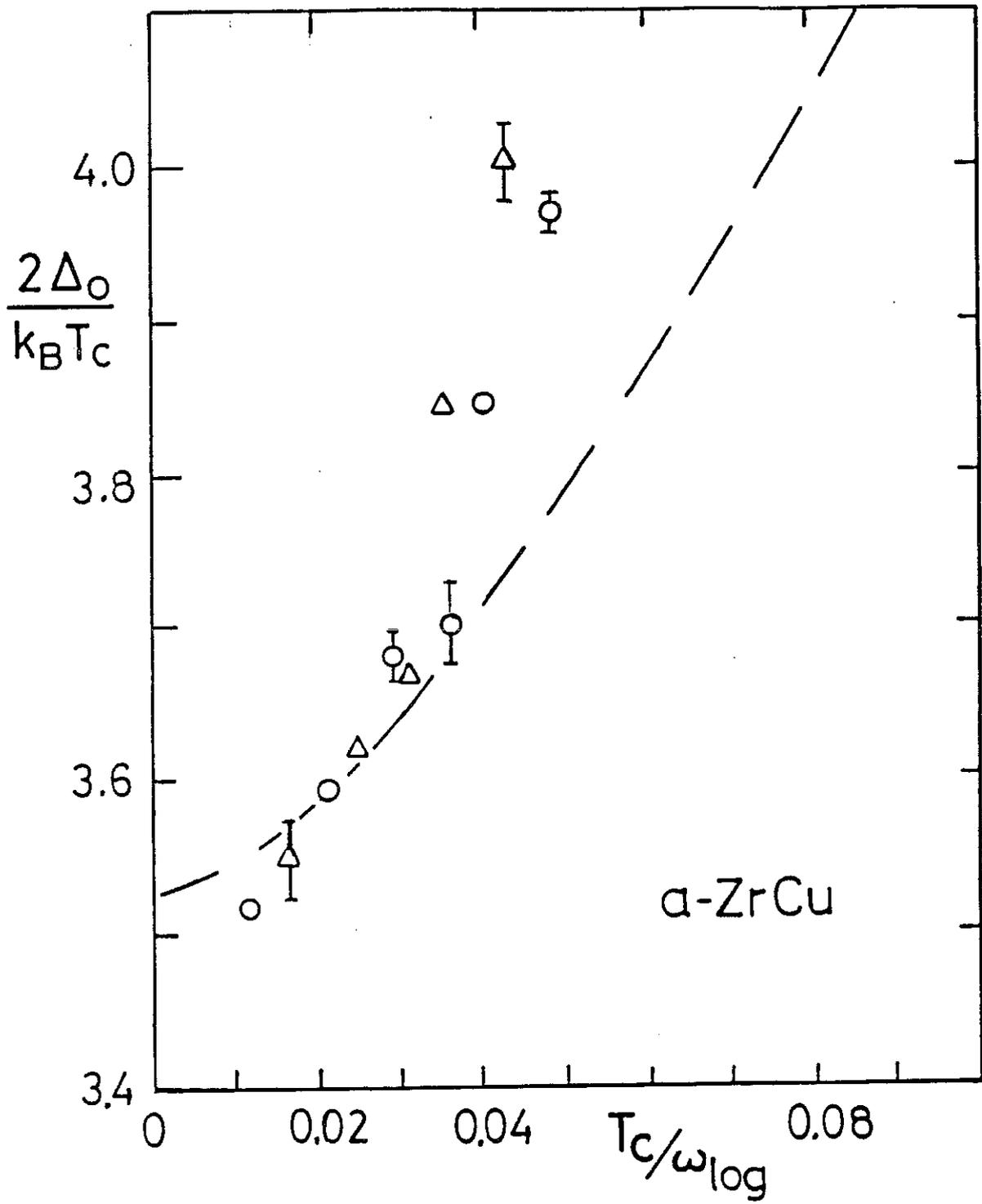


Fig. 4

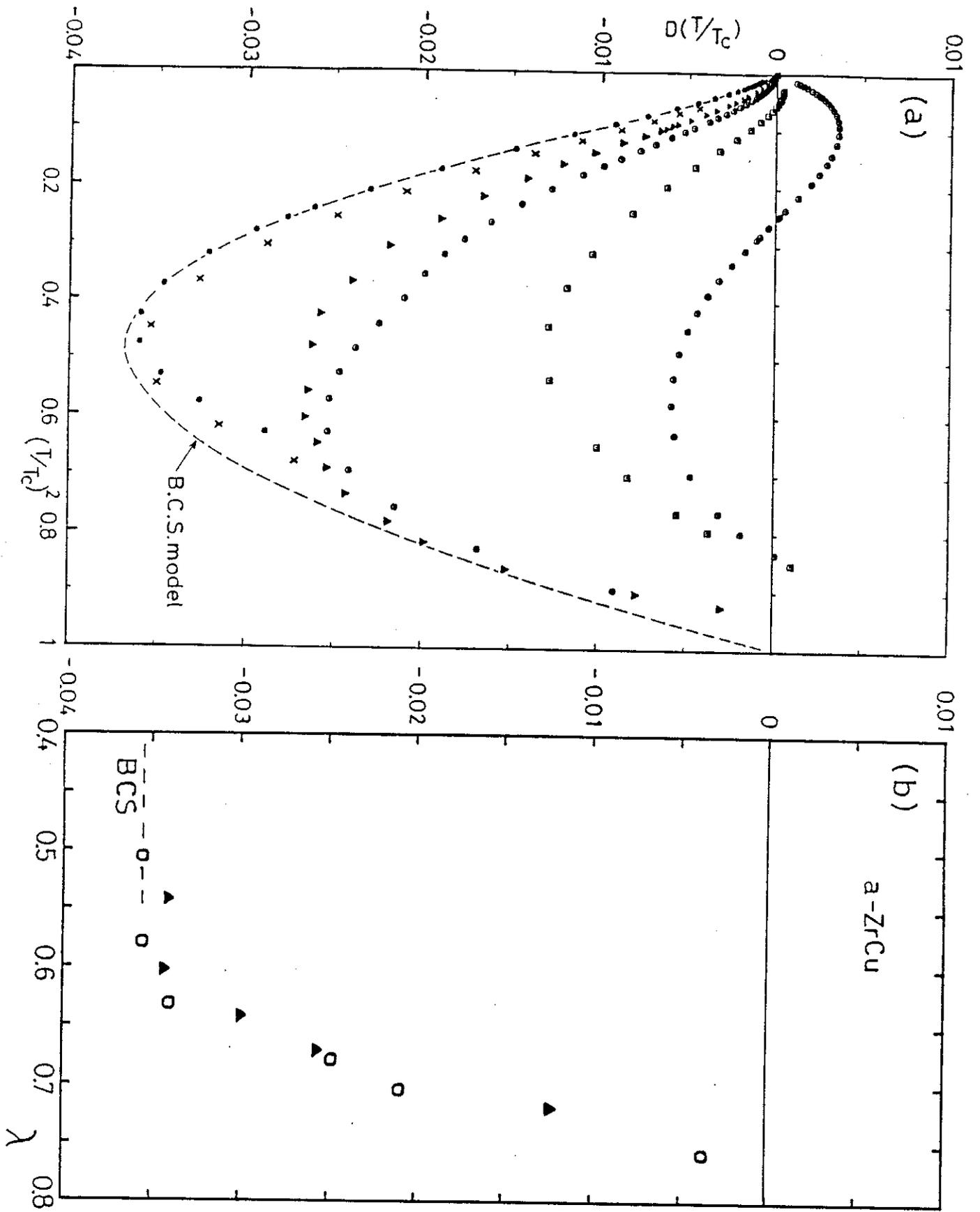


Fig. 5

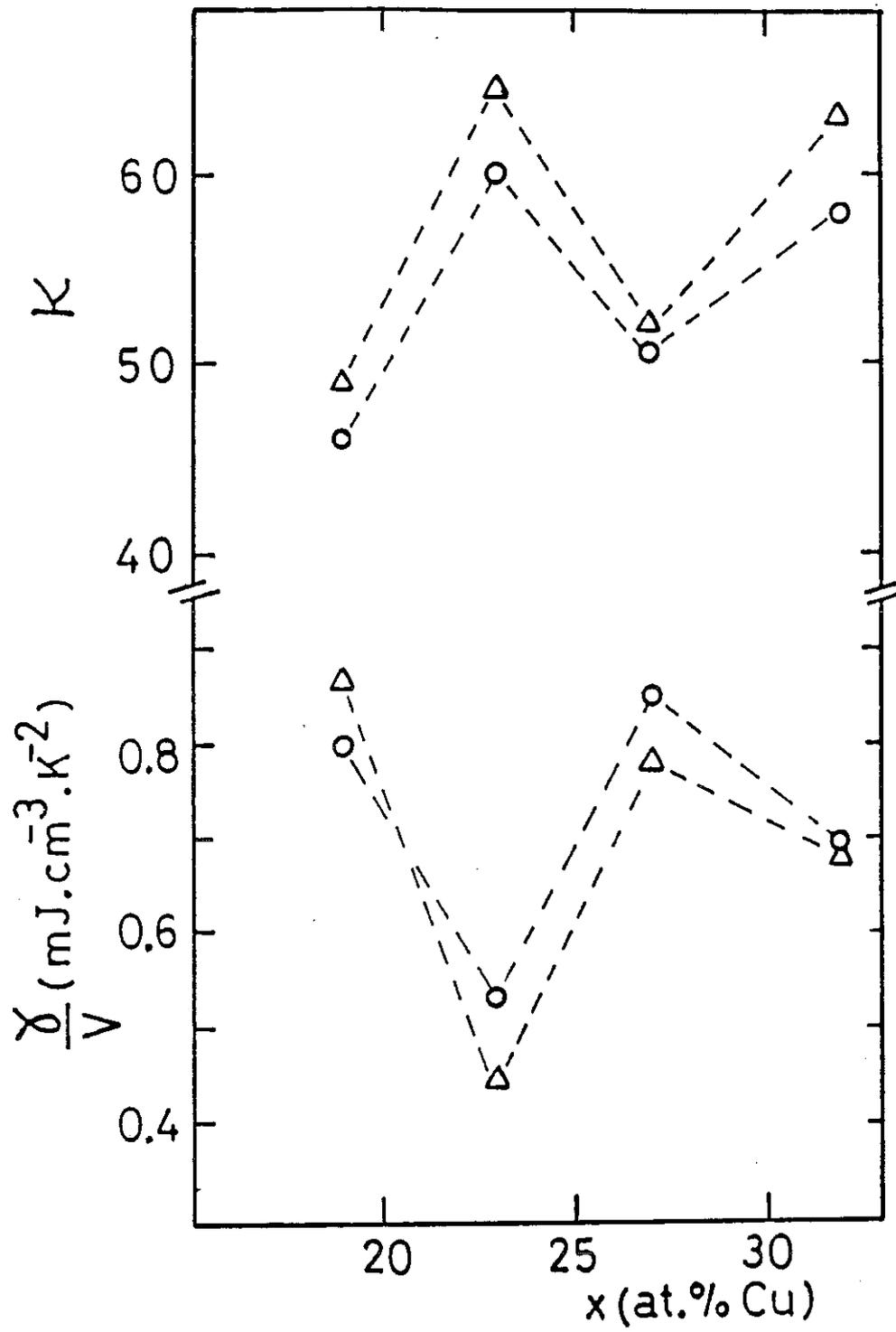


Fig. 6

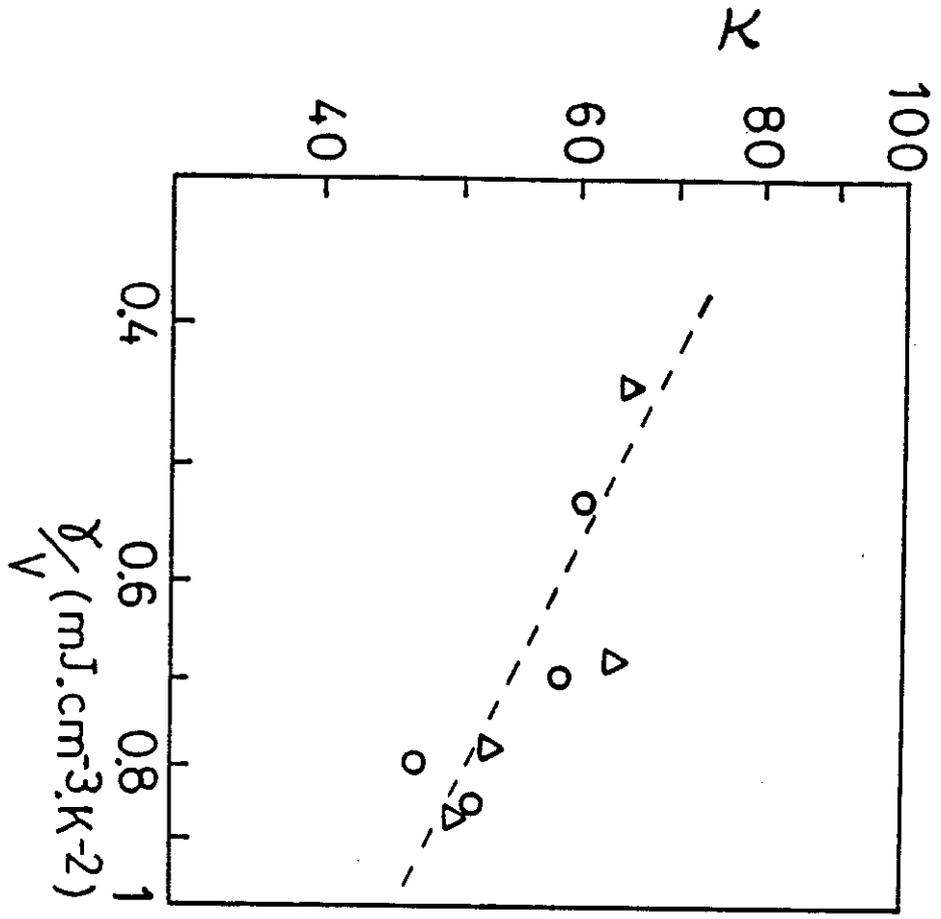


Fig. 7

C - LES EXCITATIONS DE BASSES ENERGIES (S.D.N. pour systèmes à deux niveaux ou TLS)

La chaleur spécifique, qui subsiste à basses températures ($T \leq 500$ mK) après qu'on ait retranché de la chaleur spécifique totale la contribution des phonons (βT^3) et celle des électrons à l'état supraconducteur, représente les excitations de basses énergies.

Les excitations de basses énergies sont une caractéristique à basse température des amorphes isolants et ont été l'objet de diverses études. Leur présence dans les verres métalliques a aussi été évoquée pour analyser un certain nombre d'expériences : chaleur spécifique, conduction thermique, vitesse du son et atténuation ultrasonore [Bellessa et al, 1971 ; Graebner et al, 1977 ; Weiss et al, 1980 ; Doussineau, 1981].

Dans une étude récente, qui concerne les amorphes métalliques à base de Zr, Ravex et al ont mis en évidence leur présence et ont confirmé l'origine de l'anomalie de chaleur spécifique dans des défauts de structure intrinsèques :

- Corrélation entre SDN et Noyaux de Zr à basses températures [Lasjaunias et Ravex, 1983].
- Corrélation entre la variation du signal des SDN au recuit avec le terme quadratique de la conduction thermique [Ravex et al, 1981 ; Lasjaunias et al, 1983].

C'est fort de cela que nous avons analysé la contribution des excitations de basses énergies dans la série $a\text{-Zr}_{1-x}\text{Cu}_x$. Nous avons aussi examiné les effets de relaxations structurales et avons établi une comparaison avec les trempés du liquide. Sur la figure 3-17 est représentée l'analyse, sur un diagramme semi-log., de $C_{es}/\gamma T_c$ en fonction de T_c/T .

Sur cette figure, on voit que pour $T_c/T \geq 10$, les termes de phonons et des électrons supraconducteurs sont inférieurs de 2 à 3 décades par rapport à la contribution des SDN. Le terme prépondérant de la chaleur spécifique dans cette gamme de température est bien celui des SDN. Nous pouvons, par extrapolation, déterminer l'amplitude du signal :

- Pour $10 \leq T_c/T \leq 20$, le signal des SDN peut être interprété sous une forme exponentielle à $e^{-b'(T_c/T)}$ avec b' qui vaut quelques pour cent de la pente de la chaleur

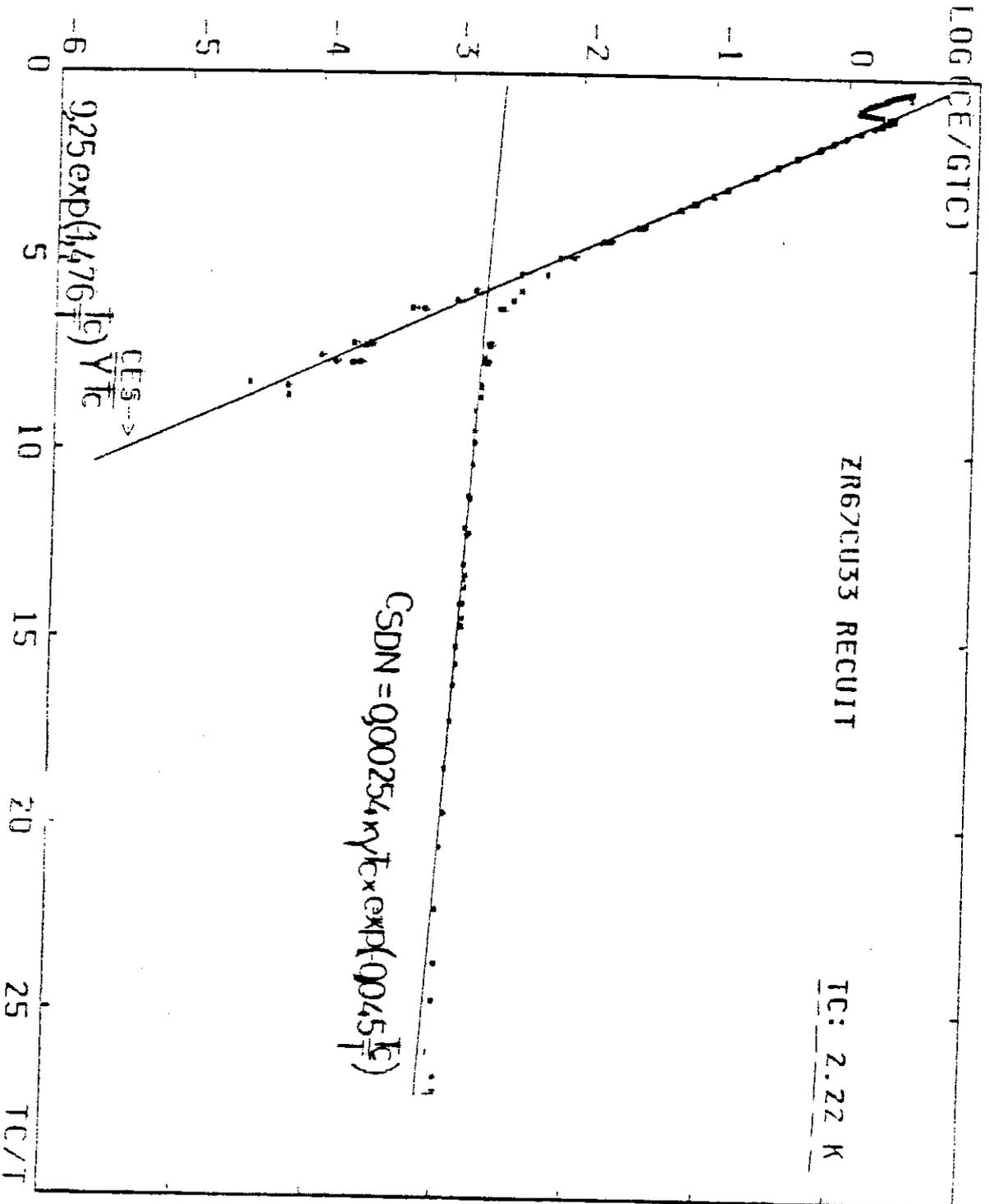


FIG 3-17

spécifique supra ($C_{es} = ae^{-b(T_c/T)}$) : $C_{SDN} = a' \exp(-b'(T_c/T))$. Dans le diagramme habituel $\log C - \log T$ (figure 3-18), cette loi indique une saturation du signal.

- Pour $T_c/T \geq 20$, l'anomalie de la chaleur spécifique se présente sous forme de puissance de T : $C_{SDN} = aT^n$ avec $n < 1$ (pour $T < 150$ mK, figure 3-18).

Sur toute la série, nous avons observé le même comportement de l'anomalie de chaleur spécifique.

La dépendance en T^n ($n \approx 0,5-0,6$) avait déjà été établie de façon plus précise sur la série $Zr_{75}M_{25}$ ($M = Cu, Ag, Pt, Ni$) à relativement fort T_c ($\sim 3-4$ K) [Physica-1981 ; J. Phys. F-1983].

Il apparaît une fois de plus que le signal des SDN ne suit pas une loi linéaire en T tel que le prévoit le modèle "Tunnel". Le modèle initial permettant de comprendre l'origine des SDN a été présenté simultanément en 1972 par Anderson et al et W.A. Philipps, en s'appuyant sur le caractère métastable de l'état amorphe. Puisque le système a été figé dans un état qui n'est pas l'équilibre thermodynamique, il existe un grand nombre d'autres configurations énergétiques équivalentes, dans lesquelles il aurait pu se figer.

Dans ces conditions, il peut y avoir à très basses températures des transitions par effet tunnel entre deux de ces configurations. Le modèle a consisté à représenter cette situation par un problème de mécanique quantique : Particule se mouvant dans un double puits de potentiels asymétriques (Figure 3-19).

