

N° d'ordre :

T H E S E

présentée

A L'UNIVERSITE SCIENTIFIQUE
ET MEDICALE DE GRENOBLE

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

par

Eduardo DUCLA-SOARES

-:-:-

Sujet de la Thèse : CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'ANISOTROPIE DU GAP
DES SUPRACONDUCTEURS (Al, Cd, Zn), PAR MESURE DE LA CHALEUR SPECI-
FIQUE ET DE L'ATTENUATION ULTRASONORE

-:-:-

Soutenu le 2 juillet 1971 devant la Commission d'Examen

MM.	A. LACAZE	Président
	M. RENARD	
	J.D.N. CHEEKE	Examineurs
	M. TINKHAM	

J'exprime ma gratitude à Monsieur le Professeur LACAZE pour l'honneur qu'il m'a fait d'accepter la présidence du jury de cette thèse.

Je suis très sensible à l'honneur qu'a bien voulu m'accorder Monsieur le Professeur TINKHAM en acceptant de faire partie de ce jury.

Cette étude a été commencée en Octobre 1966 où j'ai été accueilli au Laboratoire par le regretté Professeur WEIL. Le sujet de recherche m'a été suggéré par Monsieur B.B. GOODMAN. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma reconnaissance.

Je remercie Monsieur le Professeur RENARD qui a bien voulu faire partie de ce jury.

Je remercie Monsieur le Professeur DREYFUS pour l'intérêt et les encouragements qu'il m'a prodigués.

Je ne saurais dire le prix de l'aide aussi efficace qu'amicale que j'ai trouvée auprès de Monsieur CHEEKE, Maître de Conférences associé, qui a assuré la direction de cette thèse. Ce travail lui doit beaucoup et je suis heureux de pouvoir lui exprimer toute ma gratitude.

Je remercie tous mes camarades du Laboratoire qui m'ont apporté une aide précieuse ; en particulier Messieurs THOULOZE, MALLIE, THOLLENCE, PICHE et Melle MARTINON.

Je remercie enfin Mademoiselle FAURE-BRAC qui a assuré la dactylographie de ce mémoire avec dévouement.

Ce travail a été effectué à l'aide d'une bourse
de l'Instituto de Alta Cultura de Lisbonne.

T A B L E D E S M A T I E R E S

	pages
RESUME ET PLAN DE LA THESE.....	1
PARTIE I.....	3
1) INTRODUCTION.....	4
a) Théorie B.C.S.....	4
b) Anisotropie du gap.....	4
c) Théorie d'Anderson.....	5
d) Modèle semi-phénoménologique de M.K.....	5
e) Propriétés globales.....	9
e ₁) variation de T _c avec	9
e ₂) autres propriétés globales.....	11
f) propriétés sélectives.....	12
f ₁) chaleur spécifique électronique T ≪ T _c	12
f ₂) atténuation ultrasonore.....	16
f ₃) autres propriétés sélectives.....	18
2) METHODE EXPERIMENTALE.....	20
a) Chaleur spécifique T < 1 K.....	20
a ₁) appareillage de mesure Al-Mg.....	20
a ₂) appareillage de mesure Cd-Zn.....	22
b) Chaleur spécifique 1 < T < 4 K.....	27
c) Résistivité T > 1 K.....	28
3) Résultats expérimentaux.....	32
a) Systèmes supraconducteurs hexagonaux.....	32
a ₁) échantillons.....	32
a ₂) résultats.....	33
b) Systèmes supraconducteurs cubiques.....	48
b ₁) échantillons.....	49
b ₂) résultats.....	49
c) Conclusions sur les mesures de chaleur spécifique....	58

PARTIE II.....	60
1) Généralités sur les ultrasons.....	61
a) Propagation des ultrasons dans les solides.....	61
b) Technique de mesure.....	65
2) Appareillage cryogénique.....	69
3) Atténuation ultrasonore dans les métaux et supra- conducteurs.....	72
a) Etat normal.....	72
b) Etat supraconducteur.....	75
c) Type de représentation pour obtenir le gap.....	77
4) Atténuation ultrasonore dans Al.....	80
a) Les échantillons.....	80
b) Les résultats.....	81
CONCLUSION.....	89
APPENDICE.....	92
BIBLIOGRAPHIE.....	94

Nos résultats sont très proches des conclusions théoriques. Pour l'Al, le problème de l'origine microscopique de l'anisotropie du gap est donc résolu.

Dans la première partie de ce mémoire, nous exposons les aspects les plus importants du modèle semi-phénoménologique de l'anisotropie du gap de MARKOWITZ-KADANOFF et de CLEM. Nous décrivons ensuite l'appareillage expérimental utilisé pour les mesures de chaleur spécifique et de résistivité. Nous présentons ensuite l'ensemble de nos résultats sur le Cd et le Zn et nos résultats sur la chaleur spécifique de l'Al.

Nous terminons cette partie par une conclusion sur l'ensemble de nos résultats et sur les propriétés de la chaleur spécifique dans l'étude de l'anisotropie du gap.

Dans la partie II nous présentons l'atténuation ultrasonore. Après une introduction sur les ultrasons dans les solides, nous décrivons l'appareillage expérimental et exposons nos résultats pour l'Al. Cette deuxième partie se termine par une synthèse des conclusions les plus importantes que nous avons pu dégager de nos résultats.

PARTIE I

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

=====

a) LA THEORIE DE B.C.S.

(1)

Dans la théorie de B.C.S. on part d'un modèle utilisant une surface de Fermi sphérique dans le métal et un spectre de phonons de DEBYE. On déduit que si l'interaction attractive électron - électron via phonon est plus forte que la répulsion coulombienne les électrons pourront former des paires, et que pour les détruire il faut fournir une énergie $\epsilon > \Delta$, où Δ est le "gap" d'énergie supraconducteur.

Dans ce modèle, la formation d'un état lié n'est possible que pour les électrons qui sont très près de la surface de Fermi et on a, comme on pouvait s'y attendre un gap isotrope. Cette théorie est fondamentalement correcte, elle explique une énorme quantité de propriétés physiques des supraconducteurs. Néanmoins, quand on analyse en détail les propriétés physiques mesurées, on constate qu'il y a généralement des désaccords, souvent assez faibles pour beaucoup de supraconducteurs. Pour les supraconducteurs qui nous intéressent, le Zn, Cd et Al, on a pensé à l'anisotropie du gap comme source possible de ces déviations.

b) L'ANISOTROPIE DU GAP

L'interaction électron - électron via phonon étant (souvent) à l'origine physique de la supraconductivité, on

s'attend à ce qu'une anisotropie de cette interaction entraîne une anisotropie du gap. Celle-ci peut être due :

- 1- Au spectre des phonons
- 2- A l'élément de matrice de l'interaction électron-phonon
- 3- A la densité d'états électroniques.

La symétrie du réseau joue donc un rôle dans l'anisotropie du gap (dans un métal le spectre des phonons et les propriétés électroniques sont anisotropes à un degré variant avec la symétrie du réseau).

c) LA THEORIE D'ANDERSON ⁽²⁾

ANDERSON a montré que pour les supraconducteurs sales ($l \ll \xi_0$, où l est le libre parcours moyen électronique et ξ_0 la longueur de cohérence du supraconducteur pur) l'anisotropie du gap est "effacée".

On peut expliquer l'origine physique de cet "effacement" de la manière suivante : si $l \ll \xi_0$, lors de l'interaction, qui se passe sur une étendue spatiale de ξ_0 , les électrons sont diffusés.