Les hypothèses du modèle pour $E/k_B < 10$ K conduisent à une probabilité $P(\Delta, \lambda) = P$ de trouver par unité de volume des double-puits de caractéristiques (Δ, λ) . Cette constance de $P(\Delta, \lambda)$ conduit à une densité constante de SDN de splitting E , $n(E) = n_0$, d'où une chaleur spécifique totale des SDN linéaire en température,

$$C_{SDN} = \frac{\pi^2}{12} k_B^2 n_0 T ;$$

chaque SDN ayant une chaleur spécifique de type Schottky, $k_B [x^2 e^x / (e^x + 1)^2]$ où

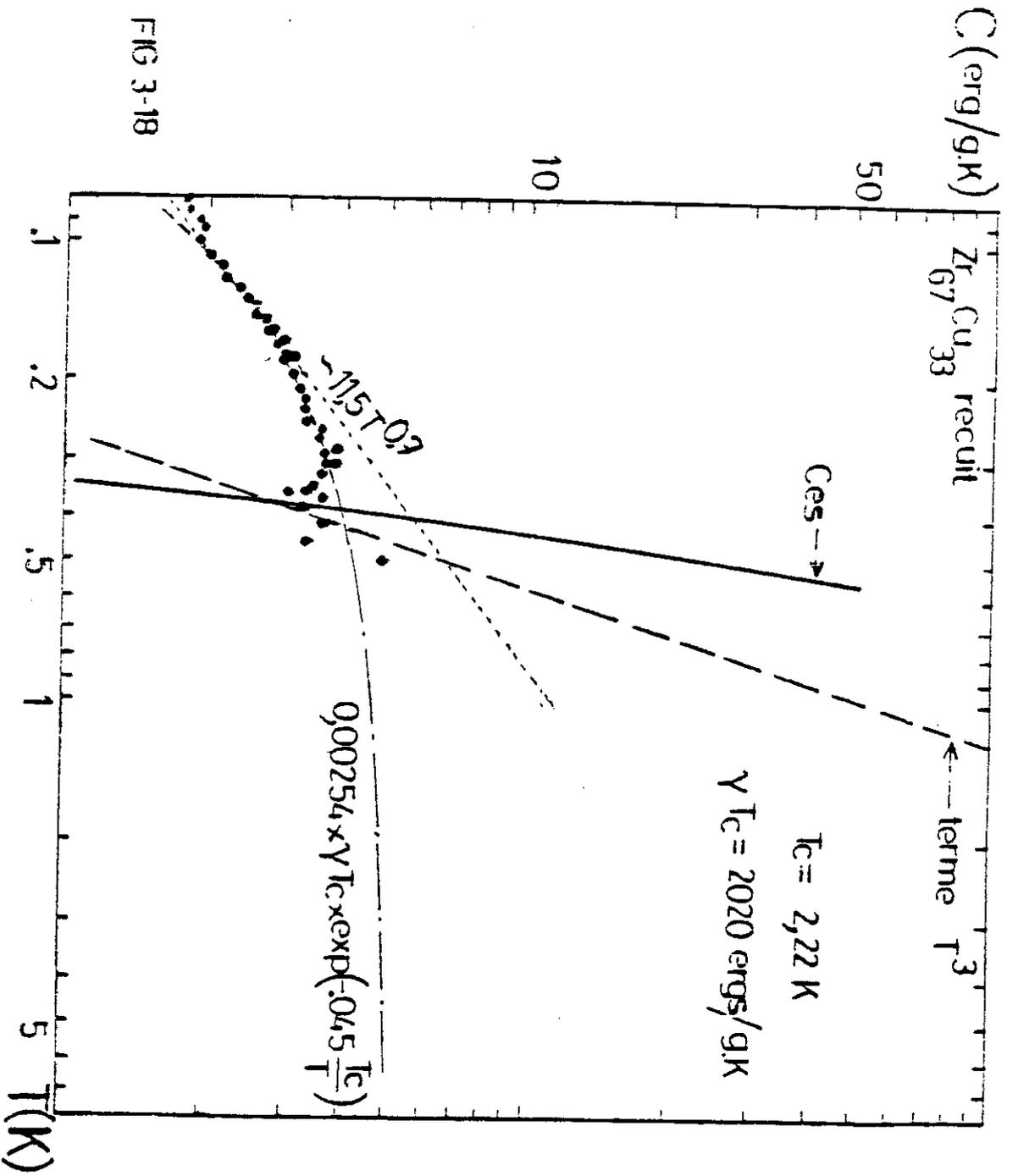


FIG 3-18

Fig. 3-18 : Dans le diagramme normal ($\text{Log}_n C - \text{Log}_n T$), on observe que la chaleur spécifique due aux S.D.N. (déterminée comme à la Fig. 3-17) présente une saturation à l'approche de la zone au C_{es} devient significative.

$$x = \frac{E}{k_B T}, \quad C_{SDN} = \int_0^{E_{max}} n(E) \times C_{Schottky} \times dE$$

De plus, les transitions tunnel impliquant une dépendance en temps, la chaleur spécifique s'exprime finalement en fonction de la température et du temps sous la forme :

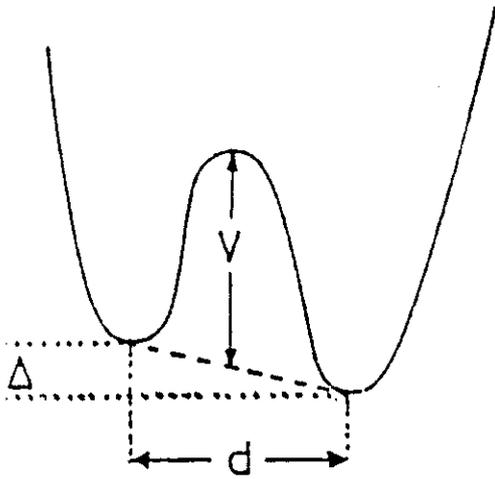
$$C_p = \frac{\pi^2}{12} k_B^2 P T \ln\left(\frac{4t}{\tau^*(T)}\right)$$

où $\tau^*(t)$ est le temps de relaxation minimum des SDN, de l'ordre de 10^{-6} sec à $T = 0,1$ K pour SiO_2 . De telles variations (fonction du temps) ne sont pas observables dans notre gamme de temps de mesure. En effet, elles nécessitent des variations d'échelle de temps de plusieurs décades [Knaak et Meissner, 1983].

Si nous revenons à nos résultats, on peut interpréter l'effet de saturation (Fig. 3-18) de la chaleur spécifique des SDN comme un phénomène résultant de l'interaction entre les quasi-particules et les SDN, à l'approche de la zone où C_{es} commence à devenir significatif ; en effet, dans cette gamme de température, les deux contributions sont du même ordre de grandeur. Cette interprétation est en contradiction avec le modèle "tunnel" qui prévoit que l'interaction SDN-quasiparticules ne doit pas modifier la densité d'état des SDN. Manifestement, dans notre cas, le phénomène de saturation de la chaleur spécifique des SDN traduit la dépendance en énergie de la distribution des systèmes à deux niveaux en présence des quasi-particules.

D'autres mesures ont montré un effet similaire : Dans $Pd_{30}Zr_{70}$ supraconducteur, les mesures de vitesse de son et d'absorption ultrasonore à très basses fréquences (Hunklinger et al, 1986) ont montré que, contrairement à la théorie, la présence des électrons, soit à l'approche de T_c comme dans notre cas, soit par l'application d'un champ magnétique, induit une réduction de la densité d'états des SDN ou de la constante de couplage, γ , phonon-électron.

On peut en conclure que le modèle initial des SDN est actuellement incomplet pour décrire la densité d'état dans le cas des amorphes métalliques. En particulier, on peut se poser le problème du rôle des électrons d des éléments de transition, qui participent



V: hauteur de barrière
 Δ : énergie d'asymétrie
 d: distance entre minima

$$E^2 = \Delta^2 + \Delta_0^2$$

$$\Delta_0 = \hbar \omega_0 \exp(-\lambda)$$

$$\lambda = \frac{d}{\hbar} \sqrt{2mV}$$

FIG: 3-19

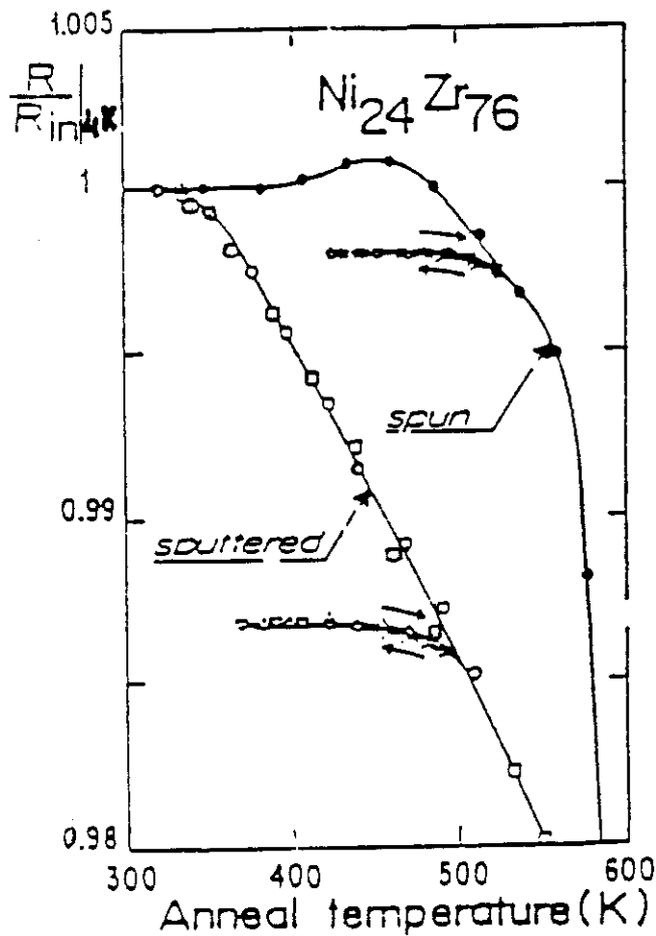


FIGURE 3-20

Resistance variations in $\text{Ni}_{24}\text{Zr}_{76}$ during isochronal heat up, starting from the as-produced melt-spun or sputtered condition, respectively.

aussi à la liaison chimique et donc à la structure, dans la détermination des SDN considérés eux-mêmes comme "défauts" de structure.

Avant de présenter la publication ci-après, qui fait le point sur l'ensemble de la série Zr-Cu en même temps qu'elle analyse l'effet de la relaxation structurale, on peut souligner les points suivants :

- La variation de la chaleur spécifique telle que dans la figure 3-17 pourrait rappeler l'interprétation de la chaleur spécifique électronique dans le cas d'existence de deux gaps, ce qui donne deux régimes exponentiels successifs pour C_{es} : Nb, V, Ta et Pb cristallisés [Sheir et al, 1965 ; Radebaug et Keesom, 1966 ; N.E. Phillips, 1967]. Dans la gamme de températures $T_c/T \geq 10$, on a qualitativement les mêmes courbes de chaleur spécifique. Cependant, les pentes b' sont beaucoup plus faibles dans notre cas (rapport = $b'_{2gaps}/b'_{SDN} \cong 3$) et d'autre part, l'interprétation de l'anomalie résiduelle sur la série ZrCu par les SDN a été prouvée dans le travail antérieur (corrélation avec la conduction thermique par exemple).

On peut même se demander si, dans le cas du Nb, ce n'était pas là une manifestation des SDN car 0,3 % d'hydrogène crée des systèmes à deux niveaux dans $Nb_{95}Ti_5$ [Neumaier et al, 1982].

- La densité d'états des SDN apparaît être liée au caractère plus ou moins désordonné de l'alliage. On observe un grand effet de la relaxation structurale dans les pulvérisés au contraire des trempés du liquide. Ce résultat peut être relié à ceux observés en mesures de résistivité électrique et d'analyse thermique différentielle (ATD) :

* Dans le pulvérisé, on note une forte diminution, irréversible, de la résistivité électrique lors de la première montée en température (Hillairet et al, 1984) : Figure 3-20.

* Les effets de relaxation exothermique irréversible observés en ATD indiquent une forte baisse de l'enthalpie de configuration au cours du 1er recuit dans le pulvérisé.

Le fort signal des SDN et sa décroissance systématique au recuit dans le pulvérisé peut être interprété comme relevant d'une distribution de barrières de potentiel (Figure 3-19) plus importante que dans les trempés du liquide. Cette distribution doit être plus importante, à la fois du côté des petites barrières correspondant aux double-puits-tunnel observables en C_p que des hautes barrières déterminant les processus de relaxation

irréversible à température ambiante et au-dessus (jusqu'à T_G). Ceci est dû à la méthode de préparation par la pulvérisation cathodique, comparée à la trempe du liquide. Dans le premier cas, l'énergie disponible des atomes se déposant sur la cible, donc à la formation de l'alliage, peut être de l'ordre de 10 eV, à comparer à l'énergie thermique moyenne d'un atome du liquide surfondu au passage à T_G , soit $\approx 3 k_B T_G \approx 0,2$ eV. Le traitement thermique pourra donc éliminer une partie des barrières de potentiel de l'alliage pulvérisé qui n'existent pas dans le trempé du liquide. Ceci est clair pour les SDN.

Une interprétation alternative consiste à considérer le volume libre. On attribue généralement les phénomènes irréversibles au cours de la relaxation structurale à la diminution du volume libre, sans pouvoir le relier à un paramètre structural bien défini. De façon générale, on pourrait associer le volume libre supplémentaire dans le pulvérisé à des régions de plus forte énergie libre locale. On peut ainsi considérer que l'échantillon pulvérisé correspondrait à un trempé du liquide formé à des taux de trempe considérablement supérieurs (de plusieurs ordres de grandeur). Cependant, il faudra être prudent dans l'interprétation à partir de la notion du volume libre en attendant confirmation de ces hypothèses. En effet, dans la série étudiée, Balanzat et al (1983) ont constaté une densification au recuit (variation de la longueur $d_l/l = 2 \cdot 10^{-4}$, soit une densification de 10^{-3}), mais le comportement est le même pour les trempés du liquide. Et nous avons déjà souligné l'absence de différence de densité entre nos échantillons et les trempés du liquide.

Certains auteurs (Riess et Maynard, 1980 ; Harris et al, 1983) ont suggéré la possibilité d'une réduction de la température de transition critique T_c par les SDN. Cependant, nous n'avons pas observé un tel effet. En effet, malgré le fort signal des SDN dans nos échantillons, nous avons noté que les températures de transition critique étaient les mêmes dans les deux types d'amorphes.



LOW-ENERGY EXCITATIONS IN AMORPHOUS SPUTTERED $Zr_{1-x}Cu_x$ ALLOYS ;
EFFECT OF STRUCTURAL RELAXATION

J.C. Lasjaunias, F. Zougmore and O. Béthoux

Centre de Recherches sur les Très Basses Températures,
C.N.R.S., BP 166 X, 38042 Grenoble-Cedex, France

Received 11 July 1986 by E.F. BERTAUT

We report on low-temperature specific heat measurements in a series of sputtered $Zr_{1-x}Cu_x$ alloys, for $0.19 \leq x \leq 0.48$. The contribution C_{TLS} of the low-energy excitations (two-level systems) is very dependent on composition, displaying a sharp minimum for $x = 0.23$. For the as-prepared state, its amplitude can largely exceed that of corresponding melt-spun alloys, and is systematically depressed by subsequent annealing below the glass transition temperature T_G . The different results for C_{TLS} in these two kinds of alloys (vapor-quenched and liquid-quenched) cannot be explained on the basis of the T_G values, but are related to the degree of structural disorder.

1. INTRODUCTION

The characteristic low-temperature properties of insulating glasses and sometimes the "glassy-like" properties due to metastable structural states in crystals are explained in terms of a broad distribution of low-energy excitations (two-level systems) with rather similar densities of states $P(E)$ [1]. Moreover, in the case of glasses, $P(E)$ can hardly be modified by external physical treatments [2]. This common behavior has led some authors to postulate a universal value N_T for the concentration of these centers [3]. However, in previous investigations on sputtered amorphous metallic alloys $Zr_{76}Ni_{24}$ and $Zr_{76}Cu_{24}$ [4], we have pointed out that the TLS specific heat contribution, proportional to the density P , was higher than in corresponding liquid-quenched (L.Q.) alloys and was depressed by an annealing below the crystallization temperature, at variance with L.Q. alloys. We report here on new results concerning the effect of the chemical composition on the density P of TLS in the sputtered superconducting $Zr_{1-x}Cu_x$ alloys, for $0.19 \leq x \leq 0.48$, either in as-prepared or annealed states. In the same time, we report on studies of different physical properties depending on the structure.

2. SAMPLES CHARACTERIZATION AND STRUCTURAL INVESTIGATIONS

The amorphous samples of nominal concentration varying between $Zr_{80}Cu_{20}$ and $Zr_{50}Cu_{50}$ were prepared by a D.C. magnetron sputtering technique (deposition temperature of 77 K) in form of foils about 80 μm thick [5]. The analysed Cu contents are less by one or two at.% than the nominal ones (values reported in table I). The samples are characterized and studied by different techniques : density, X-ray diffraction, differential scanning calorimetry (D.S.C.), electrical resistivity. The results obtained are always very close to those reported for L.Q.

alloys ; the small differences essentially concern the effects (if any) linked to the structural relaxation. These data will be extensively presented in separate reports [6,7], at the same time as the discussion of superconducting properties.

Hydrogen is often present at large concentration in sputtered alloys [8]. In all our samples, it is not detected by chemical analysis within the limit of detection, i.e. 10^{-2} weight % or about 1 at.% [9]. We think that this is due to the high deposition rate used here and the large thickness of the foils. This absence is confirmed by the excellent agreement of the superconducting transition temperature T_c with other L.Q. Zr-Cu, as T_c is known to be very sensitive to hydrogen content in Zr based alloys [10].

Sensitive structural investigations were previously performed on $Zr_{81}Cu_{19}$ (nominal $Zr_{80}Cu_{20}$) and $Zr_{77}Cu_{23}$ (nominal $Zr_{76}Cu_{24}$), principally EXAFS [11] and small-angle X-ray scattering (SAXS) [12]. Likely for other sputtered ZrCu alloys [13], SAXS indicates a higher degree of structural disorder than in L.Q. alloys ; annealing induces a better medium-range order. EXAFS confirms the high degree of disorder for the short-range atomic structure, defined on nearest neighbors ; annealing induces a slight clustering tendency for the Zr atoms. Another characteristic difference between the two series of alloys lies in the larger irreversible exothermic effect measured in the sputtered alloys from 150°C to the recrystallization temperature T_X by the DSC technique [14]. An irreversible effect in electrical resistivity, which is absent in L.Q. alloys, was firstly observed in sputtered $Zr_{76}Ni_{24}$ [15] and measured again in these ZrCu alloys. We have studied for $x = 0.23$ the kinetics of this effect which starts from the deposition temperature (~ 90 K) and extends up to T_X [6]. Therefore we ascribe this relaxation to a topological reorganisation on a local scale, since at these low temperatures the atomic mobility is not sufficient to en-

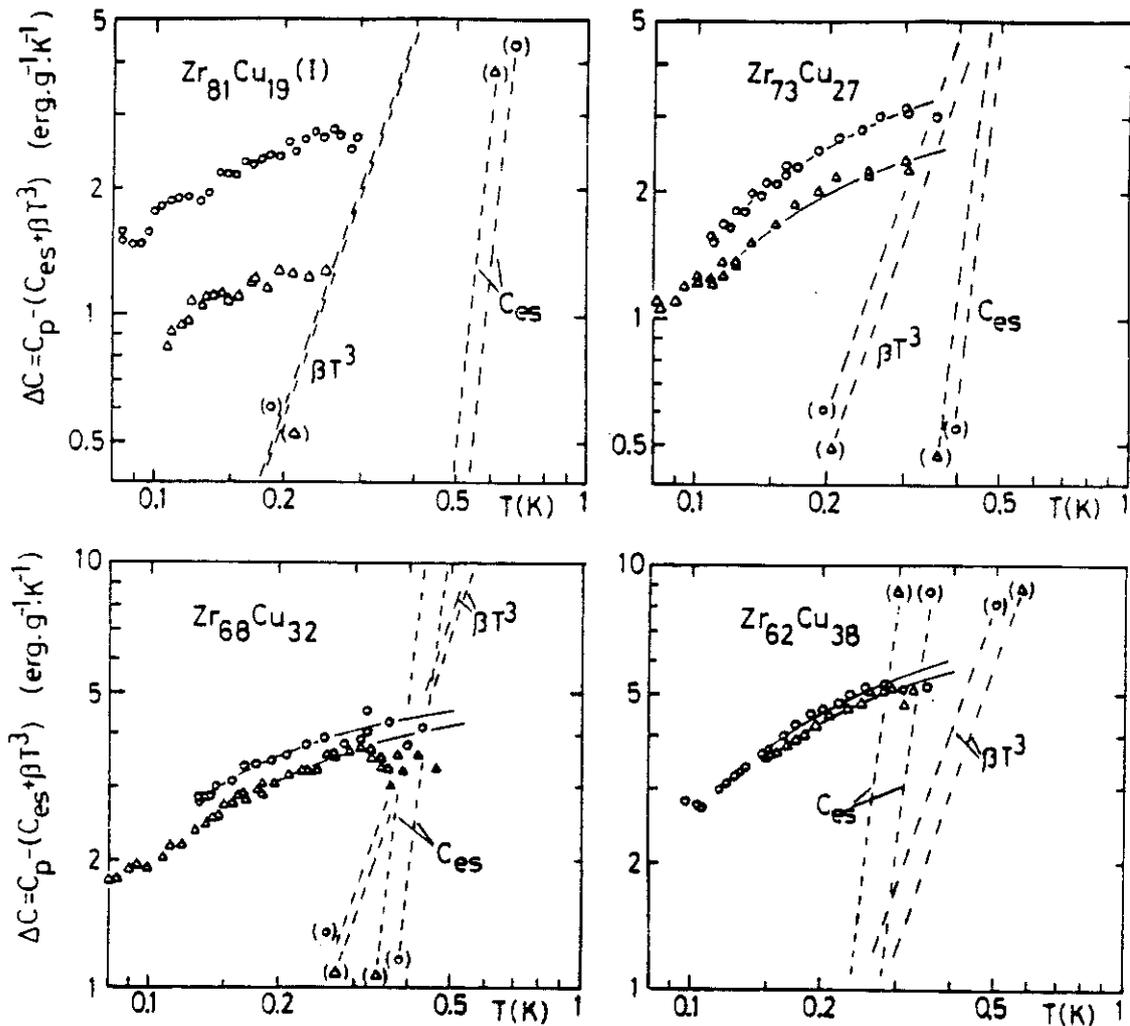


Fig. 3. The residual TLS specific heat of four sputtered Zr-Cu alloys, once subtracted the phonons (βT^3) and quasi-particles (C_{es}) contributions, each in the as-prepared (\circ) and annealed (Δ) states. The solid lines represent the calculated C_{TLS} variation determined by a more precise analysis (see text).

The C_{TLS} amplitudes at 0.15 K, temperature where they do not depend on the C_{es} term, are reported versus alloys composition in Fig. 4, together with the existing data for L.Q. melt-spun alloys [20]. It can be concluded from Fig. 4 that :

- The TLS specific heat of the as-prepared sputtered samples considerably exceeds that of L.Q. ones.
- C_{TLS} exhibits a strong variation upon the alloy composition [21,22] ; a sharp minimum occurs at $x \approx 0.23$. This local minimum also appears for the phononic and electronic contributions above T_C [6]. This feature may be related to the eutectic composition at $x \approx 0.26$ in the phase diagram of the ZrCu system.
- The effect of annealing is to systematically reduce the TLS density of states. At high Zr concentration ($x = 0.19, 0.23$) it approaches the values, almost independent of composition,

of the L.Q. alloys. The amplitude of this variation rapidly decreases when x increases (Fig. 5) ; the same behavior upon annealing occurs for the electrical resistance (Fig. 5). Hence, the degree of structural relaxation can be estimated from the variation of both properties.