Cette interaction est donc moyennée dans toutes les directions de l'espace, ce qui implique un gap isotrope pour les supraconducteurs sales.

d) LE MODELE SEMI-PHENOMENOLOGIQUE DE MARKOWITZ-KADANOFF ⁽³⁾

Dans ce qui suit nous nous baserons sur les travaux de MARKOWITZ-KADANOFF et de CLEM ⁽⁴⁻⁷⁾.

Dans ce modèle on remplace l'élément de matrice V de la théorie de B.C.S. par

$$V_{pp'} = [1 + a(\vec{p})] V [1 + a(\vec{p}')] \quad (1)$$

où $a(\vec{p})$ est défini pour les moments \vec{p} près de la surface de Fermi, et ne dépend que de la direction de \vec{p} par rapport aux axes du cristal.

On impose aussi la condition :

$$\langle a(\vec{p}) \rangle = 0$$

où $\langle \quad \rangle$ signifie "moyenne prise sur la surface de Fermi".

La quantité qui représente l'anisotropie sera plutôt $\langle a^2(\vec{p}) \rangle$. Ce modèle doit bien représenter les supraconducteurs anisotropes pour des valeurs de $a(\vec{p}) \lesssim 0.25$ et $\langle a^2(\vec{p}) \rangle \lesssim 0.050$.

Si dans l'équation du gap

$$\Delta_p(T) = \sum_{p'} \frac{V_{pp'} \Delta_{p'}(T)}{2 E_p} \left[1 - 2 f(E_{p'}) \right] \quad (2)$$

où $f(E)$ représente la fonction de Fermi et E_p est défini par

$$E_p = \left| \sqrt{E_p^2 + \Delta_p(T)} \right| \quad (3)$$

(ϵ_p est l'énergie mesurée à partir du niveau de Fermi).

On remplace V_{pp} par (1) on obtient

$$\Delta_p(T) = \epsilon_0(T) \left[1 + a(\vec{p}) \right] \quad (4)$$

c'est-à-dire, un gap supraconducteur $\Delta_p(T)$ avec une anisotropie $a(\vec{p})$ indépendante de la température. Cette invariance avec la température est confirmée, dans l'Al, par les calculs de LEAVENS et CARBOTTE (8) faits à partir d'une théorie microscopique plus fine que celle de B.C.S.

Sans de nouvelles hypothèses physiques, en négligeant des termes d'ordre supérieur à $\langle a^2 \rangle$ et en se plaçant du point de vue des supraconducteurs à couplage faible ($\omega_D \gg \epsilon$, ou ω_D est l'énergie associée aux phonons de Debye) on obtient :

$$\epsilon_0(0) = 2\omega_D \left[1 + \left(\frac{1}{N_0 V} - \frac{\pi}{2} \langle a^2 \rangle \right) \exp \left[-\frac{1}{N_0 V} \right] \right] \quad (5)$$

($k \dots$)

ou N_0 est la densité d'états à la surface de Fermi.

Dans cette expression, aussi bien que dans celle qui relie le gap moyen $\epsilon_0(0)$ à T_c

$$\frac{2\epsilon_0}{kT_c} = 3.528 \left(1 - \frac{\pi}{2} \langle a^2 \rangle \right) \quad (6)$$

les effets d'anisotropie sont de l'ordre de $\langle a^2 \rangle$.

Les résultats de la théorie de B.C.S. peuvent se

déduire de (5) et (6) en faisant $\langle a^2 \rangle = 0$.

On peut dans le même esprit développer une thermodynamique du supraconducteur anisotrope et obtenir la loi de variation du champ critique avec la température $H_c(T)$, le saut de chaleur spécifique à T_c : $\Delta C(T_c)$, etc.

A ce stade-ci nous remarquerons que les propriétés qu'on a considérées correspondent à des processus physiques qui font intervenir toutes les quasi particules à la surface de Fermi d'une façon presque identique, et que les effets d'anisotropie sont faibles, de l'ordre de $\langle a^2 \rangle$. Nous les appellerons : propriétés globales.

Nous avons aussi des propriétés qui concernent des processus pour lesquels il n'y a que quelques parties de la surface de Fermi qui interviennent, et pour lesquelles les effets d'anisotropie sont grands.

Nous les appelons : propriétés sélectives.

Propriétés globales (Théorie de M-K)	{	Variation de T_c avec l
		$H_c(T)$
		$\Delta C(T_c)$
		etc
Propriétés sélectives	{	Ces ($T \ll T_c$)
		Atténuation ultrasonore
		Tunneling
		Conductivité thermique
		Résistance de surface etc.

Avant de passer en revue la manière d'obtenir des renseignements concernant l'anisotropie à partir des différentes techniques expérimentales, il faut noter (voir appendice 1) que le modèle M-K pour le potentiel d'interaction ne représente probablement pas très bien les métaux réels quand $a(\vec{P})$ a des valeurs très grandes (≥ 0.9). Dans ce cas, il faut prendre les valeurs de $\langle a^2 \rangle$ qu'on obtient, à partir de ce modèle comme des résultats semi-quantitatifs indiquant seulement l'ordre de grandeur du phénomène. Pour les petites valeurs de $\langle a^2 \rangle$ on peut espérer une bonne représentation des métaux dans ce modèle.

Il faut noter aussi qu'il s'agit d'une théorie semi-phénoménologique qui permet d'obtenir des renseignements sur l'anisotropie du gap, mais pas sur l'origine physique de celle-ci. Pour le faire il faut sortir du contexte de ce modèle.

e) LES PROPRIETES GLOBALES

e.1- Variation de la température critique avec le libre parcours moyen électronique.

C'est en vue d'étudier ce phénomène, dans le contexte de la théorie d'ANDERSON que M-K ont introduit le potentiel factorisable V_{pp} . On considère deux régions distinctes dans les courbes T_c vs ℓ ; la première, qu'on appelle région du "libre parcours moyen", où on a $\ell > \xi_0$ et où les effets d'anisotropie sont effacés (ces effets dépendent surtout de la matrice); la deuxième, la région de valence qui correspond à $\ell < \xi_0$, où le comportement est spécifique pour chaque impureté et qui traduit le changement progressif des propriétés de la matrice.

A partir des expressions (5) et (6), on arrive à :

$$kT_{c1} = 1.14\omega_D \exp \left[-VN(0) (1 + \langle \alpha^2 \rangle) \right]^{-1} \quad (7)$$

pour le supraconducteur "propre". Dans le cas "sale" : $\langle \alpha^2 \rangle = 0$.

Le seul fait que le gap devient isotrope (sans variation de V ni de $N(0)$) impose une décroissance de T_c , à cause de la disparition de la contribution $\langle \alpha^2 \rangle$ dans (7) :

$$\frac{T_{c1} - T_{c2}}{T_{c1}} = \frac{\langle \alpha^2 \rangle}{N_0 V} \quad (T_{c2} = T_c \text{ isotrope})$$

Pour des valeurs typiques $\frac{1}{N_0 V} = 4$; $\langle \alpha^2 \rangle = 0.02$

$$\Rightarrow \frac{\delta T_c}{T_c} = 8\%$$

Dans ce processus il y a une raison assez fondamentale qui limite les possibilités d'obtenir des renseignements sur $\langle \alpha^2 \rangle$; ce qu'on peut obtenir c'est $\lambda_i = \langle \alpha^2 \rangle$ ou $\lambda_i = \frac{\tau_{tr}}{\tau_{an}}$. τ_{tr} (qu'on peut connaître à partir des mesures de résistivité) et τ_{an} sont deux temps de relaxation qui, dans le cas de diffusion isotrope (au niveau d'une impureté) sont identiques, et dont le rapport est très difficile à connaître dans le cas général (néanmoins il semble que λ_i est toujours de l'ordre de 1).