4. DISCUSSION

In the framework of the free-volume theory, Cohen and Grest [3] have postulated a universal value N_T for the concentration of TLS in amorphous materials. This assumption leads to the inverse relationship between P and T_G : $P \propto (N_T/T_G)$. Clearly the Zr-Cu system does not obey it. First, for the sputtered alloys which exhibit a glass transition (for $x = 0.32, 0.38, 0.48$), no monotonous relation exists between C_{TLS} , hence P , and T_G . Second, between the two

sure a variation of the chemical short range order.

We report in Figs. 1 and 2 the results of routine DSC measurements. Fig. 1 shows a thermogram recorded at a heating rate of $20 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ for $Zr_{68}Cu_{32}$ in the as-prepared state: a broad endothermic signal starts around 330°C , which is characteristic of a glass transition, immediately followed by a sharp unique crystallization peak. No other features occur up to 480°C .

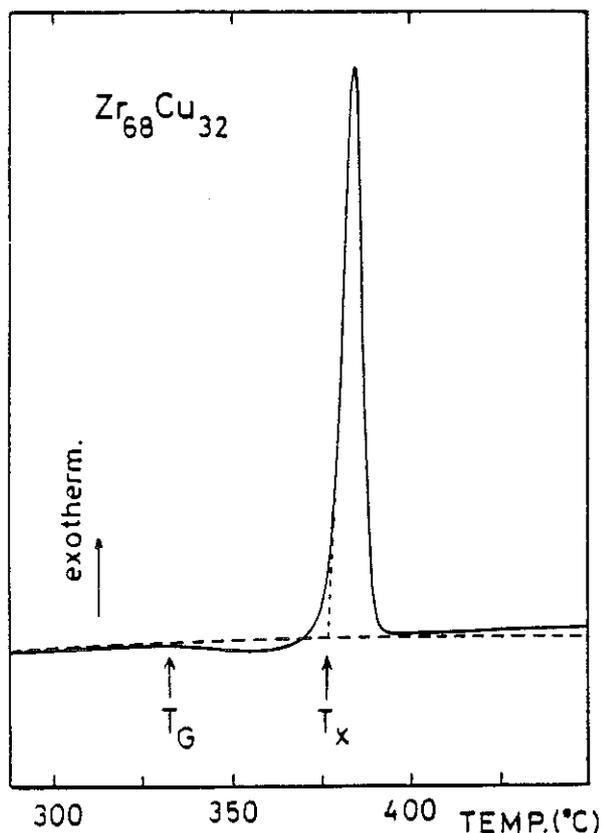


Fig. 1. D.S.C. thermogram at a heating rate $\tau = 20 \text{ K/min}$. The dashed line is the base-line corresponding to the recrystallized sample.

This thermogram has the same shape for alloys with $x \geq 0.28$. So far, very scarce examples of a T_G have been reported for sputtered alloys [16]. Values of T_G and crystallization temperatures T_X , defined similarly as by Calvayrac et al. [17], are reported in Fig. 2: they are in very good agreement with a series of melt-spun alloys ($x \geq 0.33$) measured at a similar low heating rate [17]. For $x < 0.28$, a T_G is no longer apparent in our alloys: it is probably hidden by the occurrence of the first crystallization stage, the formation of the α -Zr phase, at a temperature T_X (symbol \blacktriangle) rapidly decreasing at small x . The second crystallization stage, at around 345°C (symbol \bullet) is the formation of the Zr_2Cu phase.

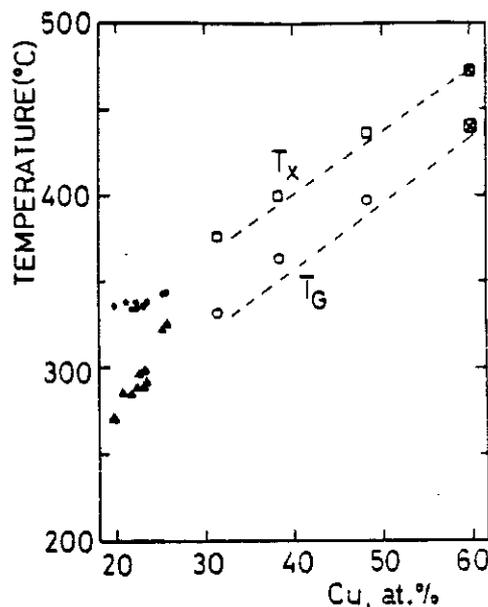


Fig. 2. Crystallization (T_X) and glass-transition (T_G) temperatures versus the Cu concentration for our sputtered samples. Below $x = 0.3$, \bullet and \blacktriangle represent the two crystallization stages (see text). \blacksquare : sputtered $Zr_{40}Cu_{60}$ from Ref. 16 ($\tau = 20 \text{ K/min}$). Dashed lines: melt-spun alloys from Ref. 17 ($\tau = 10 \text{ K/min}$).

3. SPECIFIC HEAT RESULTS AND ANALYSIS

The low-temperature specific heat has been measured for each sample firstly in its "as-prepared" state after removing off the sample from the deposition apparatus at room temperature, and then after an isothermal annealing of one hour, generally at 200°C , under an argon atmosphere. The data are obtained on about 1 g of material by a transient heat-pulse technique already described [5]. The accuracy has been improved by an automatic analysis of the exponential transients [7]. We used our usual procedure [5] in order to precisely determine the contribution of TLS excitations, that is subtracting from total C_p both phononic ($3T^3$) and superconducting electronic ($C_{es} = Ae^{-B(T_c/T)}$) contributions, their coefficient being determined at higher temperatures where the TLS contribution becomes negligible. Values of θ and T_G are reported in table I [18]. The C_{TLS} variations determined in this way are reported for four compositions in Fig. 3. Other data are available in Refs [4,5,7]. We see that the C_{es} and $3T^3$ terms become rapidly negligible for $T \lesssim 0.2 \text{ K}$; in this temperature range C_{TLS} follows a power T^α law, with $\alpha < 1$ [19]. For $T > 0.2 \text{ K}$ a downwards deviation occurs in the T -range where the C_{es} term becomes important. A more precise analysis of the experimental data, which will be published elsewhere, suggests that this does not matter with a problem of accuracy in determining C_{es} , but is more probably due to an interaction effect between TLS and quasi-particles.

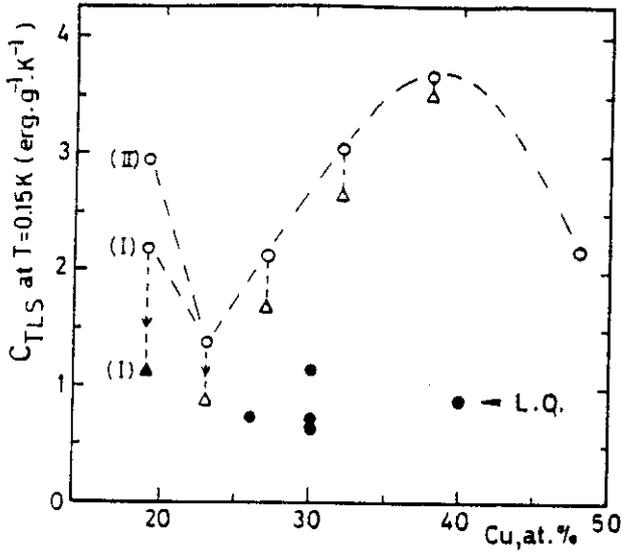


Fig. 4. Amplitude of the TLS specific heat at $T = 0.15$ K versus composition for the sputtered alloys, either in as-prepared (o) or annealed (Δ) states. For $Zr_{81}Cu_{19}$ (I), the highly relaxed state (Δ) corresponds to two periods of ageing at 300 K (a total of 27 months), plus 1 h annealing at 200°C. Also reported are the L.Q. alloys from Ref. 20 (\bullet).

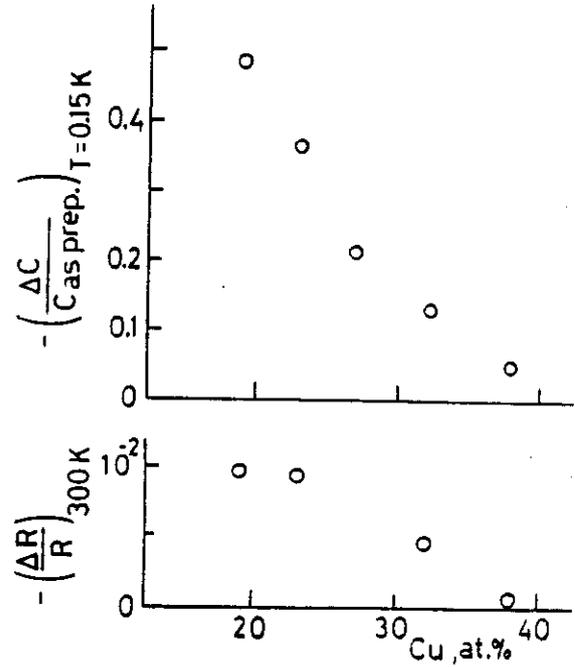


Fig. 5. Relative variations of the TLS specific heat at $T = 0.15$ K and of the room-temperature electrical resistance, upon annealing at 200°C.

series of samples either sputtered or L.Q., P can differ by a factor of four despite the close values of T_G .

Nevertheless our results can be discussed within the thermodynamic free-volume model, since the free-volume is a convenient parameter

to represent the degree of structural disorder, although its relation to the microscopic nature of TLS is rather imprecise. Recent thermal conductivity measurements in L.Q. Pd-Cu-Si alloys [23] have pointed out that the TLS-density parameter $P\gamma^2$ (P being the fraction of

Table 1. Characterization of the $Zr_{1-x}Cu_x$ samples investigated.

Nominal composition	Analysed composition	Molar weight (g)	Heat treatment	Density ($g.cm^{-3}$)	T_c (K)	$(erg.g^{-1}.K^{-4})$
$Zr_{80}Cu_{20}$ (I)	$Zr_{81}Cu_{19}$	85.96	as prepared ¹ highly relaxed	6.745 -	3.62 3.515	73.5 71
$Zr_{80}Cu_{20}$ (II)	$Zr_{81}Cu_{19}$	85.96	as prepared	6.745	3.78	86
$Zr_{76}Cu_{24}$	$Zr_{77}Cu_{23}$	84.85	as prepared ² 1h at 200°C ²	6.805 6.822	3.45 3.30	63 46.5
$Zr_{72}Cu_{28}$	$Zr_{73}Cu_{27}$	83.75	as prepared 1h at 200°C	6.89 -	2.945 2.72	74 55.5
$Zr_{67}Cu_{33}$	$Zr_{68}Cu_{32}$	82.36	as prepared(b) 1h at 200°C	6.97 -	2.50 2.22	62.5 55
$Zr_{60}Cu_{40}$	$Zr_{62}Cu_{38}$	80.70	as prepared 1h at 200°C	7.09 -	1.82 1.55	63.5 46
$Zr_{50}Cu_{50}$	$Zr_{52}Cu_{48}$	77.93	as prepared	7.31	1.15	44.5

1 : Reference 4
2 : Reference 5

TLS the most strongly coupled to phonons) significantly increases with the frozen-in free volume v_f through the quenching-rate. Accordingly, our sputtered alloys which present a higher degree of disorder as proven by numerous structural investigations, contain a larger amount of v_f than the corresponding L.Q. alloys and consequently a higher density of TLS.

Why a larger value of v_f in the sputtered alloys? We suggest that this difference depends on the maximum energy available to create v_f . In L.Q. alloys this energy is the thermal energy of the supercooled liquid state near T_G , distributed around $3k_B T_G$ per atom, i.e. ~ 0.2 eV per atom. This high-temperature energy does not depend on the chemical composition. Consequently, P may not change with x , as observed in the Zr-Cu alloys. This argument could suggest the "universality" of the TLS density, but *only* for the L.Q. materials. On the contrary, the energy available to create v_f in the sputtered-deposited alloys is the kinetic energy of the incident sputtered atoms, which is at least 50 times greater than the thermal energy (~ 10 - 20 eV from [24]). Only a part of this energy is stored in the sample at the deposition temperature as dis-

tortions of local atomic potentials. The amount of the stored energy will be related to the local symmetries, which in turn depend on the chemical composition. Then the dip in the $P(x)$ curve (Fig. 4) around the Zr-rich eutectic composition may be due to a better mean local atomic symmetry.

On subsequent heating, the release of this stored energy results in the structural relaxation attested by the irreversible decrease of the resistivity and the D.S.C. effects. Hence, the 200°C -1 hour annealing ensures a decrease of P in the same way as for the electrical resistance (Fig. 5). We verify that the degree of structural relaxation obtained here at a same annealing temperature T_a , decreases as x increases; this is obviously related to the decrease of the ratio (T_a/T_G) (or (T_a/T_X)). On the other hand, the electrical resistivity of the L.Q. alloys does not relax at the same annealing temperature [15], nor P [20]. Consequently we conclude that the density P of the two-level tunneling states is directly related to the structural relaxation state of an amorphous structure.

REFERENCES

1. For a review, see Amorphous Solids, edited by W.A. Phillips (Springer, Berlin, 1981).
2. J.C. Lasjaunias, G. Penn, A. Ravex and M. Vandorpe, J. Phys. (Paris), 41, L-131, (1980).
3. M.H. Cohen and G.S. Grest, Phys. Rev. Lett. 45, 1271 (1980); Solid State Commun. 39, 143 (1981).
4. J.C. Lasjaunias, A. Ravex, O. Laborde and O. Béthoux, Physica 126 B, 126 (1984).
5. A. Ravex, J.C. Lasjaunias and O. Béthoux, J. Phys. F: Met. Phys. 14, 329 (1984).
6. O. Béthoux, J.C. Lasjaunias, O. Laborde and F. Zougmore, to be published.
7. F. Zougmore, Thesis, University of Grenoble, 1986.
8. M. Fallavier, J.P. Thomas, J.M. Frigerio and J. Rivory, Solid State Commun. 57, 59 (1986)
9. From the Service de Microanalyse du C.N.R.S. Gif sur Yvette, 91- France.
10. U. Mizutani, S. Ohta and T. Matsuda, J. of the Phys. Soc. of Japan, 54, 3406 (1985).
11. A. Sadoc and J.C. Lasjaunias, J. Phys. F: Met. Phys. 15, 1021 (1985).
12. Ph. Coudeau, J.C. Lasjaunias, A. Naudon, A. Ravex and O. Béthoux. Proc. 5th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals (R.Q.M.5) eds S. Steeb and H. Warlimont (North Holland 1985), p. 663.
13. A. Naudon and A.M. Flank, Proc. of R.Q.M.-4 Conf., eds Masumoto and Suzuki (Japan Inst. of Metals, 1982) p. 425.
14. M. Harmelin, A. Naudon, J.M. Frigerio and J. Rivory, Proc. of R.Q.M.-5 Conf., p. 659, and M. Harmelin, private communication.
15. J. Hillairet, E. Balanzat, N.E. Derradji and A. Chamberod, J. of Non-Cryst. Solids, 61-62, 781 (1984).
16. R.G. Walmsley, A.F. Marshall, D. Bouchet and D.A. Stevenson, J. of Non-Cryst. Solids 54, 277 (1983).
17. Y. Calvayrac, J.P. Chevalier, M. Harmelin, A. Quivy and J. Bigot, Phil. Mag. B 48, 328 (1983).
18. The normal state parameters (β , electronic term γ) will be discussed separately. We note that the $C_{TLS}(T)$ variations correspond to weak or intermediate-coupling superconductors, and that T_c decreases by 0.2 to 0.3 K on annealing, similarly as in L.Q. alloys.
19. A. Ravex, J.C. Lasjaunias and O. Béthoux, Physica 107 B, 395 (1981).
20. S. Grondey, H.v. Löhneysen, H.J. Schink and K. Samwer, Z. Phys. B 51, 287 (1983).
21. Within the approximation of a linear T-variation: $C_{TLS} \approx \frac{\pi^2}{6} P k_B^2 T$, corresponding to a constant density of states, P varies between $1.3 \times 10^{33} \text{ erg}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$ (annealed $Zr_{77}Cu_{23}$) and $5.4 \times 10^{33} \text{ erg}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$ ($Zr_{62}Cu_{38}$).
22. The two values of C_{TLS} for $x = 0.19$ were measured on two different "as-prepared" samples (I and II). This is probably due to an increasing instability of the structure at high Zr content, confirmed by a higher sensitivity of C_p to room temperature ageing.
23. D.M. Herlach, H.W. Gronert and E.F. Wasserman, Europhys. Lett. 1, 23 (1986).
24. R.V. Stuart, G.K. Wehner, and G.S. Anderson, J. of Appl. Phys., 40, 803 (1969).

REFERENCES Chapitre III

- Altounian Z., Ström-Olsen J.O., Phys. Rev. B **27** (1983) 4149.
- Amamou A., Kuentzler R., Dossmann Y., Forey P., Glimois J.L., Feron J.L., J. Phys. F : Met. Phys. **12** (1982) 2509.
- Anderson P.W., Halperin B.I., Varma C.M., Phil. Mag. **25** (1972) 1.
- Balanzant E., Derradji N.E., Hillairet J., J. Physique C9 **44** (1983) 85.
- Bardeen J., Pines D., Phys. Rev. **99** (1955) 1140.
- Bardeen J., Cooper L.N., Schrieffer J.R., Phys. Rev. **108** (1957) 1175.
- Belitz D., Phys. Rev. **35** (1987) 1651.
- Bieri J.B., Fert A., Creuzet G., Ousset J.C., Solid State Commun. **49** (1984) 849.
- Bieri J.B., Fert A., Creuzet G., Schuhl A., J. Phys. F : Met. Phys. **16** (1986) 2099.
- Civale L., de La Cruz F., Luzuriaga J., Solid State Commun. **48** (1983) 389.
- Cyrot-Lackmann F., Phys. Rev. B **22** (1980) 2744.
- Doussineau P., J. Physique-Lett. **42** (1981) L83.
- Dynes R.C., Carno J.P., Phys. Rev. Lett. **46** (1981) 137.
- Eifert H.J., Elschmer B., Buschow K.H.J., Phys. Rev. B **29** (1984) 2905.
- Gallager B.L., J. Phys. F : Met. Phys. **11** (1981) 1207.
- Garoche P., Calvayrac Y., Veyssie J.J., J. Physique **41** (1981) C8-766.
- Garoche P., Bigot J., Phys. Rev. B **28** (1983) 6286.
- Graebner J.E., Golding B., Schutze R.J., Hsu F.S.L., Chen H.S., Phys. Rev. Lett. **39** (1977) 1480.
- Grondey S., Löhneysen H.v., Schink H.J., Samwer K., Z. Phys. B **51** (1983) 287.
- Harmelin M., Naudon A., Frigerio J.M., Rivory J., Conf. Int. "Rapidly Quenched Metals-V" (Würzburg 1984) Vol. 1, p. 659.
- Harris R., Lewis L.J., Zuckermann M.J., J. Phys. F : Met. Phys. **13** (1983) 2323.
- Hillairet J., Balanzat E., Derradji N.E., Chamberod A., J. Non-Cryst. Sol. **61-62** (1984) 781.
- Hopkins S.T., Johnson W.L., Solid State Commun. **43** (1982) 537.
- Howson M.A., Greig D., J. Phys. F : Met. Phys. **16** (1986) 989.
- Johnson D.L., Finnemore D.K., Phys. Rev. **158** (1967) 376.
- Junot A., Jorda J.L., Müller J., J. Low Temp. Phys. **62** (1986) 301.
- Koch C.C., Kroeger D.M., Lin J.S., Scarborough J.O., Johnson W.L., Anderson A.C., Phys. Rev. B **27** (1983) 1586.
- Knaak W., Meissner M., "Phonon Conference" - Stuttgart 1983, Springer series : 51 p. 416.

- Lasjaunias J.C., Ravex A., J. Phys. F. : Met. Phys. **13** (1983) L101.
- Lasjaunias J.C., Ravex A., Béthoux O., "*Phonon Scattering in Condensed Matter*" - Stuttgart, 1983) Springer Series n° 51 (1984) p. 410.
- Mariot J.M., Hague C.F., Oelhafen P., Güntherodt H.J., J. Phys. F. : Met. Phys. **16** (1986) 1197.
- McMillan W.L., Phys. Rev. **167** (1968) 331.
- Meservey R., Schwartz B.B., in *Superconductivity* (ed. by R.D. Parks, 1969) Volume 1, p. 117.
- Voin Minnigerode G., Rothenberg J., Z. Phys. **213** (1968) 397.
- Morel P., J. Phys. Chem. Solids **10** (1959) 277.
- Morin F.J., Maita J.P., Phys. Rev. **129** (1963) 1115.
- Neumaier K., Wipf H., Cannelli C., Cantelli R., Phys. Rev. Lett. **49** (1982) 1423.
- Neckel H., Esquinazi P., Weiss G., Hunklinger S., Solid State Commun. **57** (1986) 151.
- Phillips N.E., Private communication, 1967.
- Phillips W.A., J. Low Temp. Phys. **7** (1972) 351.
- Radebaugh R., Keesom P.H., Phys. Rev. **149** (1966) 209.
- Ravex A., Lasjaunias J.C., Béthoux O., Solid State Comm. **40** (1981) 853.
- Ravex A., Lasjaunias J.C., Béthoux O., Physica **107B** (1981) 395.
- Ravex A., Thèse d'Etat, Grenoble 1986.
- Riess J., Maynard R., Phys. Lett. **79A** (1980) 334.
- Samwer K., Löhneysen H.v., Phys. Rev. B **26** (1982) 107.
- Schulte A., Solid State Commun. **60** (1986) 99.
- Shen L.Y.L., Senozan N.M., Phillips N.E., Phys. Rev. Lett. **14** (1965) 1025.
- Tebbe J., Samwer K., Z. Phys. B Condensed Matter **63** (1986) 163.
- Varma C.M., Dynes R.C., *Superconductivity in d- and f- band metals*, edited by D.H. Douglass (Plenum, New York, 1976), p. 507.
- Wilkinson M.K., Shull C.G., Roberts L.D., Bernstein S., Phys. Rev. **97** (1955) 889.

CHAPITRE IV

RESUME - CONCLUSION

I - Automatisation de l'expérience

1°) a- Des pas qualitatifs importants ont été réalisés dans l'acquisition des données expérimentales et de leur traitement. En particulier, le traitement automatique a libéré l'expérimentateur de certaines contraintes de dépouillement.

b- Un gain en temps et en précision a été acquis. Un nombre impressionnant d'expériences a été réalisé sur divers systèmes physiques en un temps relativement court.