Il faut noter aussi que, surtout dans le cas où le libre parcours moyen est limité par l'interaction électron-phonon, celui-ci peut changer au passage de T_c et le paramètre τ_{an} qui intervient dans le modèle de M-K (même dans le cas de diffusion isotrope) n'est pas ce qu'on obtiendrait à partir des mesures de résistivité.

Troisièmement, les effets dans la région P.K.S. ne sont pas toujours petits par rapport à ceux de la région

d'effacement de l'anisotropie, ce qui rend très difficile l'analyse des résultats.

A partir de cette théorie, M-K ont étudié l'anisotropie du gap dans l'Al, et la valeur $\langle a^2 \rangle \approx 0.011$ semble en bon accord avec les mesures par d'autres techniques. Pour l'étain, leur valeur de $\langle a^2 \rangle \approx 0.019$ semble aussi confirmée. Les mesures de variation de T_c de FARREL et al⁽⁹⁾, sur le Zn donnent une valeur pour $\langle a^2 \rangle \approx 0.047$, en accord semi-quantitatif avec d'autres résultats, peut-être à cause des grandes valeurs de $a(\vec{P})$.

e.2- Les autres propriétés globales

Aussi bien pour le champ critique que pour le saut de chaleur spécifique à T_c , les effets d'anisotropie sont typiquement de l'ordre de quelques pour cent.

Dans le cas de H_c , qu'on peut mesurer avec beaucoup de précision, les résultats de HARRIS et MAPOTHER⁽¹⁰⁾ pour l'Al donnent $\langle a^2 \rangle \approx 0.013$, en bon accord avec les autres mesures. Pour le Zn les études de FASSNACHT et DILLINGER⁽¹¹⁾ sont aussi ~~consistantes~~ avec les résultats de FARREL et al sur les variations de T_c .

Le saut de chaleur spécifique n'a pas été utilisé pour calculer l'anisotropie du gap.

f) LES PROPRIETES SELECTIVESf.1- La chaleur spécifique électronique pour $T \ll T_c$

Si $T \ll T_c$, la chaleur spécifique électronique (C_{es}) à la différence des autres propriétés thermodynamiques traitées en D, est dominée par les excitations des quasi-particules qui ont le plus petit gap.

CLEM (4.f) part d'un traitement thermodynamique dont il obtient une expression générale de la chaleur spécifique, qui ne dépend pas de la forme du potentiel d'interaction mais directement des gaps

$$\frac{C_{es}}{\gamma T_c} = \frac{3\sqrt{2}}{\pi^{3/2}} \frac{T}{T_c} \int_0^{\alpha^*} P(\alpha) S' \left[\beta \epsilon_c (1 + \alpha) d\alpha \right] \quad (8)$$

$\beta = \frac{1}{kT}$

valable pour $\frac{T_c}{T} \gg 3$

où $P(\alpha) d\alpha$ est la fraction de la surface de FERMI qui correspond aux valeurs pour $\alpha(\vec{P})$ entre α et $\alpha + d\alpha$, avec les conditions sur $P(\alpha)$:

$$\int P(\alpha) d\alpha = 1; \int \alpha P(\alpha) d\alpha = \langle \alpha \rangle; \int \alpha^2 P(\alpha) d\alpha = \langle \alpha^2 \rangle$$

et avec

$$S'(x) =: x^{5/4} e^{-x} \left(1 + \frac{11}{8x} + \frac{225}{128x^2} \right) \quad (9)$$

Pour obtenir le résultat de la théorie de B.C.S. il suffit de poser :

$$P(a) = \delta(a) \quad \text{et} \quad E_0 = 1.764 k T_c$$

Dans la fig.(1) nous traçons les courbes de CLEM montrant les effets d'anisotropie pour un modèle rectangulaire :

$$P(a) = \begin{cases} \frac{1}{2a_+} & \text{si } a_- < a < a_+ \\ 0 & \text{ailleurs} \end{cases}$$

$$\text{et } a_+ = -a_- = (3 \langle a^2 \rangle)^{1/2}$$

avec la condition supplémentaire sur le gap moyen

$$E_0 = 1.764 K T_c \left(1 - \frac{3}{2} \langle a^2 \rangle \right)$$

imposée dans le modèle de (M-K) ; c'est la seule condition qui fasse intervenir le potentiel d'interaction d'une façon visible physiquement.

On voit que les effets peuvent être très grands pour $\frac{T_c}{T} \gg 5$, dans ce modèle.

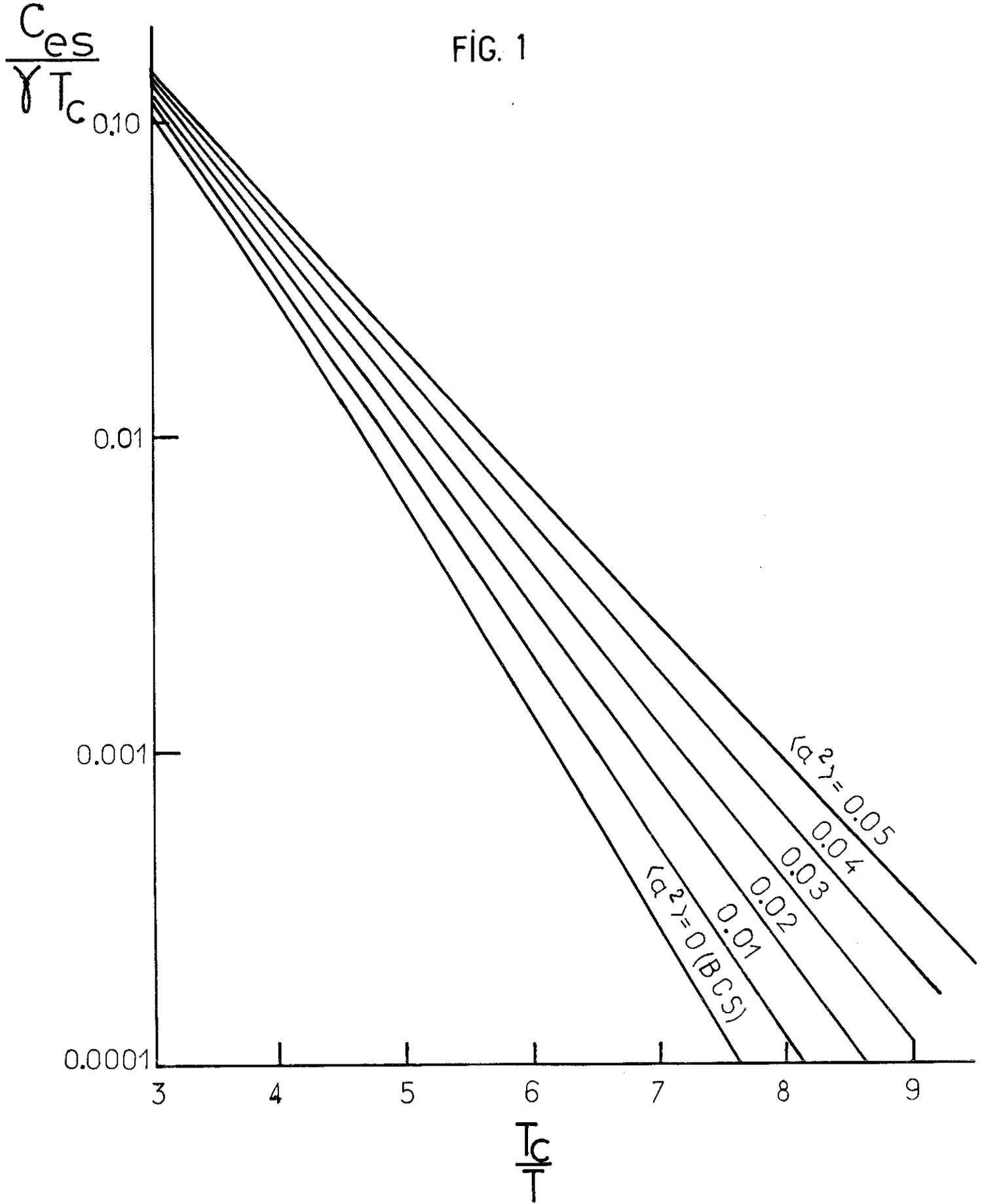
Nous avons calculé dans un modèle à 2 gaps symétriques