2°) Néanmoins, l'automatisation n'est pas complète : un certain nombre d'opérations élémentaires restent encore à la charge de l'expérimentateur :

a- Variation manuelle de la résistance du thermomètre de régulation et celle de l'échantillon (commande manuelle). Cette contrainte peut être dépassée si on se sert de multiplieurs programmables.

b- Variation de l'intensité i du chauffage du système thermique. De plus, les ponts quatre fils, Barras P10, ne sont pas encore commandables à partir du calculateur.

Ces deux dernières difficultés sont celles qui seront le plus difficilement surmontables compte tenu du fait que la mesure de chaleur spécifique par la méthode transitoire exige un appareillage de qualité très fiable et injectant le moins de bruits possibles, à la fois sur le thermomètre et dans le circuit de chauffe.

II - La série $Zr_{1-x}Cu_x$ ($0,19 \leq x \leq 0,48$) obtenue par pulvérisation cathodique est une série d'alliages métalliques amorphes d'état structural très désordonné.

1°) a- L'ensemble des échantillons obtenus présentent une structure homogène, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de séparation de phase. Cela a été démontré par les mesures de caractérisation (A.T.D., R.X., EXAFS) et par l'existence d'une seule température de transition critique pour chaque échantillon mesuré.

Les mesures de densité ont montré que les échantillons ne présentaient pas de structure lacunaire plus importante que celle des trempés du liquide.

b- Les mesures de R.X., d'A.T.D. (Analyse Thermique Différentielle) d'EXAFS et de résistivité électrique ont montré que l'état amorphe, obtenu par

pulvérisation cathodique, a un état structural très désordonné, d'où sa sensibilité au traitement thermique :

- * Forte baisse de l'enthalpie de configuration (A.T.D.)
- * Baisse notable (1 à 1,5 %) irréversible de la résistivité électrique
- * Modification de la structure à courte distance, en particulier la réorganisation des paires Zr-Zr
- * Tendance à la densification [mais dans les limites de la détection expérimentale]

c- La série $Zr_{1-x}Cu_x$ obtenue par pulvérisation est plus désordonnée que celle obtenue par trempe du liquide et ce à courte et à moyenne distance.

2°) Les mesures thermodynamiques à très basses températures font ressortir :

a- La grande sensibilité de $N_\gamma(E_F)$, θ_D et des S.D.N. au traitement thermique. Cependant on remarquera que la diffusivité électronique est pratiquement insensible à la méthode de préparation de l'état amorphe, la pente $dH_{c2}/dT|_{T_c}$ étant quasiment la même quel que soit l'état structural de l'amorphe : pulvérisé ou trempé, brut de préparation ou recuit.

b- Du fait de l'état très désordonné, la densité d'état électronique est très instable. Elle peut même varier de 10 % sans aucun changement ni sur θ_D , ni sur T_c .

c- Les θ_D sont systématiquement inférieures à celles des trempés du liquide, indiquant par là un état amorphe moins "rigide" et de ce fait un affaiblissement du module de cisaillement. La relaxation structurale provoque systématiquement une augmentation de θ_D . A très fortes concentrations de Zr ($x\%$ at Zr ≥ 73), on a mis en évidence une augmentation de θ_D d'environ 15 %.

III - La série $Zr_{1-x}Cu_x$ est une série d'alliages amorphes supraconducteurs de couplage faible à intermédiaire.

a) Les différentes mesures indiquent que ce sont des supraconducteurs de type II. La température de transition supraconductrice varie de 0,85 K ($Zr_{52}Cu_{48}$) à 3,78 K ($Zr_{81}Cu_{19}$ MD50). Cette température connaît une réduction systématique après traitement

thermique, ce qui est une propriété universelle des systèmes amorphes, confirmée récemment par son existence dans le système AlGe, amorphisé par bombardement ionique (Dumoulin, 1987). Cette réduction des T_c est à lier à celle de la force de couplage, essentiellement due à une modification de la partie basse fréquence du spectre de phonons (variation de θ_D).

b) La force de couplage électron-phonon varie linéairement de 0,47 (Zr₅₂Cu₄₈) à 0,76 (Zr₈₁Cu₁₉ MD50), ce qui montre une évolution de l'alliage du couplage faible vers le couplage intermédiaire.

c) En dessous de T_c , la condensation électronique en paires de Cooper est totale et la chaleur spécifique électronique s'exprime sous forme exponentielle de type B.C.S. $ae^{-bT_c/T}$; les valeurs de b sont comprises entre 1,41 (Zr₅₂Cu₄₈) et 1,64 (Zr₈₁Cu₁₉ MD36 brut), indiquant ainsi une déviation progressive à B.C.S. quand on enrichit l'alliage en Zr.

d) Le rapport $\frac{2\Delta}{k_B T_c}$, déterminé après calcul du champ critique thermodynamique, montre également une évolution progressive de couplage faible à couplage intermédiaire : 0,168, valeur B.C.S., (Zr₅₂Cu₄₈) à 0,1449-0,1453 (Zr₈₁Cu₁₉ MD50).

e) Enfin, on peut souligner aussi qu'il a été établi une corrélation entre le paramètre κ de Ginzburg-Landau et la densité d'état électronique $N_\gamma(E_F)$.

IV - Les excitations de basses énergies

A très basses températures, la série Zr_{1-x}Cu_x présente une anomalie de chaleur spécifique due aux systèmes à deux niveaux.

1°) a- L'anomalie de chaleur spécifique observée dans la série a-ZrCu est attribuée aux excitations de basses énergies. A $T_c/T \geq 7$, la contribution à la chaleur spécifique est essentiellement déterminée par les S.D.N.

b- Dans la série, les SDN présentent les propriétés remarquables suivantes :

* La densité d'état des SDN est systématiquement réduite après recuit à une température T_a . L'amplitude de cette réduction décroît de façon monotone avec la décroissance du

rapport T_a/T_G ($T_G \equiv$ transition vitreuse) ou du rapport T_a/T_χ ($T_\chi \equiv$ température de cristallisation).

* Il n'y a pas d'effet de la densité d'état des SDN sur la température de transition supraconductrice.

* Aucune relation n'a pu être établie entre la densité d'état des SDN et la température de transition vitreuse, T_G dans la série elle-même et par comparaison aux trempés du liquide.

* La densité d'état est systématiquement plus forte dans les pulvérisés que dans les trempés du liquide.

2°) Le modèle tunnel élaboré pour décrire les systèmes à 2 niveaux est incomplet pour les amorphes métalliques.

a- La chaleur spécifique, contrairement au modèle, ne suit pas une loi linéaire en température.

b- La densité d'état des SDN semble être influencée par la présence des quasi-particules (effet de saturation de la chaleur spécifique).

3°) L'amplitude des SDN dépend du mode de préparation.

a- On a un plus fort signal dans le pulvérisé.

b- Il n'y a pas d'effet de relaxation thermique sur le signal des SDN dans les trempés du liquide, qui correspondraient donc à un état structural plus "relaxé" que les pulvérisés, ce qui est conforme à la méthode de préparation.

En conclusion, le degré de désordre structural plus élevé des alliages pulvérisés n'affecte pas de la même manière les différents paramètres des propriétés thermodynamiques, supraconductrices et la résistivité électrique. Les densités d'état électronique $N(E_F)$ vibrationnelles de basse fréquence (via θ_D) et des systèmes à deux niveaux sont augmentées par rapport aux alliages "T.L." et beaucoup plus sensibles à la relaxation structurale. Pour les phonons et les S.D.N., la relaxation les rapproche des valeurs des "T.L.". Par contre, les propriétés supraconductrices correspondant soit au champ critique thermodynamique tiré de C_{es} , soit au champ H_{c2} déterminé par mesure résistive, sont très semblables aux "T.L." et pour les alliages de faible couplage en excellent accord avec la

théorie B.C.S. Il en est de même pour la T_c . Enfin, l'interprétation de l'origine structurale de la forte densité électronique et de son absence de rôle sur la T_c reste à faire.

ANNEXES

ANNEXE 1 : PROGRAMMES

```
LIST
```

```

0  & &
10  & CL
20  & "UNLOAD BLAS,A#9000"
30  E# = "L/CSI-D20": &
32  & 0:I = 0
34  E# = "END": & :NO = X(1)
36  ZF = NO
42  DIM R(ZF),A(ZF),B(ZF),C(ZF)
44  FOR I = 1 TO ZF
45  E# = "?": & :R(I) = X(1):A(I) = X(2):B(I) = X(3):C(I) = X(4)
50  NEXT I
60  E# = "L/HELLO": &
64  NT = 127
70  DIM AX(NT),AY(NT),BX(NT),BY(NT),DL(NT)
80  AB = 9 * 4096
90  AD = AB + 19: REM DERAP
92  FOKE AB + 17,10: REM HELEN
110  FOKE AB + 21,40: REM NODES
120  AP = AB + 15:AC = AB + 22:ES = AB + 28
130  AX = 8 * 4096 + 14 * 256
140  AY = 8 * 4096 + 15 * 256
150  AP = AB:AR = AP + 9:AS = AP + 12
160  E# = "GEX,0,800,200,X": &
170  E# = "GEY,-2,2,1,Y": &
180  E# = "DRUNMANIP": &

```

```

UN

```

```

0800      1          LSI
0800      2  ;*****
0800      3  ;*****
0800      4  ;***          ***
0800      5  ;***   PROGRAMME OLAS6   ***
0800      6  ;***   PROGRAMME ACQUISITIONS ***
0800      7  ;***   EXPONENT. /INTERRUPTIONS ***
0800      8  ;***   POUR EDIT/GRAFOR   ***
0800      9  ;***   LE 14/01/86       ***
0800     10  ;***          ***
0800     11  ;*****
0800     12  ;*****
0800     13  ;
0800     14  ;
0800     15  ORIG   EQU  $9000          ;ORIGINE PROG
0800     16  ;
0900     17          ORG  ORIG
0900     18          OBJ  $800
0900     19  ;
0900     20  ;
0900 402490 21          JMP  INIT          ;ENTREE INIT
0900 403E90 22          JMP  INIT2        ;ENTREE REPRISE MESURE
0900 403790 23          JMP  REMINT       ;ENTREE REMISES INTERRUPTIONS
0900 EA      24          NOP              ;ENTREE ARRETS INTERRUPTIONS
0900 A 78     25          SEI
0900 B 60     26          RTS
0900 C 400392 27          JMP  LBOFI
0900 F      28  ;
0900 F      29  ;*****
0900 F      30  ;
0900 F 0000 31  FLAGA  HEX  0000          ;DRAPEAU DECLenchement ET ACQUISIT.LENTE
0900 0100 32  DELEN  HEX  0100          ;DELAI LENT
0900 0100 33  DERAP  HEX  0100          ;DELAI RAPIDE
0900 1E     34  NODES  HEX  1E          ;30 MESURES EN DESC
0900 00     35  CONDM  HEX  00          ;COMPTEUR NB MESURES
0900 00     36  CODES  HEX  00          ;COMPTEUR NB PTS DESCENTE
0900 0000 37  TEMPS  HEX  0000          ;VALEUR DU TEMPS
0900 0400 38  NDAC   HEX  0400          ;MOYENNE SUR 4 VALEURS ET DRAPEAU DE MOYENNE
0900 0000 39  VALACT  HEX  0000          ; VALEUR ACTUELLE LBOFI
0900 000000 40  VAL    HEX  000000          ;VALEUR MOYENNE
0900 0000 41  VALMAX  HEX  0000          ; VALEUR MAXIMUM
0900 00     42  HEUR   HEX  00          ;HEURE ACTUELLE
0900     43  ;
0900     44  ;
0900     45  ECRA1  EQU  $07F7          ;ECRAN 1 INTERRUP
0900     46  ECRA2  EQU  $07F5          ;ECRAN 2 INTERRUP. ACTIVES
0900     47  ECRA3  EQU  $07F3
0900     48  TABTE  EQU  $BE00          ;TABLEAU TEMPS
0900     49  TABVA  EQU  $BF00          ;TABLEAU VALEURS
0900     50  EDIT   EQU  $9500
0900     51  DEFI   EQU  EDIT+$13      ;DEBUT FICHIER
0900     52  FIFI   EQU  EDIT+$14      ;FIN FICHIER
0900     53  CLA    EQU  $C000          ;CLAVIER
0900     54  RESCLA EQU  $C010
0900     55  ABAS   EQU  $C080          ;ADRESSE SLOT DE BASE
0900     56  AHOR   EQU  $C0A0          ;ADRESSE SLOT HORLOGE
0900     57  ABOFI  EQU  $CODE        ;ADRESSE SLOT BOITE FIBRE OPTIQUE

```

```

9024      58  ALONV  EQU #00F0                ;ADREESE SLOT CONVERTISSEUR
9024      59  ;
9024      60  SAVA   EPZ #45
9024      61  SAVX   EPZ #46
9024      62  SAVY   EPZ #47
9024      63  ;
9024      64  ;*****
9024      65  ;
9024      66  ;
9024 78    67  INIT   SEI
9025 A98E  68          LDA /TABTE
9027 8D1495 69          STA FIFI
902A 203E90 70          JSR INIT2
902D A976   71          LDA #INTERU
902F 8DFE03 72          STA #3FE
9032 A990   73          LDA /INTERU
9034 8DFF03 74          STA #3FF
9037      75  ;
9037 A9CD   76  REMINT LDA #3D                ;REMISE INTRPT
9039 8DA3D0 77          STA AHUR+3
903C 58     78          CLI
903D 60     79          RTS
903E      80  ;
903E      81  ;
903E AD1190 82  INIT2  LDA DELEN
9041 8D1290 83          STA DELEN+1
9044 AD1390 84          LDA DERAP
9047 8D1490 85          STA DERAP+1
904A A904   86          LDA #4
904C 8D1A90 87          STA NOAC                ;COMPTEUR 4 VALEURS
904F A900   88          LDA #0
9051 8D1B90 89          STA NOAC+1            ;COMPTAGE TEMPS OUVERT
9054 8D0F90 90          STA FLAGA            ;ACQUIS SONT ARRETEES
9057 8DF307 91          STA ECRA3
905A 8D1090 92          STA FLAGA+1          ;ACQUIS LENTES
905D 8D1890 93          STA TEMPS
9060 8D1990 94          STA TEMPS+1
9063 8D1790 95          STA COLIES
9066 8D2190 96          STA VALMAX
9069 8D2290 97          STA VALMAX+1
906C 8D1E90 98          STA VAL
906F 8D1F90 99          STA VAL+1
9072 8D2090 100         STA VAL+2
9075 60     101         RTS
9076      102 ;
9076      103 ;
9076      104 ;*****
9076      105 ;
9076 8646   106  INTERU STX SAVX                ;DEBUT FROG INTERRUPTIONS
9078 B447   107          STY SAVY
907A ADA2C0 108          LDA AHOR+2            ;LECTURE HORLOGE FOUR RESET INTERU
907D 8D2390 109          STA HEUR
9080 EEF707 110          INC ECRA1
9083 AD0F90 111          LDA FLAGA            ;DRAPEAU D'ARRET
9086 8DF307 112          STA ECRA3
9089 F039   113          BEQ TECLA            ;TEST DEDEPART
908B CE1490 114          DEC DERAP+1
908E AD1470 115          LDA DERAP+1
9091 D04B   116          BNE TELA                ;PAS D'ACQUIS. A FAIRE ;TEST D'ARRET
9093 AD1B90 117          LDA NOAC+1            ;DRAPEAU MOY EN COURS
9096 D00B   118          BNE ACLEN
9098 EE1890 119          INC TEMPS
909B AD1890 120          LDA TEMPS
909E D003   121          BNE ACLEN
90A0 EE1990 122          INC TEMPS+1

```

90A3	AD1090	123	ACLEN	LDA FLAGA+1	
90A6	D011	124		BNE ACQU1	;ACQUIS. RAPIDES
90A8	CE1290	125		DEC DELEN+1	
90AB	AD1290	126		LDA DELEN+1	
90AE	F00E	127		BEQ ACQU2	;ACQUIS. LENTE
90B0	AD1390	128		LDA DERAP	
90B3	8D1490	129		STA DERAP+1	
90B6	4CDE90	130		JMP TELA	
90B7	A901	131	ACQU1	LDA E1	
90BB	8D1A90	132		STA NOAC	;IERE VALEUR EN RAPIDE
90BE	20F190	133	ACQU2	JSR DEBUT	;PROG ACQUIS
90C1	4CDE90	134		JMP TELA	
90C4	AD00C0	135	TECLA	LDA CLA	
90C7	C9C4	136		CMP E#C4	; 'D'
90C9	D01F	137		BNE RETIN	
90CB	A901	138		LDA E1	
90CD	8D0F90	139		STA FLAGA	;OUVERTURE ACQUIS
90D0	8DF307	140		STA ECRA3	
90D3	A900	141		LDA E0	
90D5	8D1690	142		STA CONOM	
90D8	8D10C0	143		STA RESCLA	
90DB	4CEA90	144		JMP RETIN	
90DE	AD00C0	145	TECLA	LDA CLA	
90E1	C9C1	146		CMP E#C1	; 'A' FOUR ANNULER
90E3	F002	147		BEQ ARRET	
90E5	D003	148		BNE RETIN	
90E7	203E90	149	ARRET	JSR INIT2	
90EA	A447	150	RETIN	LDY SAVY	
90EC	A646	151		LDX SAVX	
90EE	A545	152		LDA SAVA	
90F0	40	153		RTI	
90F1		154			
90F1		155			;*****
90F1		156			
90F1	EEF507	157	DEBUT	INC ECRA2	
90F4	200392	158		JSR LEROFI	
90F7	1B	159		CLC	
90F8	8D1E90	160		ADC VAL	;LE POIDS FAIBLE EST DANS A
90FB	8D1E90	161		STA VAL	
90FE	8A	162		TXA	;POIDS FORT DANS A
90FF	290F	163		AND E#0F	
9101	8D1F90	164		ADC VAL+1	
9104	8D1F90	165		STA VAL+1	
9107	A900	166		LDA E0	
9109	8D2090	167		ADC VAL+2	
910C	8D2090	168		STA VAL+2	
910F	CE1A90	169		DEC NOAC	;NOMBRE D'ACQUISITIONS
9112	AD1A90	170		LDA NOAC	
9115	F011	171		BEQ RAVAL	
9117	EE1490	172		INC DERAP+1	
911A	A901	173		LDA E1	
911C	8D1B90	174		STA NOAC+1	
911F	AD1090	175		LDA FLAGA+1	
9122	D003	176		BNE FIME1	
9124	EE1290	177		INC DELEN+1	
9127	80	178	FIME1	RTS	
9128	A900	179	RAVAL	LDA E0	;REPRISE COMPTE TEMPS
912A	8D1B90	180		STA NOAC+1	
912D	AD1090	181		LDA FLAGA+1	
9130	D01A	182		BNE MIME1	;PAS DE MOYENNE
9132	A904	183		LDA E4	
9134	8D1A90	184		STA NOAC	
9137	6E2090	185		ROR VAL+2	
913A	6E1F90	186		ROR VAL+1	
913D	6E1E90	187		ROR VAL	;DIVISION PAR 2
9140	6E2090	188		ROR VAL+2	

9143	8E1F90	189		ROR VAL+1	
9146	8E1E90	190		ROR VAL	
9149	4C5191	191		JMP MIME2	;DIVISION PAR 4
914C	A901	192	MIME1	LDA E1	
914E	8D1A90	193		STA NOAC	
9151	18	194	MIME2	CLC	
9152	AD1690	195		LDA CONOM	
9155	2A	196		ROL	
9156	AA	197		TAX	
9157	AD1890	198		LDA TEMPS	
915A	9D008E	199		STA TABTE,X	;MISE EN MEM. DE TEMPS
915D	EB	200		INX	
915E	AD1990	201		LDA TEMPS+1	
9161	9D008E	202		STA TABTE,X	
9164	18	203		CLC	
9165	AD1690	204		LDA CONOM	
9168	2A	205		ROL	
9169	AA	206		TAX	
916A	AD1E90	207		LDA VAL	;MISE EN MEM. DE VAL
916D	9D008F	208		STA TABVA,X	
9170	EB	209		INX	
9171	AD1F90	210		LDA VAL+1	
9174	9D008F	211		STA TABVA,X	
9177	AD1F90	212		LDA VAL+1	;COMPARAISON AU MAX
917A	CD2290	213		CMF VALMAX+1	
917D	901E	214		BCC INFE	
917F	1008	215		BNE CAMAX	
9181	AD1E90	216		LDA VAL	;COMPARAISON POIDS FAIBLE
9184	CD2190	217		CMF VALMAX	
9187	9014	218		BCC INFE	
9189	AD1F90	219	CAMAX	LDA VAL+1	
918C	8D2290	220		STA VALMAX+1	
918F	AD1E90	221		LDA VAL	
9192	8D2190	222		STA VALMAX	
9195	A900	223		LDA E0	
9197	8D1790	224		STA CODES	
919A	4C6591	225		JMP COMES	
919D	EE1790	226	INFE	INC CODES	;COMPTAGE NB DESCENTE
91A0	AD1790	227		LDA CODES	
91A3	CD1590	228		CMF NODES	
91A6	000D	229		BNE COMES	
91A8	A900	230		LDA E0	
91AA	BD1790	231		STA CODES	
91AD	8D1090	232		STA FLAGA+1	;PASSAGE EN VITESSE LENTE
91B0	A904	233		LDA E4	
91B2	8D1A90	234		STA NOAC	
91B5	AD1090	235	COMES	LDA FLAGA+1	
91B8	0006	236		BNE CARAF	
91BA	AD1190	237		LDA DELEN	
91BD	8D1290	238		STA DELEN+1	
91C0	AD1390	239	CARAF	LDA DERAF	
91C3	8D1490	240		STA DERAF+1	
91C6	A900	241		LDA E0	;RAZ MOYENNE
91C8	8D1E90	242		STA VAL	
91CB	8D1F90	243		STA VAL+1	
91CE	8D2090	244		STA VAL+2	
91D1	EE1690	245		INC CONOM	
91D4	AD1690	246		LDA CONOM	
91D7	C90A	247		CMF E#0A	; 10 POINTS
91D9	0008	248		BNE DOPDIN	
91DB	A901	249		LDA E1	;PASSAGE EN RAPIDE
91DD	8D1090	250		STA FLAGA+1	
91E0	4C0292	251		JMP FIME2	
91E3	C90C	252	DOPDIN	CMF E#0C	;12 POINTS
91E5	0014	253		BNE COMFI	
91E7	AD1200	254		LDA ACONV+2	;ENVOI COURANT

```

91EA A040 255 LDY £#40
91EC A2FF 256 SUSE1 LDX £#FF
91EE EA 257 SUSE2 NOP
91EF CA 258 DEX
91F0 D0FC 259 BNE SUSE2
91F2 88 260 DEY
91F3 D0F7 261 BNE SUSE1
91F5 8DF2C0 262 STA ACONV+2
91F8 4C0292 263 JMP FIME2
91FB C980 264 COMPI CMP £!128 ;128 POINTS
91FD D003 265 BNE FIME2
91FF 203E90 266 JSR INIT2
9202 60 267 FIME2 RTS
9203 268 ;
9203 269 ;
9203 270 ; *****
9203 271 ; * *
9203 272 ; * LECTURE BOFIOP *
9203 273 ; * *
9203 274 ; *****
9200 275 ;
9203 276 ;
9203 A208 277 LEBOFI LDX £#8 ;FOUR LECTURE 5 BITS (1ER EXCLU)
9205 A001 278 LDY £#1 ;FOUR LECTURE 8 BITS
9207 8D0FC0 279 CAR1 STA ABOFI+1
920A 0DDECO 280 STA ABOFI
920B ADDECO 281 LDA ABOFI
9210 2A 282 ROL
9211 8A 283 TYA
9212 2A 284 ROL
9213 AA 285 TAX ;POIDS FORT DANS X
9214 90F1 286 BCC CAR1
9216 290F 287 AND £#0F
9218 8D1D90 288 STA VALACT+1
921B 8D0FC0 289 CAR2 STA ABOFI+1
921E 8DDECO 290 STA ABOFI
9221 ADDECO 291 LDA ABOFI
9224 2A 292 ROL
9225 98 293 TYA
9226 2A 294 ROL
9227 A8 295 TAY ;POIDS FAIBLE DANS A ET Y
9228 90F1 296 BCC CAR2
922A 8D1C90 297 STA VALACT
922D 60 298 RTS
922E 299 ;
922E 300 ;*****
922E 301 ;
922E 302 FINPRO EQU *
922E 303 ;
922E 304 ;

BSAVE BLAS,A#800,L#280

922E 305 DCM "BSAVE BLAS,A#800,L#280"
306 END

```



```

0 & &
10 REM MANIP 23/07/85
190 & TX: HOME
192 POKE - 16368,0: VTAB 5: HTAB 33: PRINT "TAPEZ"
194 PRINT : PRINT "POUR MESURER LA SENSIBILITE :"; HTAB 35: PRINT "T"
200 PRINT : PRINT "POUR DECLENCHER UNE MESURE :"; HTAB 35: PRINT "M"
202 PRINT : PRINT "POUR DEFOUILLER UNE MESURE :"; HTAB 35: PRINT "D"
210 VTAB 23
220 & KB: IF E# = "M" THEN 242
226 IF E# = "T" THEN 2600
228 IF E# = "D" THEN 800
230 IF E# = "S" THEN END
240 & : GOTO 190
242 & O:E# = "?DT": & :DT = X(1)
244 E# = "?XM": & :XL = X(1):XH = X(2)
245 E# = "?YM": & :YL = X(1):YH = X(2)
246 E# = "GEX," + STR$(XL) + "," + STR$(XH): &
247 E# = "GEY," + STR$(YL) + "," + STR$(YH): &
252 DR = INT(100 * DT / 560)
254 IF DR < 1 THEN DR = 1
255 IF DR > 255 THEN DR = 255
256 POKE RD,DR
258 & GIEF: & GAZG: CALL AP
260 & TX: HOME
262 POKE - 16368,0: VTAB 5: HTAB 33: PRINT "TAPEZ"
280 PRINT : PRINT "POUR COMMENCER L'ACQUISITION :"; HTAB 35: PRINT "D"

290 PRINT : PRINT "POUR PASSER EN VITESSE RAPIDE :"; HTAB 33: PRINT "S
PAGE"
294 PRINT : PRINT "POUR ARRETER L'ACQUIS.(OU FLOT) :"; HTAB 35: PRINT
"Z"
300 PRINT : PRINT "POUR ANNULLER LE POINT :"; HTAB 35: PRINT "A"
310 CL = PEEK(- 16384)
320 IF CL = 193 THEN CALL AR: POKE - 16368,0: GOTO 190
350 FA = PEEK(AF): IF FA = 0 THEN 310
360 POKE - 16368,0
390 & O:E# = "?": & :NO# = E#
394 E# = "?NUM": & :NO = X(1): & -
400 I = - 1:NO = NO + 1:DG = 1:DZ = 0
420 E# = "NNUMERO DU POINT =" + STR$(NO): &
422 NN# = NO# + "-" + STR$(NO)
430 E# = "?POINTS": & : & NF
440 I = I + 1
442 IF DZ = 1 AND DG = 0 THEN 472
450 CL = PEEK(- 16384)
460 IF CL = 218 THEN 468
462 IF DZ = 1 THEN 472
464 GOTO 480
468 POKE - 16368,0: IF DZ = 1 THEN DG = 0: GOTO 472
470 DZ = 1
472 NP = PEEK(AC) - 1:N2 = PEEK(AC) - 1
474 IF N2 < > NP THEN 472
476 IF I > NP THEN 700
478 GOTO 490
480 IF CL < > 193 THEN 490
484 NO = NO - 1: POKE - 16368,0: CALL AR
485 & O:E# = "?NUM": & : & -
486 E# = "NNUMERO DU POINT =" + STR$(NO): &
487 NN# = NO# + "-" + STR$(NO): GOTO 190
490 IF I > NT THEN 700
500 NP = PEEK(AC) - 1:N2 = PEEK(AC) - 1
504 IF N2 < > NP THEN 500

```

```

506 IF I > NP THEN 450
508 PX = AX + 2 * I
510 PY = AY + 2 * I
520 XA = 256 * PEEK (PX + 1) + PEEK (PX)
530 X2 = 256 * PEEK (PX + 1) + PEEK (PX)
540 IF XA < > X2 THEN 520
570 YA = PEEK (PY) + 256 * PEEK (PY + 1)
580 Y2 = PEEK (PY) + 256 * PEEK (PY + 1)
590 IF YA < > Y2 THEN 570
600 YA = YA - 2048
610 YA = 1.0 * YA / 2048
620 YA = INT (10000 * YA) / 10000
630 AX(I) = XA:AY(I) = YA
634 BX(I) = XA:BY(I) = YA
640 E$ = "IX=" + STR$ (XA) + " Y=" + STR$ (YA): &
650 VIAB 22
660 PRINT E$;" I=";I;" NP=";NP;" "
670 IF DG = 0 THEN 440
680 E$ = "GHABAA," + STR$ (XA) + "," + STR$ (YA): &
690 GOTO 440
700 POKE - 16368,0: & TX: CALL AR
702 & F:E$ = "I ": & :E$ = "IBR": &
704 & O:E$ = "?NP": & : & -
706 E$ = "HNP=" + STR$ (NP): &
708 E$ = "D2": &
710 E$ = "S/" + NH$: &
720 UP = 0: GOTO 190
800 E$ = "D1": & :E$ = "LBRUNDEPOU": &
2600 HOME : POKE - 16368,0: VTAB 5: INPUT "PREMIERE VALEUR DE R=";R1
2610 GOSUB 2800:V1 = VM
2620 PRINT : INPUT "DEUXIEME VALEUR DE R=";R2
2630 GOSUB 2800:V2 = VM
2634 IF (V1 - V2) = 0 THEN 2600
2640 SE = (R1 - R2) / (V1 - V2)
2642 PRINT : PRINT "SENSIBILITE=";SE
2670 PRINT : PRINT "VERIFICATION DU ZERO ?";: GET RP$
2680 IF RP$ < > "0" THEN PRINT : GOTO 2710
2690 GOSUB 2800:ZE = VM
2700 PRINT : GET RP$: PRINT
2710 & O:E$ = "?SE": & : & -
2720 E$ = "MSE=" + STR$ (SE) + " ZE=" + STR$ (ZE): &
2730 GOTO 190
2800 VM = 0: FOR I = 1 TO 10: CALL AS
2810 VM = VM + PEEK (ES) + 256 * PEEK (ES + 1): NEXT :VM = VM / 10
2820 VM = VM - 2048:VM = 1.0 * VM / 2048
2830 PRINT : PRINT " V=";VM: RETURN

```

```

0 & &
10 REM DEPOU3 29/10/86
20 KO = 10
190 & TX: HOME
192 POKE - 16368,0: VTAB 5: HTAB 33: PRINT "TAPEZ"
202 PRINT "POUR CALCULER L'EXPONENTIELLE:";: HTAB 35: PRINT "X"
204 PRINT : PRINT "POUR DEFOUILLER LE POINT :";: HTAB 35: PRINT "D"
205 PRINT : PRINT "POUR FAIRE DES MESURES :";: HTAB 35: PRINT "M"
210 VTAB 23: & KG
222 IF E# = "X" THEN 800
224 IF E# = "D" THEN 1580
226 IF E# = "M" THEN 250
230 IF E# = "S" THEN END
242 & : GOTO 190
250 E# = "D1": & :E# = "DRUNMANIP": &
800 DF = 1
804 PRINT : PRINT "NOM ECHANTILLON: ";NO#;: HTAB 17: INPUT RP#
810 IF RP# < > "" THEN NO# = RP#:DF = 0:DG = 0:DP = 0
816 PRINT : PRINT "NUMERO DU POINT=";NO;: HTAB 17: INPUT RP#
820 IF RP# < > "" THEN NO = VAL (RP#):DF = 0:DG = 0:DP = 0
826 IF DF = 1 THEN 898
830 NN# = NO# + "-" + STR# (NO)
834 E# = "D2": &
836 E# = "L/" + NN#: &
840 & 0:E# = "?NP": & :NP = X(1)
850 E# = "?DT": & :DT = X(1)
852 DR = INT (100 * DT / 560)
854 IF DR < 1 THEN DR = 1
856 IF DR > 255 THEN DR = 255
893 E# = "FB DEL11,90": &
894 E# = "FB 11 AX(I)=X(1)": &
895 E# = "FB 12 AY(I)=X(2):BY(I)=X(2)": &
896 & 0:E# = "FD,POINTS": &
898 IF DP = 1 THEN 1260
900 HOME : PRINT : PRINT "      CALCUL DES INDICES": PRINT
904 FOR I = 0 TO NP:BY(I) = AY(I): NEXT I
906 YM = 0: FOR I = 1 TO KO
908 YM = YM + BY(I): NEXT I:YM = YM / 10
916 Y9 = BY(0):DO = (BY(1) - BY(0)) / (AX(1) - AX(0))
918 FOR I = 0 TO NP - 1
920 IF Y9 > BY(I) THEN 940
930 Y9 = BY(I):K1 = I
940 NEXT I
950 FOR I = K1 TO NP - 1
960 DL(I) = (BY(I + 1) - BY(I)) / (AX(I + 1) - AX(I))
964 IF DO < DL(I) THEN 980
970 DO = DL(I):K2 = I
980 NEXT I
990 PRINT "MAX Y=";Y9;"  INDICE=";K1
1000 PRINT "  PT INFEXION=";K2
1160 K3 = 0:YS = .25 * (Y9 - YM)
1170 FOR I = K2 TO NP - 1
1180 IF BY(I) - YM > YS THEN 1200
1190 K3 = I:I = NP - 1
1200 NEXT I
1210 IF K3 = 0 THEN K3 = NP - 1
1220 PRINT : PRINT "INDICE FIN EXP.=";K3
1230 PRINT : PRINT "CONST.BASE=";YM
1240 K4 = K1:K5 = NP - 1
1250 PRINT "DE :";K2;" A :";K3;"  N EXP=";K3 - K2 + 1
1260 PRINT : PRINT "      CALCUL DE L'EXPONENTIELLE:"; PRINT
1264 PRINT "DE: ";K2;: HTAB 4: INPUT RP#
1266 IF RP# < > "" THEN K2 = VAL (RP#):DP = 0
1270 PRINT " A: ";K3;: HTAB 4: INPUT RP#

```

```

1272 IF RP# < > "" THEN K3 = VAL (RP#):DP = 0
1274 IF DP = 1 THEN 1530
1278 M = 2:C = K2:D = K3:DP = 1: PRINT
1280 FOR I = C TO D
1290 BY(I) = AY(I) - YM
1300 BY(I) = LOG ( ABS (BY(I)))
1320 NEXT I
1350 GOSUB 2050
1370 FOR I = 0 TO NP:BY(I) = AY(I) - YM: NEXT I
1400 & O:E# = "?SE": & :SE = X(1):ZE = X(2)
1410 PRINT "ORDONNEE DU PREMIER POINT=";BY(K2)
1420 PRINT "A1=";A1;" B1=";B1
1422 PRINT "EXP(B1)="; EXP (B1): PRINT
1448 TG = 0
1450 FOR K = K0 TO K2 - 1
1460 TG = TG + (AX(K + 1) - AX(K)) * (BY(K + 1) + BY(K)) / 2
1465 NEXT K
1470 LO = EXP (A1 * AX(K2) + B1) - A1 * TG
1472 IF LO > (Y9 - YM) THEN GOTO 1490
1476 YB = .05 * (Y9 - YM): FOR I = K0 TO K2 - 1:YF = AY(I) - YM
1480 IF YF > YB THEN GOTO 1484
1482 NEXT I
1484 KB = I
1488 LO = EXP (A1 * AX(KB) + B1)
1490 TO = ( LOG (LO) - B1) / A1
1500 PRINT "LO=";LO;" TO=";TO
1510 LI = YM - ZE
1520 LF = LI + LO
1525 PRINT "LI=";LI;" LF=";LF
1530 TA = - 1 / A1:TA = TA * DR / 100
1532 INVERSE : PRINT "TAU=";TA: NORMAL : PRINT : PRINT : PRINT
1533 PRINT "POUR LA COURBE:'A' POUR LES ECARTS:'W'": PRINT "FOUR RECAL
CULER L'EXPU.: 'R'": PRINT "DEPOUILLER:'D'"
1534 VIAB 24: & KB: IF E# = "" THEN 190
1536 IF E# = "D" THEN TEXT : GOTO 1580
1537 IF E# = "R" THEN TEXT : GOTO 1260
1538 IF E# = "W" THEN GOSUB 2900: GOTO 1533
1539 IF E# = "A" THEN 1542
1540 & : GOTO 190
1542 IF DG = 1 THEN 1548
1543 & O:E# = "?XM": & :XL = X(1):XH = X(2)
1544 E# = "?YM": & :YL = X(1):YH = X(2)
1545 IF AX(K3) > XH THEN XH = AX(K3)
1546 E# = "GEX," + STR# (XL) + "," + STR# (XH): &
1547 E# = "GEY," + STR# (YL) + "," + STR# (YH): &
1548 E# = "GBDEL101,190": &
1549 E# = "GB101X=AX(I):Y=AY(I)": &
1550 & GIEF: & GAZG
1551 E# = "GTABA,127": & :DG = 1
1552 E# = "GMACL," + STR# (AX(K2)) + "," + STR# (AY(K2)): &
1553 E# = "GMACL," + STR# (AX(K3)) + "," + STR# (AY(K3)): &
1554 E# = "GB101X=10*I:Y=EXP(A1*X+B1)+YM": &
1555 E# = "GTBAA,0,126": &
1556 E# = "GMAAA," + STR# (TO) + "," + STR# (YL): &
1560 E# = "GMBAA," + STR# (TO) + "," + STR# (YL): &
1562 E# = "GMBAA," + STR# (TO) + "," + STR# (YH): &
1564 E# = "GMAAA,0," + STR# (YM): &
1570 E# = "GMBAA,0," + STR# (YM): &
1572 E# = "GMBAA," + STR# (XH) + "," + STR# (YM): &
1574 GOTO 1533
1580 IF DP = 0 THEN PRINT "CALCULEZ L'EXPONENTIELLE D'ABORD !!": GOTO
192
1584 & O:E# = "?NU": & :NO = X(1)
1590 E# = "?RO": & :RO = X(1):RC = X(2)
1600 E# = "?IC": & :IC = X(1):TC = X(2)
1610 INVERSE : PRINT " NUMERO DU POINT ";NO: NORMAL

```

```

1620 RI = RO - SE * LI:RF = RO - SE * LF
1628 PRINT "RO=";RO: PRINT
1630 PRINT "RI=";RI;" RF=";RF
1640 PRINT "DELTA R=";RI - RF
1650 PRINT "RCHAUF=";RC
1660 PRINT "COURANT EN MICROA=";IC
1680 PRINT "TEMPS=";TC
1690 W = RC * IC * IC * TC * 1E - 12
1698 FOR I = 1 TO 2F
1700 IF I < = 2F THEN 1740
1710 HOME : PRINT : PRINT "RT HORS GAMME"
1720 E# = "D2": &
1730 E# = "L/" + NN# : & : GOTO 192
1740 IF RO < R(I) THEN NEXT I
1745 IF ABS (RO - R(I)) < ABS (RO - R(I - 1)) THEN K9 = I: GOTO 1780
1750 KY = I - 1
1780 AO = A(K9):BO = B(K9):CO = C(K9)
1790 IF CO = 0 THEN PI = ( LOG (RI) - BO) / AO:PF = ( LOG (RF) - BO) /
AO: GOTO 1840
1820 PI = ( - BO - SQRT (BO * BO - 4 * AO * (CO - LOG (RI)))) / 2 / AO
1830 PF = ( - BO - SQRT (BO * BO - 4 * AO * (CO - LOG (RF)))) / 2 / AO
1840 TI = EXP (PI):TF = EXP (PF)
1850 TM = (TI + TF) / 2:DT = TF - TI:MC = 1E3 * W / DT
1860 MC = MC * 1E7
1862 LI = INT (1000 * LI) / 1000
1864 LF = INT (1000 * LF) / 1000
1866 IA = INT (100 * IA) / 100
1867 TI = INT (100 * TI) / 100
1868 TF = INT (100 * TF) / 100
1870 PRINT "TI=";TI;" TF=";TF: INVERSE
1874 TM = INT (100 * TM) / 100
1880 PRINT "TM=";TM / 1000
1884 MC = INT (100 * MC) / 100
1890 PRINT "MC=";MC
1900 DT = (TF - TI) / TM
1904 DT = INT (1E5 * DT) / 1E5
1907 PRINT "DT/T=";DT
1909 RF = TA / MC
1910 RF = INT (100000 * RF) / 100000
1911 PRINT " RF=";RF;" TAU=";TA: NORMAL : PRINT
1913 PRINT "POUR RECALCULER L'EXPO: 'R'": PRINT "ARRET SANS SAUVEGARD
E DES RESULTATS:'F'"
1914 PRINT "MAXIMUM = ";K1;" K2 = ";K2;" K3 = ";K3
1915 VLAB 24: & KB: IF E# = "" THEN 1922
1916 IF E# = "F" THEN GOTO 190
1918 IF E# = "R" THEN GOTO 1260
1920 & : GOTO 190
1922 E# = "D1": &
1923 E# = "L/" + NO# + "-DEF": &
1924 & 0
1926 E# = "?": &
1927 IF XZ = 0 THEN 1936
1930 IF X(1) < > NO THEN 1926
1934 & - :E# = "M": GOTO 1938
1936 & - : & - :E# = "I"
1938 E# = E# + "N=" + STR# (NO) + " TAU=" + STR# (TA)
1940 E# = E# + " TM=" + STR# (TM / 1000) + " MC=" + STR# (MC) + "DT/T="
+ STR# (DT) + " RF=" + STR# (RF)
1944 & :E# = "S/" + NO# + "-DEF": &
1950 E# = "D2": &
1956 E# = "L/" + NN# : &
1958 & 0:E# = "PL1": & : & - : & NF
1960 E# = "ILI=" + STR# (LI) + " LF=" + STR# (LF): &
1970 E# = "ITAU=" + STR# (TA) + " DE K2=" + STR# (K2) + " A K3=" +
STR# (K3): &
1974 E# = "I " : & :E# = "ITM=" + STR# (TM / 1000): &

```

```

1990 E# = "IMC=" + STR# (MC) + " DT/T=" + STR# (DT): &
1995 E# = "IRF=" + STR# (RF): &
1998 E# = "D2": &
2000 E# = "S/" + NN#: &
2010 GOTO 190
2050 M = 2:C = K2:D = K3
2070 FOR I = 1 TO M
2080 FOR J = 1 TO M
2090 COF(I,J) = 0:SEC(I) = 0
2100 NEXT J: NEXT I
2180 PRINT "          CALCUL REGRESSION": PRINT
2190 FOR K = C TO D
2200 FOR I = 1 TO M
2210 CAL(I) = AX(K) * (I - 1)
2220 NEXT I
2230 FOR I = 1 TO M
2240 FOR J = 1 TO M
2250 COF(I,J) = COF(I,J) + CAL(I) * CAL(J)
2260 NEXT J
2270 SEC(I) = SEC(I) + CAL(I) * BY(K)
2280 NEXT I: NEXT K
2370 FOR K = 1 TO M - 1
2380 FOR I = K + 1 TO M
2390 R = COF(I,K) / COF(K,K)
2400 FOR J = K TO M
2410 COF(I,J) = COF(I,J) - R * COF(K,J)
2420 NEXT J
2430 SEC(I) = SEC(I) - R * SEC(K)
2440 NEXT I: NEXT K
2450 RES(M) = SEC(M) / COF(M,M)
2460 FOR I = M - 1 TO 1 STEP - 1
2470 S = 0
2480 FOR J = I + 1 TO M
2490 S = S + COF(I,J) * RES(J)
2500 NEXT J
2510 RES(I) = (SEC(I) - S) / COF(I,I)
2520 NEXT I
2530 A1 = RES(M):B1 = RES(M - 1)
2560 RETURN
2900 PRINT : PRINT "          CALCUL DES ECARTS"
2910 PRINT "DE: ";K4;: HTAB 4: INPUT RP#
2914 IF RP# < > "" THEN K4 = VAL (RP#)
2920 PRINT " A: ";K5;: HTAB 4: INPUT RP#
2924 IF RP# < > "" THEN K5 = VAL (RP#)
2930 EC = 0:NL = K5 - K4 - 1:DO = 0:D9 = 0
2940 FOR I = K4 TO K5:J = I - K4
2942 DL(J) = EXP (A1 * AX(I) + B1) + YM - AY(I)
2944 IF D9 > DL(J) THEN 2950
2946 D9 = DL(J)
2950 IF DO < DL(J) THEN 2956
2954 DO = DL(J)
2956 EC = EC + DL(J) * DL(J): NEXT I
2960 EC = SQR (EC):EC = EC / NL
2970 EC = ( INT (1E5 * EC)) / 1E5
3000 E# = "GEX," + STR# (AX(K4)) + "," + STR# (AX(K5)): &
3002 D0 = 100 * D0 - 1:D0 = ( INT (D0)) / 100
3004 D9 = 100 * D9 + 1:D9 = ( INT (D9)) / 100
3010 E# = "GEY," + STR# (D0) + "," + STR# (D9): &
3020 E# = "GBDEL101,190": &
3030 E# = "GB101X=AX(I+K4):Y=DL(I)": &
3034 PRINT : PRINT "ECART QUADR.MOYEN=";EC: PRINT : PRINT
3038 & GIEF: & GMAAA: & GAZG
3039 E# = "GMAAA," + STR# (AX(K4)) + ",0": &
3040 E# = "GMBAA," + STR# (AX(K4)) + ",0": &
3041 E# = "GMBAA," + STR# (AX(K5)) + ",0": &
3042 E# = "GMACL," + STR# (AX(K2)) + "," + STR# (DL(K2)): &

```

ANNEXE 2 : PUBLICATIONS : Zr_{1-x} M_x

SUPERCONDUCTING PROPERTIES OF AMORPHOUS SPUTTERED $Zr_{70}Mo_{30}$

J.C. Lasjaunias, O. Laborde*, A. Ravex and F. Zougmore

Centre de Recherches sur les Très Basses Températures, C.N.R.S., B.P. 166X,
38042 Grenoble-Cédex, France

(Received 26 January 1985 by E.F. Bertaut)

Specific heat, resistivity and critical superconducting fields (H_c and H_{c2}) measurements show that amorphous $Zr_{70}Mo_{30}$ is an intermediate superconductor ($T_c = 4.3$ K; $\lambda = 0.77$). The coupling strength is mainly governed by the electronic properties. Like in the Zr-3d alloys previously investigated, a discrepancy between the measured and calculated upper critical field slope is reported. The effect of two-level systems (TLS) needs to be clarified.

INTRODUCTION

WE REPORT SYSTEMATIC low-temperature calorimetric, resistive and superconductive measurements on an amorphous $Zr_{70}Mo_{30}$ alloy prepared by sputtering. A similar study was previously done on several Zr-3d alloys (mainly on Zr-Cu and Zr-Ni) and appeared to be very fruitful [1, 2]. To our knowledge, it is the first time that such a work is achieved on the amorphous Zr-Mo system; T_c data were reported for amorphous films evaporated at 4.2 K [3], but samples of this system prepared by fast quenching from the melt were reported to be crystalline [4]. This system is *a priori* more simple than the Zr-3d alloys since it is composed of two neighbouring 4d metallic elements, what leads to a different electronic structure [5]. The superconducting transition temperature T_c is 4.28 ± 0.05 K from calorimetric measurements, and 4.35 ± 0.007 K from resistive ones: it follows the Collver-Hammond law where T_c is only a function of the number of electrons per atom [3]; on the contrary, T_c data for ZrCu or ZrNi are at variance with the Collver-Hammond curve [6].

EXPERIMENTAL

Full details concerning the preparation and characterization of samples and the experimental techniques will be found elsewhere [7]. The alloy was prepared by a high-rate ($12 \mu\text{m h}^{-1}$) sputtering technique [8]. Amorphicity was checked by X-ray analysis; the first diffraction halo is located at $q_p = 2.58 \text{ \AA}^{-1}$. Density is $7.40 \pm 0.07 \text{ g cm}^{-3}$. Differential thermal analysis shows no indication for recrystallization up to 900 K. The transition widths ΔT_c defined as usually are respectively 100 mK

and 14 mK from calorimetric and resistive determinations. Both are narrow (much more than for sputtered Zr-Cu and Zr-Ni), what is often referred as a criterion of good homogeneity. Specific heat (C_p) and resistive (ρ) measurements were performed on the same sample.

THERMODYNAMIC PROPERTIES

The specific heat data analysis is similar to that previously described for other Zr-based alloys [7, 9]. Below 0.6 K, C_p is dominated by low-energy excitations that we ascribe to two-level systems (TLS), like for the other Zr-based alloys of this series (Fig. 1). Similarly to the other "as-sputtered" samples [9] C_{TLS} varies as $T^{0.5}$; but the absolute value is about two times larger than in $Zr_{76}Ni_{24}$ (see figure) which already exhibits the largest TLS signal among this class of alloys prepared either by sputtering or melt-spinning [2].

Between T_c and 7 K, the highest temperature of measurements, C_p obeys the usual $\gamma T + \beta T^3$ law. The

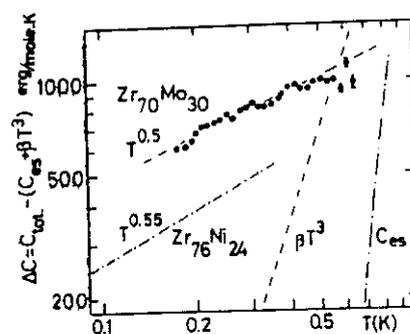


Fig. 1. Residual specific heat anomaly due to TLS excitations in sputtered $Zr_{70}Mo_{30}$ and $Zr_{76}Ni_{24}$. βT^3 and C_{es} refer to phonon and electronic contributions for $Zr_{70}Mo_{30}$.

*Also: Service National des Champs Intenses, same address.

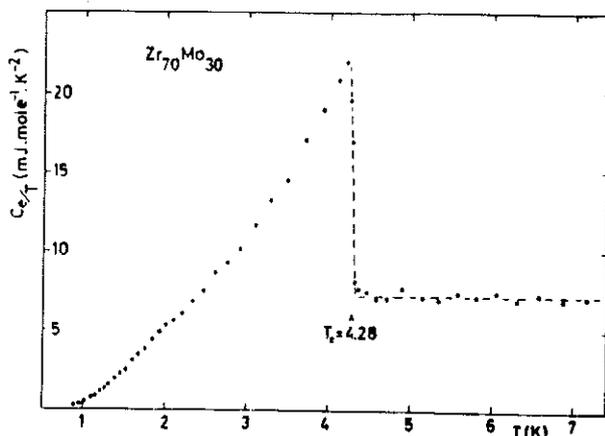


Fig. 2. Electronic specific heat plotted as C_e/T against T .

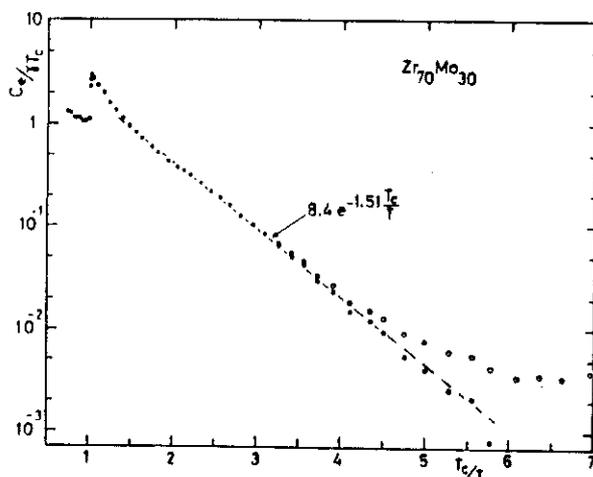


Fig. 3. $C_e/\gamma T_c$ versus T_c/T . Specific heat including the TLS excitations (\circ); and after subtracting this contribution (\bullet).

electronic contribution obtained after subtracting the phonon term βT^3 , is shown in the whole temperature range in Fig. 2. Using the criterion of equalization of entropy $S_n(T_c) = S_s(T_c)$ for both normal and superconducting states below T_c , we determine a value of C_{en}/T below T_c which agrees to 2% with γ determined above T_c . The different thermodynamic parameters such as the electronic density of states at the Fermi level, the Debye temperature, are collected in Table 1.

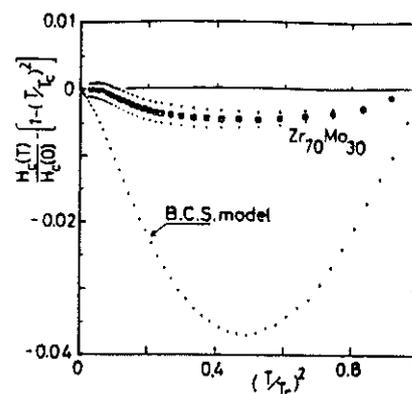


Fig. 4. Deviation function for the thermodynamic critical field H_c . Error bars result from the indetermination on the limit of integration related to the width of T_c .

The reduced specific heat jump at T_c , $(\Delta C/\gamma T_c) = 2.12$, a value larger than the B.C.S. one (1.43) expected for a weak-coupling superconductor. In Fig. 3, the electronic specific heat plotted as $\log C_e/\gamma T_c$ versus T_c/T shows an exponential decay with a slope of 1.51, somewhat larger than the B.C.S. value of 1.44. The thermodynamic critical field $H_c(T)$ is obtained from the specific heat below T_c [1]. The ratio $\gamma T_c^2/H_c^2(0)$ is 0.149, smaller than the B.C.S. value of 0.168. The thermal variation $H_c(T)$ is analysed as the deviation from the parabolic law, which is a sensitive test to evaluate the coupling strength. It is plotted in Fig. 3 versus $(T/T_c)^2$.

All these results indicate a significant deviation from a weak-coupling behaviour described by the B.C.S. model like that, for instance, of crystalline niobium characteristic of an intermediate-coupling superconductor [10]. This is confirmed by the electron-phonon coupling parameter $\lambda = 0.77$ calculated from the McMillan formula [11] (with $\mu^* = 0.13$ and $\theta_D = 150$ K). The coupling character is therefore stronger than that of Zr-Cu and Zr-Ni which were found to be weak-coupling superconductors.

Varma and Dynes [12] pointed out that in a plot of λ versus $N_0(E_F)$ (the bare density of states $= N_\gamma(E_F)/(1 + \lambda)$), the experimental data for a given series of

Table 1. Thermodynamic parameters and transport properties of amorphous $Zr_{70}Mo_{30}$

γ	$N_\gamma(E_F) = \frac{3\gamma}{\pi^2 k_B^2}$	$N_0 = \frac{N_\gamma}{1 + \lambda}$	β	θ_D	$H_c(0)$	ρ_{273K}	$\left(\frac{dH_c}{dT}\right)_{T_c}$
(mJ mole ⁻¹ K ⁻²)	(states eV ⁻¹ atom ⁻¹)		(mJ mole ⁻¹ K ⁻⁴)	(K)	(Oe)	($\mu\Omega$ cm)	(kOe K ⁻¹)
7.20 ± 0.1	3.05	1.72	0.580 ± 0.002	150	840	152	25 ± 1

crystalline transition metals and alloys lie on two well defined lines according to whether E_F is located in the upper or lower half of the d -band. Data for $4d$ -based amorphous alloys also lie on the same lines [13]. For $Zr_{70}Mo_{30}$ the result is in good agreement with the lower $4d$ -band line corresponding to the bonding half-band, as expected for alloys from two early transition metals. This result is close to that of crystalline niobium, due to close values of both λ and $N_0(E_F)$ [11]; this implies that the strength of coupling is mainly governed by the electronic properties in these metallic systems, independently of the Debye temperature.

RESISTIVITY AND UPPER CRITICAL FIELD

The resistivity $\rho(T)$ is plotted against T from T_c to room temperature in Fig. 5. It depicts the typical variation observed for amorphous metals with a negative temperature coefficient above about 10 K; with $\rho(273\text{ K}) = 152\ \mu\Omega\text{ cm}$, and $[\rho(10\text{ K}) - \rho(273\text{ K})]/\rho(273\text{ K}) = 4.8 \times 10^{-2}$. Superconductive fluctuations are apparent from T_c to about $3T_c$. They are responsible for the decrease of ρ with decreasing T in this range of temperature.

The upper critical field is measured resistively with H perpendicular to the sheet. Two examples of transitions measured at different constant temperatures by varying the field are shown in the insert of Fig. 5, together with the transition versus T at $H=0$. The slope of the critical field near T_c is: $H'_c = -(dH_c/dT)T_c = 25 \pm 1\text{ kOe K}^{-1}$.

The parameter $\kappa_1(T) = H_c(T)/\sqrt{2}H_c(T)$ is plotted against T/T_c in Fig. 6. Its thermal variation is in good

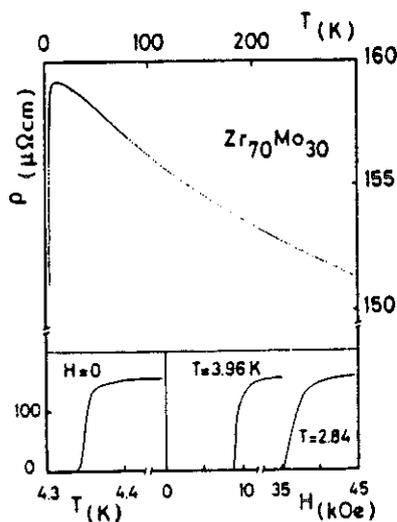


Fig. 5. Resistivity and superconducting transitions of amorphous $Zr_{70}Mo_{30}$.

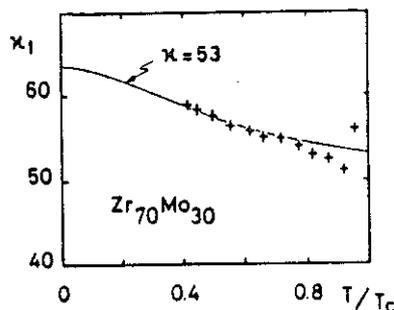


Fig. 6. Thermal variation of the κ_1 parameter.

agreement with that predicted by the G.L.A.G. model [14], also drawn in Fig. 6 with $\kappa = 53$. Deviations between experimental and calculated variations were larger in the case of Zr-Cu and Zr-Ni, but κ was of the same order of magnitude.

The formula

$$H'_c = 4.48 \times 10^{-5} \gamma \times \rho \quad (1)$$

using the measured values $\rho(10\text{ K}) = 159\ \mu\Omega\text{ cm}$ and $\gamma = 5.74 \times 10^3\text{ erg cm}^{-3}\text{ K}^{-2}$, gives a calculated slope of 40.9 kOe K^{-1} . As previously pointed out, especially for Zr-Ni [1], we note a large discrepancy between the measured and the calculated values. In all amorphous systems we have investigated up to now [2] we remark that large deviations between the experimental and calculated slopes are correlated to large TLS terms in the specific heat and also to large γ .

Indeed formula (1) has only been verified in case of amorphous alloys like Mo-Ru-B [15] or Zr-Cu [16], which exhibit γ values about two times smaller than for $Zr_{70}Mo_{30}$. Large densities of states could involve corrections to relation (1), not accounted for by the model. However, we still have not obvious explanations for these high γ values. Moreover, in order to conclude about the origin of these discrepancies, we need theoretical calculations for the effect of the T.L.S. on $H_c(T)$ which are as yet not available.

CONCLUSION

From this extensive calorimetric and resistive study of amorphous $Zr_{70}Mo_{30}$ which obeys the Collver-Hammond law, we conclude that it is an intermediate-coupling superconductor. The coupling strength and the electronic density of states are close to those of crystalline Nb. The corresponding data lie, in a Varma-Dynes plot, on the right lower $4d$ -band line, showing that the strength of the coupling is driven by the electronic properties.

This alloy exhibits a very high density of two-level systems. The discrepancy between the measured and

calculated upper critical field slope previously reported in weak-coupling $Zr-3d$ alloys is still observed: hence, the lack of correlation between this deviation and the coupling strength is confirmed. The effect of the TLS on the upper critical field needs to be clarified.

Acknowledgements – We wish to thank O. Béthoux for supplying the samples.

REFERENCES

1. O. Laborde, A. Ravex, J.C. Lasjaunias & O. Béthoux, *J. Low Temp. Phys.* **56**, 5/6, 461 (1984).
2. J.C. Lasjaunias, A. Ravex, O. Laborde & Béthoux, *Physica B-126*, III, 126 (1984).
3. M.M. Collver & R.H. Hammond, *Phys. Rev. Lett.*, **30**, 92 (1973).
4. S.J. Poon, *Solid State Commun.* **47**, 431 (1983).
5. M. Tenhover, D. Lukco & W.L. Johnson, *J. Non-Cryst. Solids* **61-62**, 1049 (1984).
6. E. Babić, R. Ristić, M. Miljak, M.G. Scott & G. Grogan, *Solid State Commun.* **39**, 139 (1981).
7. A. Ravex, J.C. Lasjaunias & O. Béthoux, *J. Phys. F: Met. Phys.* **14**, 329 (1984).
8. The purity specifications for parent materials are the following: for Mo, W: 50 ppm, Fe: 12 ppm, C: 10 ppm, other elements \leq 20 ppm; for Zr, Fe: 190 ppm, Hf: 90 ppm, Cr: 42 ppm, other \leq 20 ppm.
9. A. Ravex, J.C. Lasjaunias & O. Béthoux, *Physica B-107*, 395 (1981).
10. *Superconductivity* (Edited by R.D. Parks) Marcel Dekker, New York, 1969, p. 165 and 784–785.
11. W.L. McMillan, *Phys. Rev.* **167**, 331 (1968).
12. C.M. Varma & R.C. Dynes, p. 507 in *Superconductivity in d- and f-band Metals* (Edited by D.H. Douglass) Plenum, New York (1976).
13. W.L. Johnson & M. Tenhover, in *The Magnetic, Chemical, and Structural Properties of Glassy Metallic Alloys* (Edited by R. Hasegawa) CRC, Boca Raton (1982).
14. D. Saint-James & G. Sarma, Chap. 5 in *Type II Superconductivity*, Pergamon Press, Oxford and New York (1969).
15. S.T. Hopkins & W.L. Johnson, *Solid State Commun.* **43**, 537 (1982).
16. K. Samwer & H. v. Löhneysen, *Phys. Rev. B-26*, 107 (1982).

1986

SUPERCONDUCTING AND TRANSPORT PROPERTIES OF AMORPHOUS SPUTTERED $Zr_{100-x}Cu_x$ ALLOYS

O. Laborde⁺, J.C. Lasjaunias, F. Zougmore, O. Béthoux
Centre de Recherches sur les Très Basses Températures, C.N.R.S., BP 166,
38042 Grenoble-Cedex, France.

+ Also at the Service National des Champs Intenses (SNCI).

We present superconducting, specific heat and transport measurements on amorphous sputtered $Zr_{100-x}Cu_x$ ($19 \leq x \leq 32$) which are known to be more disordered than melt-spun alloys. No significant difference occurs on T_C , H_{C2} and ρ for these two kinds of materials, whereas calorimetric properties seem to be much more sensitive to the state of disorder.

In a previous work [1] we have reported on the superconducting properties of sputtered $Zr_{76}Cu_{24}$ and $Zr_{76}Ni_{24}$ alloys, studied by thermodynamical and transport techniques, and on the effect of thermal annealing. We present new results on the $Zr_{100-x}Cu_x$ system for concentrations* extended from $Zr_{81}Cu_{19}$ to $Zr_{68}Cu_{32}$. We compare them to alloys prepared by the liquid-quenching technique which is known to ensure a less disordered structural state than vapor-quenching technique. Samples are measured as prepared and after a soft annealing (1 hour at 200°C) well below the crystallization temperature in order to relax the disordered structure. Results are quoted in table I for the different samples. The alloys of concentration $x = 19$ appear to be particularly instable from calorime-

* In this paper we use analysed concentrations. They differ by less than 2 at.% from the nominal ones.

Laborde et al.

x	19			27		32	
	Sample II as-prepared	Sample I aged 5 months at room temp. annealed		as-prepared	annealed	as-prepared	annealed
T_c K	4.031	3.685	3.609	3.057	2.842	2.696	2.421
ρ (~ 10 K) $\mu\Omega\text{cm}$	180	170	168	187	188	185	177
$\frac{\rho_{\max} - \rho(293)}{\rho(293)} \times 100$	6.47	6.44	5.37	5.99	5.43	5.98	5.02
θ_D K	138	145	147	146.5	161	156	163
$N_{H_{c2}}$ states at 1eV^{-1}	1.83	2.03	2.12	1.76	1.71	1.63	1.77
N_γ states at 1eV^{-1}	4.95	2.3	5.2	4.55	4.15	2.70	3.15

Table I : Superconducting and thermodynamic parameters for $Zr_{100-x}Cu_x$.

tric investigations and they were extensively studied [2]. Especially, we report on two samples ((I) and (II)) ; only the most reliable values are discussed here.

The main results can be summarized as follow :

- The superconducting transition temperature T_c , determined from resistivity measurements, systematically decreases on annealing by about 0.2-0.3 K.
- The upper critical field slope at T_c (see Fig. 1), remains constant within the experimental uncertainty in the concentration range investigated, and is unaffected by annealing. $(\frac{dH_{c2}}{dT})_{T_c} = -28 \pm 1.5 \text{ kOe.K}^{-1}$.
- The electrical resistivity increases smoothly with x. However, we note that the absolute value of ρ is not known with a precision better than 10 or 15 % due to the large uncertainty on the sample dimensions. These former properties have been extensively established for melt-spun alloys [3-5], and our results are in very good qualitative and quantitative agreement with these ones.
- Thermal variation of the resistivity (normalized to ρ_{\max} which sets in near 10 K) is illustrated, for $Zr_{73}Cu_{27}$ before and after annealing, in Fig. 2. Results for other concentrations are shown in table I. The variation $\Delta\rho$ from room temperature to ρ_{\max} decreases when x increases for both as-prepared and for annealed alloys. $\Delta\rho$ also systematically decreases on annealing for a given concentration ; the same behaviour on thermal treatment has already been noted for melt-spun alloys [6]. These

x	19		27		32	
	Sample II as-prepared	Sample I aged 5 months at room temp.	as-prepared	annealed	as-prepared	annealed
T_c K	4.031	3.685	3.057	2.842	2.696	2.421
ρ (~ 10 K) $\mu\Omega\text{cm}$	180	170	187	188	185	177
$\frac{\rho_{\text{max}} - \rho(293)}{\rho(293)} \times 100$	6.47	6.44	5.99	5.43	5.98	5.02
θ_D K	138	145	146.5	161	156	163
N_{Hc2} states at 1eV^{-1}	1.83	2.03	1.76	1.71	1.63	1.77
N_γ states at 1eV^{-1}	4.95	2.3	4.55	4.15	2.70	3.15

Table I.

Superconducting and transport properties of Zr-Cu

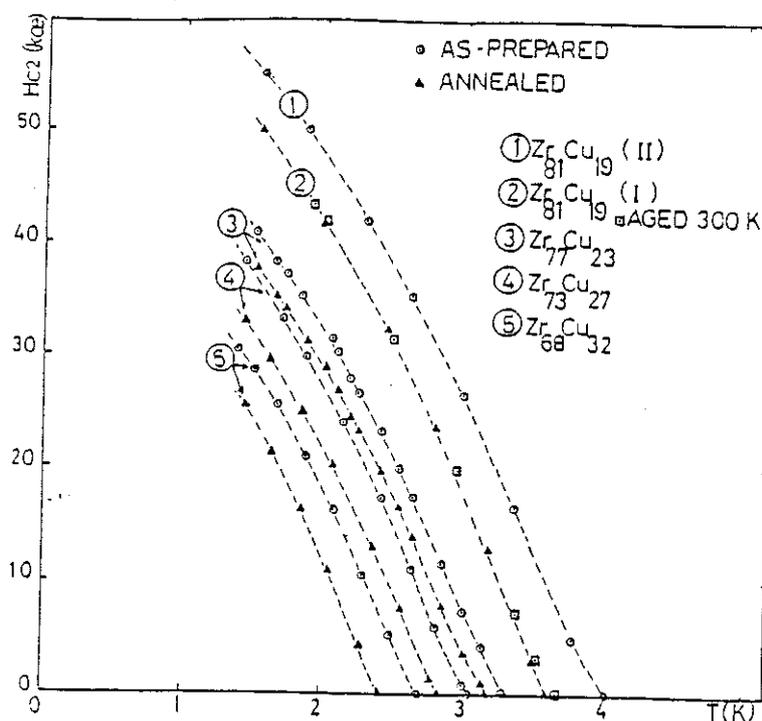


Fig. 1 : Upper superconducting critical field of $Zr_{100-x}Cu_x$

results can be explained in the framework of the Ziman model. Indeed we note a strong correlation between the resistivity variation characterized by T^* ($\frac{\rho(T^*)}{\rho_{max}} = 0.96$; see Fig. 2) and the Debye temperature θ_D deduced from specific heat measurement. The inset of Fig. 2 shows that T^* is proportional to θ_D . Above 10 K, when superconducting fluctuations are negligible, ρ is then only function of T/θ_D as predicted by the Ziman model, and as it has been shown with no adjustable parameters for $Zr_{76}Ni_{24}$ [7].

e) From the slope of H_{c2} near T_c and the resistivity, we can deduce the electronic density of states $N_{H_{c2}}^*$ in the same way as in ref. 7. Values are reported in table I together with N_γ obtained from the γ coefficient of specific heat. We remark again that large discrepancies occur, specially for small x , between these two independent determinations. This unexpected result seems closely related to the high degree of structural disorder of these alloys, since it does not appear on melt-spun Zr-Cu [3]. Some explanations were previously put forward [7,8]. We only mention that this effect could result from weak localization [9] induced by strong disorder. Theoretical calculations are now available for the superconducting properties. Transport measurements are a good tool to obtain the microscopic parameters necessary to test these models.

* and figure 3, adjoined

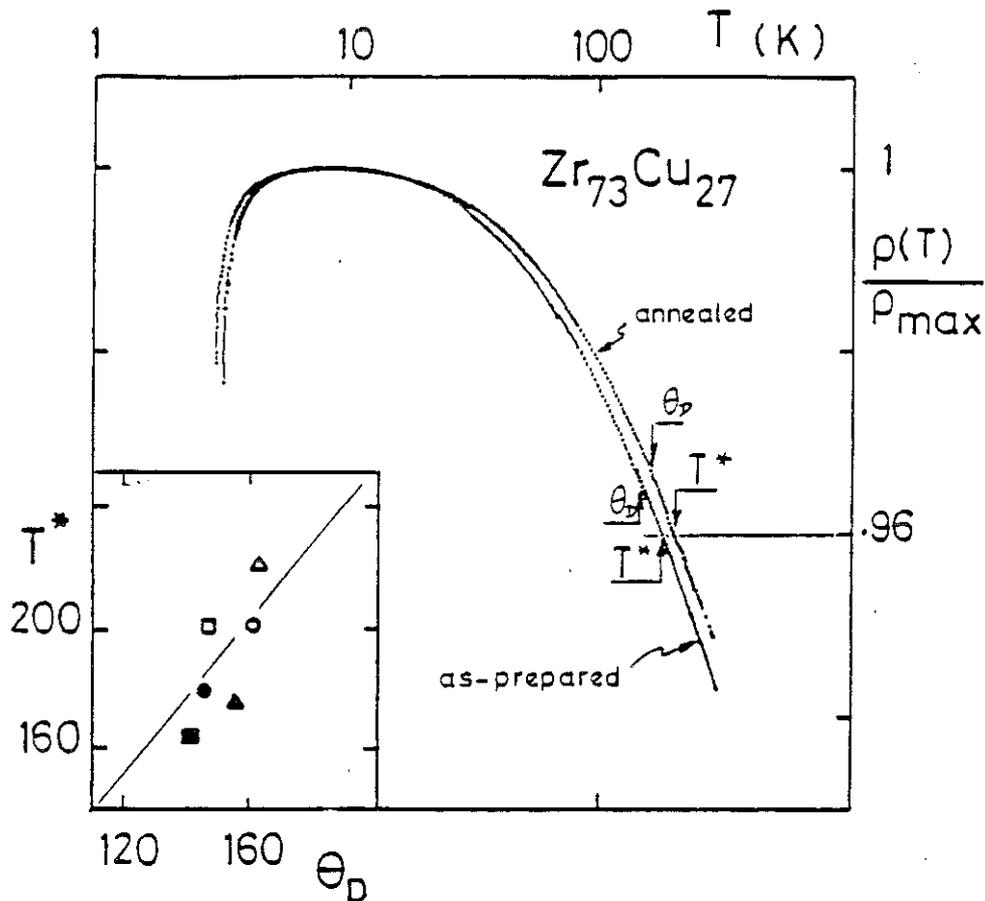
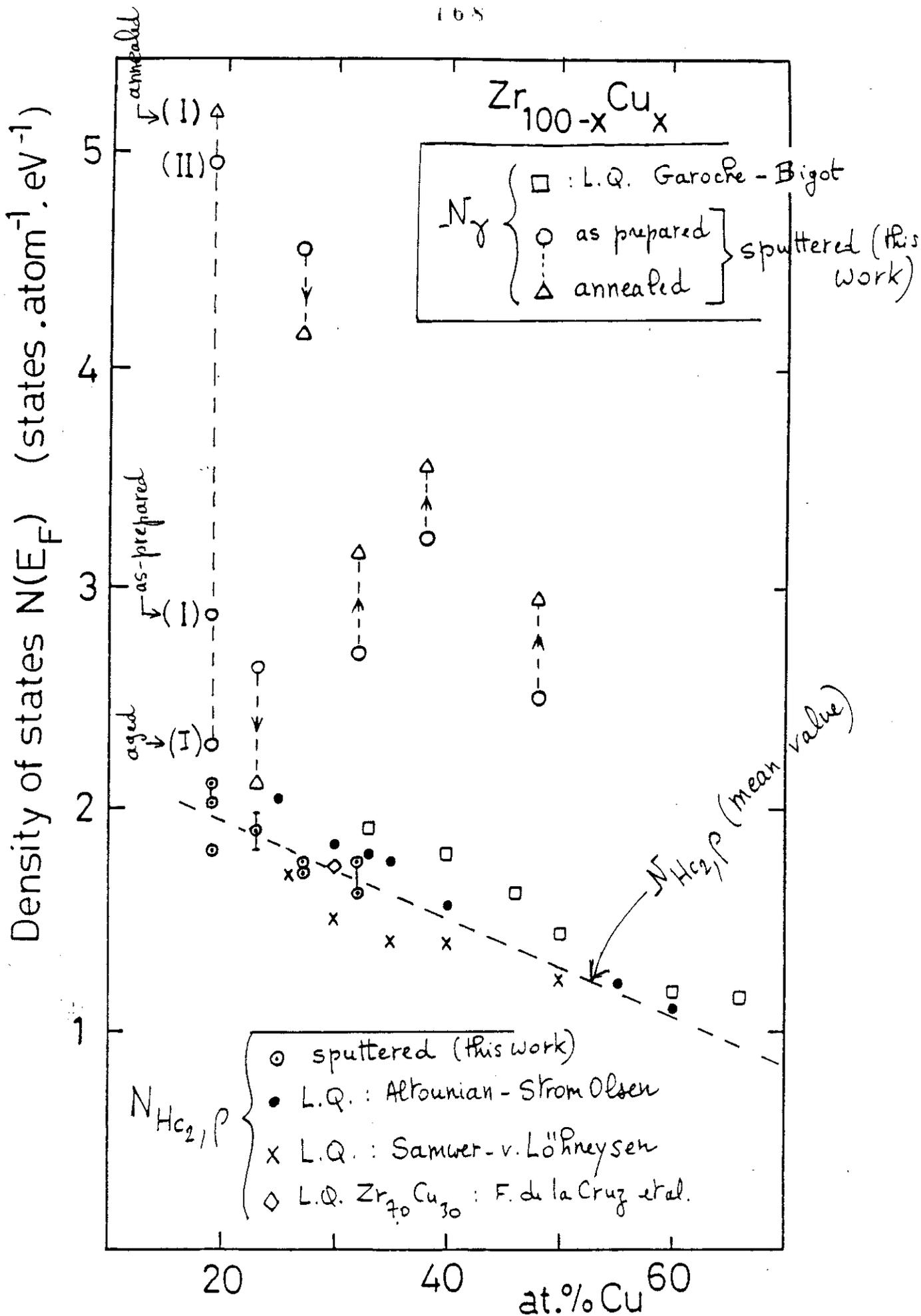


Fig. 2 : Resistivity of $Zr_{73}Cu_{27}$ before and after annealing. In the inset : as-prepared : \blacksquare $x = 19$; \bullet $x = 27$; \blacktriangle $x = 32$; annealed : \square $x = 19$; \circ $x = 27$; \triangle $x = 32$.

REFERENCES

- [1] Lasjaunias J.C., Ravex A., Laborde O. and Béthoux O., *Physica B* 126, 126 (1984).
- [2] Lasjaunias J.C., Zougmore F., and Béthoux O. (this conference) and Lasjaunias J.C. and Zougmore F., to be published.
- [3] Samwer K. and von Löhneysen H., *Phys. Rev. B* 26, 107 (1982).
- [4] Altounian Z and Strom Olsen J.O., *Phys. Rev. B* 27, 4149 (1983)
- [5] Civale L., de La Cruz F. and Luzuriaga J., *Solid State Commun.* 48, 389 (1983).
- [6] Guimpel J. and de La Cruz F., *Solid State Commun.* 44, 1045 (1982).
- [7] Laborde O., Ravex A., Lasjaunias J.C. and Béthoux O., *J. Low Temp. Phys.* 56, 461 (1984).
- [8] Lasjaunias J.C., Laborde O., Ravex A., Zougmore F., *Solid State Commun.* 54, 835 (1985).
- [9] Lee P.A. and Ramakrishnan T.V., *Rev. Mod. Phys.* 57, 287 (1985).



— Fig. 3 —

LOW-TEMPERATURE THERMODYNAMIC PROPERTIES OF AMORPHOUS SPUTTERED $Zr_{100-x}Cu_x$ ALLOYS: COMPARISON TO MELT-SPUN ALLOYS

F. Zougmore, J.C. Lasjaunias, O. Laborde* and O. Béthoux

Centre de Recherches sur les Très Basses Températures, CNRS
BP 186 X, 38042 Grenoble-Cedex (France)

*Also at the Service National des Champs Intenses (S.N.C.I.)

Abstract

Amorphous superconducting $Zr_{100-x}Cu_x$ alloys prepared by sputtering were investigated by low-temperature specific heat measurements and compared to corresponding liquid-quenched (L.Q.) alloys. Whereas the superconducting transition temperatures are very close for the two kinds of alloys, both the electronic and the phonon contributions are much higher for the sputtered alloys. Structural relaxation induces large variations of these thermodynamic properties, a behavior also at variance with L.Q. alloys which appear to be in a more stabilized amorphous state than these vapor-quenched materials.

1. INTRODUCTION

There is a growing evidence for a dependence of the low-temperature properties of amorphous metallic alloys upon the conditions of preparations, e.g., either by vapor-quenching (V.Q.) or liquid-quenching (L.Q.) techniques [1], and also for a different amplitude of the effect of structural relaxation. In fact, it is now demonstrated that sputtered samples exhibit a more disordered structure than L.Q. ones: this structural state is probably intermediate between that of thin films condensed on a cold substrate and that of melt-spun ribbons. Following the earlier work on sputtered $Zr_{76}Ni_{24}$ and $Zr_{76}Cu_{24}$ [2,3], we report on low-temperature thermodynamic properties of sputtered $Zr_{100-x}Cu_x$ alloys, which have already been extensively studied in the case of melt-spun samples.

2. EXPERIMENTAL

The present samples, in form of foils about 80 to 100 μm thick, are prepared by a high-rate (10 $\mu m/h$) D.C. magnetron sputtering technique [3] at a deposition temperature of 77 K, in the concentration range $19 \leq x \leq 48$ (analysed compositions). No presence of hydrogen was detected up to 1 at.%. All characterization data such as: mass density, X-ray diffraction halo, electrical resistivity [3,4], crystallization and glass-transition temperatures [5] are in excellent agreement with corresponding L.Q. alloys. About 1 g sample was used for the specific heat (C_p) measurements in the temperature range 0.1 to 7 K, using a transient heat-pulse technique [3]. Samples were measured firstly in the "as-prepared" state (after being mounted at room temperature) and thereafter a thermal annealing of 1 hr at T_a well below T_x in order to relax the disordered structure; $T_a = 200^\circ C$ for $19 \leq x \leq 38$, $T_a = 250^\circ C$ for $x = 48$.

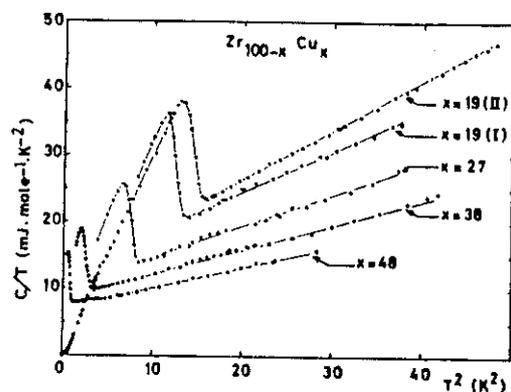


Fig. 1 : C/T against T^2 for sputtered alloys. All data, but for $x = 19$ (sample II), correspond to annealed samples.

3. RESULTS AND DISCUSSION

C_p data are shown in a C/T against T^2 plot (Fig. 1) for a series of alloys. Above the well-defined superconducting transitions, data are in good agreement in this temperature range with the usual $C = \gamma T + \beta T^3$ law. From the electronic coefficient γ one obtains the density of states (DOS) $N_\gamma(E_F) = 3\gamma/\pi^2 k_B^2$, and from the lattice T^3 term, the Debye temperature $\theta_D = [(12/5)R\pi^4/\beta]^{1/3}$. The main results are the following :

a) the T_c values are very similar to those of L.Q. alloys [6-8], like their systematic depression by 0.2-0.3 K upon annealing (Fig. 2). Hence, there is not a drastic influence on T_c from this type of disorder, contrary to $N(E_F)$ or θ_D (see below).

b) The θ_D values (Fig. 3) are lower than in L.Q. alloys : this is coherent with a more disordered structure, thereby a more loosely connected lattice. Annealing induces a systematic increase of θ_D , what means an increase of stiffness of the material. Note that a rather similar behavior also occurs for the low-energy excitations (or two-level systems : TLS)[5] : a much larger density of states compared to L.Q. alloys, and its systematic reduction on annealing. These effects of annealing are at variance with L.Q. alloys, for which no systematic significant variations are reported, neither for θ_D , nor for the T.L.S. excitations [9-11]. These results are understandable since melt-spun alloys have already reached a more "stabilized" state, defined by a much lower configurational enthalpy than the sputtered ones, due to their very different quenching

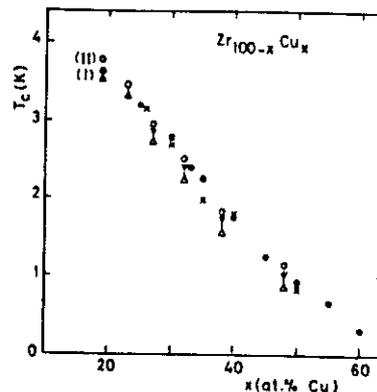


Fig. 2 : Superconducting transition temperature - Sputtered samples : (o) as-prepared, (Δ) annealed, (\blacktriangle) highly-relaxed ($x=19$) - Melt-spun (as-prepared state) : (x) ref. 6, (\bullet) ref. 7.

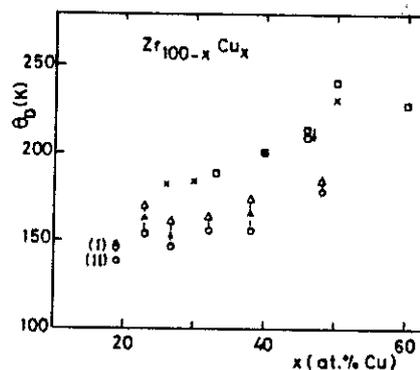


Fig. 3 : Debye temperature - Sputtered samples : same symbols as in Fig. 2 - Melt-spun : (x) ref. 6, (\square) ref. 8.

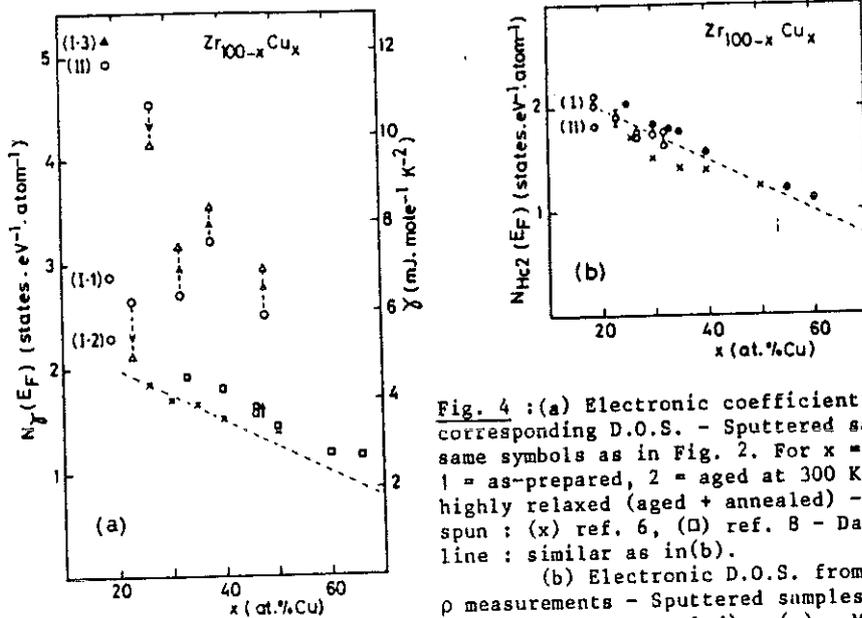


Fig. 4 : (a) Electronic coefficient γ and corresponding D.O.S. - Sputtered samples : same symbols as in Fig. 2. For $x = 19$ (I), 1 = as-prepared, 2 = aged at 300 K, 3 = highly relaxed (aged + annealed) - Melt-spun : (x) ref. 6, (\square) ref. 8 - Dashed line : similar as in (b).
 (b) Electronic D.O.S. from H_{c2} and ρ measurements - Sputtered samples (either as-prepared or annealed) : (o) - Melt-spun : (x) ref. 6, (\bullet) ref. 7, (\diamond) ref. 14 - Dashed line : mean value from these data.

processes [5], and consistent with an overall lower density of states for the vibrational spectrum (including the TLS excitations).

c) This property of a less stable structure is particularly evidenced in the case of the electronic D.O.S. $N_\gamma(E_F)$ (Fig. 4a) : γ values are much larger than for L.Q. alloys, especially at high Zr content. In the same time γ becomes very sensitive to thermal treatment, but a systematic variation is no more obeyed : generally the D.O.S. increases on annealing, except for $x = 23$ and 27. This effect was already detected, but at a less extent, in a few L.Q.: $Zr_{54}Cu_{46}$ [8] and $Zr_{72}Cu_{28}$ [10]. For $Zr_{81}Cu_{19}$, a composition which cannot be prepared by melt-spinning, the variations of γ between two different samples (I and II), or for a same sample (I) upon the thermal history, reach a factor of two. Note, once more, that this has very little effect on T_c (Fig. 2). This feature is not still cleared up. In these transition-metal alloys, $N(E_F)$ is determined by the d orbitals of Zr, very local in character. At large Zr content, such a high D.O.S. could be induced by elongated Zr-Zr bonds, giving rise to a narrow localized band centered at the Fermi level. The existence of elongated Zr-Zr pairs are not to be excluded, in regards to EXAFS results [12] which confirm the large topological disorder concerning the Zr-Zr pairs.

Another striking feature is the discrepancy which exists between the value of $N_\gamma(E_F)$ and the D.O.S. calculated within the G.L.A.G. theory of superconductivity from the upper critical field slope dH_{c2}/dT at T_c and the resistivity ρ [13] : $H_{c2} \propto -\rho x N_{Hc2}(E_F)$. The agreement between both kinds of alloys is recovered for $N_{Hc2}(E_F)$ (Fig. 4b), which depends now very little on structural relaxation, contrary to N_γ .

Below T_C , the condensation of quasi-particles into Cooper pairs is observed by the exponential decay of the electronic specific heat $C_{es} = ae^{-bT_C/T}$. This process is complete since there is no residual electronic term at very low temperature and since the criterion of equality of entropy is verified within 5 to 10 % for both normal and superconducting states at T_C : $S_n(T_C) = S_s(T_C)$, supposing that $C_{en}(T) \equiv \gamma T$ still below T_C [4]. Therefore these high γ values don't lead to an abnormal superconductivity behavior. The superconducting coupling strength varies continuously from weak (B.C.S. behavior) for $Zr_{52}Cu_{48}$ to intermediate for $Zr_{81}Cu_{19}$. Finally, the B.C.S. relation which relates together T_C , θ_D and the electronic D.O.S. $N(0)$:

$$\frac{T_C}{\theta_D} = A \exp\left(-\frac{1}{N(0)V}\right), \quad V \text{ being the net attractive interaction potential,}$$

is very well obeyed either for the as-prepared or annealed series if one uses for $N(0)$ the value calculated from H_{C2} and ρ , which varies almost linearly with the Zr content (dashed line in Fig. 4b). Values of V are close to 0.4 eV, in good agreement with other crystalline transition metal alloys [15].

In conclusion, from a comparative study with L.Q. alloys, the higher degree of disorder in these sputtered alloys influences quite differently the physical parameters investigated: almost no modification for the transport and superconducting properties (resistivity, H_{C2} , T_C , coupling strength), but a large effect for the thermodynamic quantities related to the Debye temperature, the electronic D.O.S. at E_F and the TLS excitations.

References

- [1] See for example Proc. of 6th Int. Conf. on Liquid and Amorphous Metals (Garmisch - RFA) 1986.
- [2] Lasjaunias J.C., Ravex A., Laborde O. and Béthoux O., Proc. of LI-17 Conf., Physica (1984) 126B, 126.
- [3] Ravex A., Lasjaunias J.C. and Béthoux O., J. Phys. F : Met. Phys. (1984) 14, 329.
- [4] Zougmore F., Lasjaunias J.C. and Béthoux O., to be published.
- [5] Lasjaunias J.C., Zougmore F. and Béthoux O., this conference.
- [6] Samwer K. and v. Löhneysen H., Phys. Rev. B (1982) 26, 107
- [7] Altounian Z. and Strom-Olsen J.O., Phys. Rev. (1983) 27, 4149.
- [8] Garoche P. and Bigot P., Phys. Rev. B (1983) 28, 6886
- [9] Grondy S., v. Löhneysen H., Schink H.J. and Samwer K., Z. Phys. B (1983) 51, 287.
- [10] Tebbe J. and Samwer K., Z. Phys. B (1986) 63, 163.
- [11] Garoche P., Calvayrac Y., Cheng W. and Veyssié J.J., J. Phys. F : Met. Phys. (1982) 12, 2783.
- [12] Sadoc A. and Lasjaunias J.C., J. Phys. F : Met. Phys. (1983) 13, 1021.
- [13] Laborde O., Lasjaunias J.C., Zougmore F. and Béthoux O., Proc. of 6th Int. Conf. on Liquid and Amorphous Metals (Garmisch-1986).
- [14] Civalé L., de la Cruz F. and Luzuriaga J., Solid State Commun. (1983) 48, 389.
- [15] Morin F.J. and Maita J.P., Phys. Rev. (1963) 129, 1115.

ANNEXE 3 : CHALEUR SPECIFIQUE DES COMPOSES
UNIDIMENTIONNELS : $(TaSe_4)_2I$, $NbSe_4$

Contributions of Phonons and of Low-Energy Excitations to the Specific Heat of the Quasi One-Dimensional Compound $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$

K. Biljaković,^(a) J. C. Lasjaunias, F. Zougmoré, and P. Monceau

Centre de Recherches sur les Très Basses Températures, Centre National de la Recherche Scientifique, 38042 Grenoble Cédex, France

F. Levy

Institut de Physique Appliquée, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, CH-1015, Lausanne, Switzerland

and

L. Bernard and R. Currat

Institut Laue-Langevin, 38042 Grenoble Cédex, France
(Received 21 July 1986)

Measurements of the specific heat of quasi one-dimensional conductors, $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$ and $(\text{NbSe}_4)_3\text{I}$, between 0.1 and 8 K, are reported. Whereas no deviation from the T^3 law occurs at low temperature for $(\text{NbSe}_4)_3\text{I}$, we have measured two anomalies in $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$: an excess heat capacity with a peak at $T = 1.75$ K and a specific heat which follows a $T^{0.2}$ law below 0.4 K. We ascribe this excess heat capacity to the charge-density-wave phase excitations above their pinning frequency in the insulating Peierls state ($T_p = 263$ K).

PACS numbers: 65.40.Em, 63.20.Dj, 63.50.+x, 72.15.Nj

It is now well known that many few-dimensional compounds are unstable and undergo a Peierls transition at a critical temperature, T_p .¹ This instability is characterized by the opening of an electronic gap at the Fermi level, by a softening in the phonon spectrum at $Q = 2k_F$ with k_F the Fermi wave vector, and by a modulation of the electron charge density with the same periodicity called a charge-density wave (CDW). Below T_p the soft-phonon branch splits into two different modes²⁻⁴: an opticlike amplitude mode and an acousticlike phase mode. For ideal one-dimensional conductors, when Q is incommensurate with the lattice, the phase mode or phason exists at zero frequency and corresponds to the current provided by the sliding motion of the CDW as proposed by Fröhlich.⁵ In real systems, as shown by Lee, Rice, and Anderson,³ the gapless character of the phase mode is destroyed through various mechanisms, especially impurity pinning.

Recently, the interest has focused on several families of one-dimensional inorganic compounds undergoing Peierls transitions, namely, transition-metal trichalcogenides (NbSe_3 , TaS_3), blue bronze, and halogenated transition-metal tetrachalcogenide $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$.⁶ In these compounds an extra dc current appears when the applied electric field is higher than a threshold value (typically 0.1–1 V/cm). This extra conductivity has been ascribed to Fröhlich-type conduction when the CDW becomes unpinning and moves through the crystal.⁶ By complex-impedance measurements in the millimeter-wave range the pinned sliding model for NbSe_3 and TaS_3 is found to be overdamped with a

spectral response in the megahertz-gigahertz range,⁷ whereas for $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$ this mode is underdamped, indicating a pinning frequency⁸ of 35 GHz or 1.7 K. The frequency of this pinned mode is just in the right frequency range to allow for the detection of CDW excitations by thermodynamical measurements.

Hereafter we report on heat-capacity measurements on $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$ and, for comparison, on $(\text{NbSe}_4)_3\text{I}$. These compounds consist of parallel $M\text{Se}_4$ chains well separated from one another by halogen atoms. In each $M\text{Se}_4$ chain the metal atom is located at the center of a rectangular antiprism of eight Se atoms. The d_{z^2} band filling of the transition metal M can be varied according to the composition. This change in band filling leads to quite different structural and electrical properties: $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$ and $(\text{NbSe}_4)_3\text{I}$ undergo a Peierls transition at $T_p = 263$ K and $T_p = 285$ K, respectively,⁶ while $(\text{NbSe}_4)_3\text{I}$ exhibits a ferrodistorptive structural phase transition at $T = 274$ K.⁹

We have performed specific-heat measurements between about 0.1 and 8 K in a dilution refrigerator with a transient heat pulse technique. In comparison to our previous experiments¹⁰ on NbSe_3 in which we used a ball of many NbSe_3 fibers, the present experiments were done on a sample consisting of three single-crystal pieces, 0.298 g for $(\text{NbSe}_4)_3\text{I}$, 0.248 g for $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$, glued together by means of epoxy on a silicon platelet. The platelet is in contact with a second silicon plate equipped with the thermometer and the thermal link. The heater was also glued on the top of the sample. The exact heat capacity of the addenda, which were the same for both samples (mC_{add}

$= 4.05T + 7.9T^3$ ergs \cdot K $^{-1}$), was determined by weighting all parts of them, especially the glue and the grease, and by means of a blank experiment. Since earlier measurements,¹⁰ the accuracy of the technique has been improved by an automatic analysis of the exponential transients.

The raw data, corrected for addenda, are represented in Figs. 1 and 2 as C/T^3 vs T in a log-log plot, in order to point out deviations from the expected Debye T^3 law. For $(\text{NbSe}_4)_3\text{I}$, C_p exactly obeys a βT^3 law below 3.2 K with $\beta = 145\text{--}146$ ergs \cdot g $^{-1} \cdot$ K $^{-4}$ (or 19.7 mJ \cdot mole $^{-1} \cdot$ K $^{-4}$). The increasing scatter of data below 0.2 K is evidently due to the decreasing contribution of the sample in the total heat capacity: less than 25%–30%. Above 3.5 K a deviation from the cubic law occurs, in the form of a slight bump at 4.5 K followed by a variation less rapid than T^3 , exactly as $T^{2.6}$. This deviation can be accounted for, in a general way for crystals, by the departure from the Debye law. Indeed, from the value of β we can extract a Debye temperature of 46.2 K from

$$\theta_D = [\frac{12}{5}\pi^4 R (1/\beta)]^{1/2}, \quad (1)$$

R being the gas constant $= 8.314$ J \cdot mole $^{-1} \cdot$ K $^{-1}$. This very low value can explain the deviation from the T^3 regime above $T \cong \theta_D/10$. Moreover, this deviation can be preceded by a slight bump in such a C/T^3 diagram.¹¹

From the θ_D value, one can calculate a mean Debye sound velocity v_D :

$$1/\theta_D^3 \propto 1/\rho v_D^3 \text{ or } 1/v_D^3 = 6\pi^2 h^3 R/k_B^4 V \theta_D^3, \quad (2)$$

ρ being the mass density and V the molar volume. With $\rho = 5.2$ g \cdot cm $^{-3}$ and $M = 1353$ g, one obtains $v_D = 1.17 \times 10^5$ cm \cdot sec $^{-1}$; since the transverse acoustic sound velocity is much smaller than the longitudinal one¹² the mean velocity $3v_D^{-3} = 2v_t^{-3} + v_l^{-3}$ reduces to $2v_t^{-3}$. Then $v_t \cong 1.0 \times 10^5$ cm \cdot sec $^{-1}$.

Let us now consider the data of $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$ plotted in a similar way as C/T^3 vs T in Fig. 2. When compared with $(\text{NbSe}_4)_3\text{I}$, two features appear which are totally absent in the previous compound: first, a bump with a

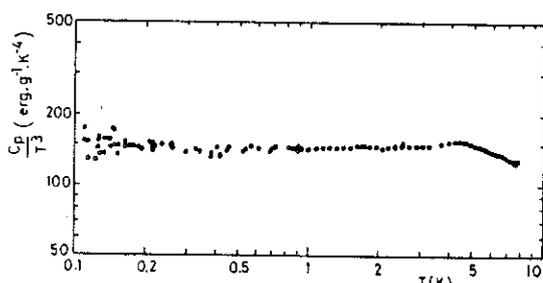


FIG. 1. Specific heat of $(\text{NbSe}_4)_3\text{I}$ divided by T^3 .

rather well-defined maximum at $T = 1.75$ K, and second, a progressive departure from the cubic law below 0.4 K, which looks like that due to the low-energy excitations in disordered materials. We note that in the same temperature range an instability is observed. This is shown in the inset of Fig. 2. The upper values (triangles) of C_p are data taken on heating of the sample very slowly after it has been cooled for the first time from 0.6 K to the lowest temperature within a few hours. When 0.35 K was reached the specific heat dropped; this is confirmed by a change in the thermal diffusivity of the sample as seen from the response to the heat pulse. Further temperature cycling leads to reversible specific-heat data with the lower values (open circles in Fig. 2).

In order to analyze the two anomalies, it is now necessary to subtract from the total specific heat that of acoustic phonons. We estimate this acoustic contribution C_{ac} from that of $(\text{NbSe}_4)_3\text{I}$, by the variation of density and sound velocity between the two compounds [Eq. (2)]. For $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$, $\rho = 6.34$ g \cdot cm $^{-3}$ ($M = 1120$ g), and the transverse sound velocity has been shown to be larger by about 5% in comparison to $(\text{NbSe}_4)_3\text{I}$.¹² This leads to $\beta = 100 \pm 5$ ergs \cdot g $^{-1} \cdot$ K $^{-4}$ (11.2 mJ \cdot mole $^{-1} \cdot$ K $^{-4}$) and $\theta_D = 56$ K. It is apparent that this βT^3 value crosses the data at 7 K, which is unphysical. By a complete analogy with $(\text{NbSe}_4)_3\text{I}$, we suppose that C_{ac} deviates from the T^3 variation as soon as $T \cong \theta_D/10$, i.e., $T \cong 5.5$ K, and then obeys a

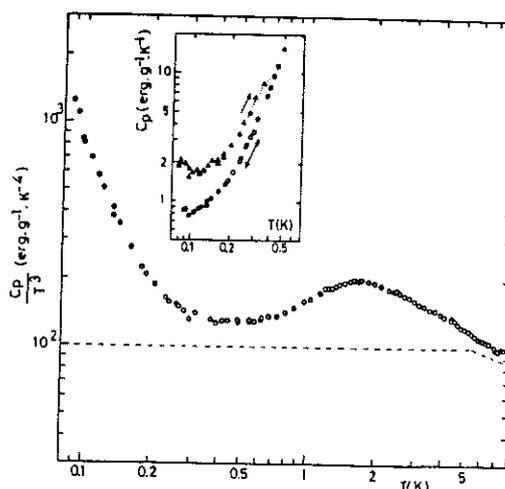


FIG. 2. Specific heat of $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$ divided by T^3 . Dashed line: The estimated phonon contribution. Inset: The low- T data below 0.5 K in a direct C_p vs T plot. The two sets of data represent a metastable state measured on heating after a rapid cooling from 0.6 to 0.07 K (triangles) and the stable reversible state measured at slow cooling or heating rate (circles).

similar $T^{2.6}$ variation, weighted by the actual β values: $C_{ac} = 197 T^{2.6} \text{ ergs} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. The variation of C_{ac} is shown in Fig. 2 and the residual specific heat, after subtraction of this contribution, in Fig. 3. The two anomalies obviously related to the Peierls state of $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$ are clearly defined.

First, let us consider the higher-temperature regime. The effect of CDW phase excitations on the heat capacity has been calculated by Boriack and Overhauser.¹³ Some controversial experiments about the possible existence of specific-heat anomalies associated with phasons have been reported on alkali metals such as rubidium¹⁴ and potassium.¹⁵ If the CDW phase excita-

$$C_\phi = 3N_\phi k_B (T/\theta_\phi)^3 \int_{T/\theta_\phi}^{\theta_\phi/T} (x-x_0)^2 [x^2 e^x / (e^x - 1)^2] dx, \quad (3)$$

with $x = \hbar\nu/kT$. We keep ν_0 , N_ϕ , and θ_ϕ as free parameters. The best fit corresponds to $\nu_0 = 45 \text{ GHz}$ and $\theta_\phi = 13 \text{ K}$ which leads to $N_\phi/N \sim 9\%$ with N the Avogadro number.¹⁶ Fits of Eq. (3) with values of $\theta_\phi = 10, 13, \text{ and } 16 \text{ K}$ are drawn in Fig. 3.

The CDW wave vector in $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$ has been found to be $(0.05, 0.05, 0.090 \pm 0.005)$ depending on samples, by both x ray¹⁷ and neutron scattering.^{18,19} Acoustic-mode dispersions in the vicinity of the satellite positions have been measured by inelastic neutron scattering.^{18,19} Additional measurements below T_p are in progress.²⁰ Clear evidence for a low-frequency inelastic feature is observed: The TA mode ($T = 300 \text{ K}$) measured at $70 \pm 10 \text{ GHz}$ (but at 35 GHz on another sample¹⁹) becomes critically damped at T_p . Below T_p a propagating mode is observed in the same frequency range which we interpret as the pinned phason mode. Below 100 K this mode is not detected as a result of low population factor. Experimentally the temperature θ_ϕ can be deduced from the phonon dispersion in the absence of electron-phonon coupling. The value of θ_ϕ obtained by the present analysis ($\theta_\phi = 13 \text{ K} = 260 \text{ GHz}$) is not inconsistent with the frequency of the "normal" TA mode (200 GHz) as measured at the CDW wave-vector position (see Fig. 2 in Ref. 19a).

When the phason contribution ($100 \text{ ergs} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-4}$) is subtracted the low-temperature ($T < 0.4 \text{ K}$) data in Fig. 3 follow a $T^{-2.78}$ law which corresponds to a variation of the heat capacity as $C = 1.1 T^{0.22 \pm 0.02} \text{ ergs} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Such a behavior of C at very low temperature is reminiscent of the results in amorphous materials; for instance, the amplitude of the anomaly is similar to that measured in insulating glasses.¹¹ However, in the latter case, the law is closer to T and results from a nearly constant distribution of energy splitting $n(E)$ between two-level systems. A CDW state is known to exhibit many metastable states at low temperature.²¹ We suggest²² that the excess heat capacity below 0.4 K is due to phonon-activated excitations between two CDW metastable energy levels. The cor-

rections are gapless, a supplementary term proportional to T^3 occurs at low temperature. But the phason contribution vanishes at a temperature θ_ϕ defined by $\hbar\nu_\phi = k_B\theta_\phi$, where ν_ϕ is the frequency at which the phason modes cannot be distinguished from the phonon modes. In our case this model has to be modified to take into account the pinning frequency at $q=0$. Therefore we analyze the excess heat capacity by a modified Debye excitation spectrum, with two cutoff frequencies—the lower one corresponding to the pinning frequency $\hbar\nu_0 = k_B T_0$, and the upper one analogous to a Debye temperature for phasons $\hbar\nu_\phi = k_B\theta_\phi$, on the assumption of one acoustic branch,¹³ N_ϕ being the number of phason excitations—as

responding density of states at $E \approx 0.25 \text{ K}$ is $1.4 \times 10^{23} \text{ states} \cdot \text{ergs}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$, about twice the value for vitreous silica.²³ To account for this unusual temperature variation, the density of states has to increase as $E^{-0.8}$ when the energy splitting decreases with a cutoff at low energy to obey the third thermodynamical law. It

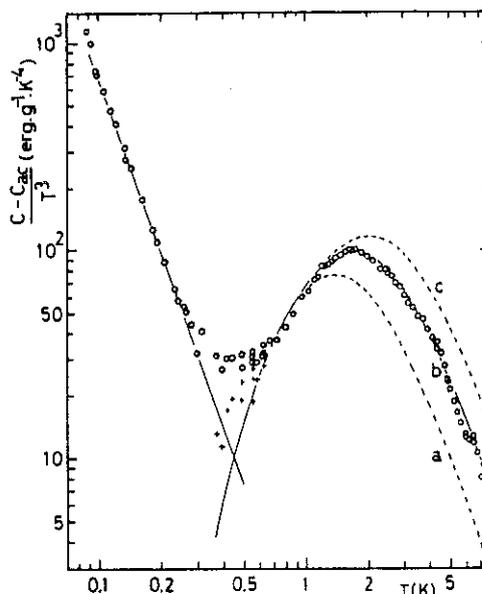


FIG. 3. Residual specific heat of $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$ after subtraction of the phonon contribution, C_{ac} , as shown by the dashed line in Fig. 2. Curves *a*, *b*, *c* are plots of the modified Debye law [Eq. (3)] with $\hbar\nu_0 = k_B T_0 = 45 \text{ GHz}$, and $\theta_\phi = 10 \text{ K}$ (*a*), 13 K (*b*), and 16 K (*c*). The solid straight line corresponds to a $T^{-2.78}$ variation. Pluses are the data obtained after subtraction of the low-temperature $T^{-2.78}$ variation.

has to be noted that this anomalous contribution takes place in the temperature range where, according to the cooling process, hysteresis has been observed as explained above and shown in Fig. 2.

In conclusion, the heat capacity of $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$ has revealed two extra terms in addition to normal phonon contribution: The first one has a maximum at $T = 1.75$ K and we attribute it to the CDW phase excitations. This contribution is well described by a Debye dispersion of low-energy modes with two cutoff frequencies, the phason analog of the Debye temperature at 13 K and the pinning gap of 45 GHz. Inelastic neutron scattering has revealed a propagating mode in the same frequency range. The second extra contribution at $T < 0.4$ K is ascribed to metastable CDW states.

We are grateful to A. Bjeliš, E. Tutiš, and F. Zawadowski for stimulating discussions.

^(a)Permanent address: Institute of Physics of the University, P.O. Box 304, 41001 Zagreb, Yugoslavia.

- ¹J. Solyom, *Adv. Phys.* **28**, 201 (1979).
²A. W. Overhauser, *Phys. Rev. B* **3**, 3173 (1971).
³P. Lee, T. M. Rice, and P. W. Anderson, *Solid State Commun.* **14**, 703 (1974).
⁴W. L. McMillan, *Phys. Rev. B* **16**, 4655 (1977).
⁵H. Fröhlich, *Proc. Roy. Soc. London, Ser. A* **223**, 296 (1954).
⁶For a review, see P. Monceau, in *Electronic Properties of Inorganic Quasi One-Dimensional Compounds*, edited by P. Monceau (Reidel, Dordrecht, 1985), Pt. 2, p. 139; G. Grüner and A. Zettl, *Phys. Rep.* **119**, 117 (1985).
⁷S. Sridhar, D. Reagor, and G. Grüner, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 1196 (1985).

⁸D. Reagor, S. Sridhar, M. Maki, and G. Grüner, *Phys. Rev. B* **32**, 8445 (1985).

⁹P. Gressier, A. Meerschaut, L. Guemas, J. Rouxel, and P. Monceau, *J. Solid State Chem.* **51**, 141 (1984).

¹⁰J. C. Lasjaunias and P. Monceau, *Solid State Commun.* **41**, 911 (1982).

¹¹See, for example, R. O. Pohl, in *Amorphous Solids—Low Temperature Properties*, edited by W. A. Phillips, *Topics in Current Physics Vol. 24* (Springer-Verlag, Berlin, 1981), p. 27.

¹²M. Saint-Paul, private communication.

¹³M. L. Boriack and A. W. Overhauser, *Phys. Rev. B* **18**, 6454 (1978).

¹⁴W. H. Lien and N. E. Phillips, *Phys. Rev.* **133**, A1370 (1964); G. F. Giuliani and A. W. Overhauser, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 1335 (1980).

¹⁵C. D. Amarasekara and P. H. Keesom, *Phys. Rev. Lett.* **47**, 1311 (1981); J. Van Curen, E. W. Hornung, J. C. Lasjaunias, and N. E. Phillips, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 1653 (1982).

¹⁶Correct fits can also be obtained with $\nu_0 \sim 35$ –50 GHz.

¹⁷K. B. Lee, D. Davidov, and A. J. Heeger, *Solid State Commun.* **54**, 673 (1985); H. Fujishita, M. Sato, and S. Hoshino, *Solid State Commun.* **49**, 313 (1984).

¹⁸H. Fujishita, S. M. Shapiro, M. Sato, and S. Hoshino, to be published.

^{19a}P. Monceau, L. Bernard, R. Currat, F. Levy, and J. Rouxel, *Physica (Amsterdam)* **136B**, 352 (1986).

^{19b}P. Monceau, L. Bernard, R. Currat, F. Levy, and J. Rouxel, to be published.

²⁰P. Monceau, L. Bernard, and R. Currat, to be published.

²¹R. J. Cava, P. Littlewood, R. M. Fleming, R. G. Dunn, and E. A. Rietman, *Phys. Rev. B* **33**, 2439 (1986); P. B. Littlewood, *Phys. Rev. B* **33**, 6694 (1986).

²²We thank F. Zawadowski for pointing out to us the possibility of metastable two-level systems in CDW compounds.

²³J. C. Lasjaunias, A. Ravex, M. Vandorpe, and S. Hunklinger, *Solid State Commun.* **17**, 1045 (1975).

AUTORISATION DE SOUTENANCE

DOCTORAT 3ème CYCLE, DOCTORAT-INGENIEUR, DOCTORAT USTMG

Vu les dispositions de l'Arrêté du 16 avril 1974,

Vu les dispositions de l'Arrêté du 5 juillet 1984,

Vu les rapports de Mme... de... C.O.E.R.... A.N.....

M. SOULETIE..... J.

M. ... Lougnon... François..... est autorisé
à présenter une thèse en vue de l'obtention du D. U. S. ... T. N. G.
..... physique... (spé. ... Instrumentation et Mesures)....

Grenoble, le... 26 JUIN 1987

Le Président de l'Université Scientifique
Technologique et Médicale



J. J. PRYAN