$$P(a) = \frac{\delta(a-a_0) + \delta(a+a_0)}{2}$$

la chaleur spécifique à partir de l'expression (8) et pour

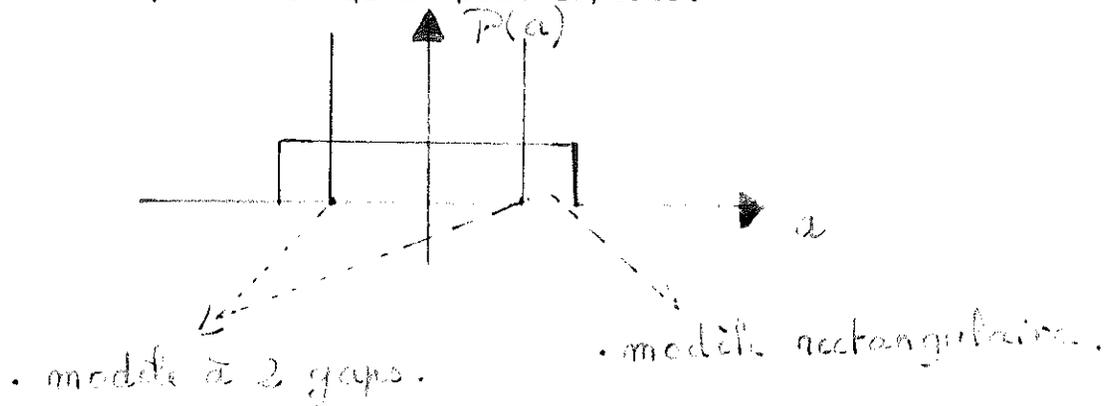
$\frac{T_c}{T} \ll 5$ et $\langle a^2 \rangle = 0.010$ les écarts par rapport au modèle rec-

FIG. 1



tangulaire sont $< 1 \%$.

Ce calcul nous donne une idée de la sélectivité de ce processus dans la gamme de températures accessibles, compte tenu de la précision qu'on peut espérer.



Nous pouvons conclure que les termes en $\langle a^4 \rangle$ donnent des contributions négligeables à C_{es} pour les anisotropies assez faibles ($\langle a^2 \rangle \leq 0.02$) et donc, que dans le cas de distributions symétriques (ou $\langle a^3 \rangle = 0$) on peut surtout connaître l'écart moyen des gaps par rapport à ϵ_0 . Naturellement dans le cas où les distributions $P(a)$ sont assymétriques on peut avoir des renseignements beaucoup plus détaillés. Nous avons calculé la chaleur spécifique à $T \ll \frac{T_c}{T}$ dans un modèle à 2 gaps assymétriques, pour lequel on a :

$$\begin{aligned}
 P(a) &= b_1 \delta(a-a_1) + b_2 \delta(a-a_2) \\
 \Delta_1 &= \epsilon_0 (1 + a_1) \\
 \Delta_2 &= \epsilon_0 (1 + a_2) \\
 \epsilon_0 &= 1.764 \left(1 - \frac{3}{2} \langle a^2 \rangle\right) \\
 a_1 b_1 + a_2 b_2 &= 0
 \end{aligned}
 \tag{10}$$

et où b_1 et b_2 sont les populations relatives des 2 gaps.

Nous avons des écarts importants par rapport au

modèle rectangulaire (fig. 2).

En particulier, on peut avoir un comportement loin d'exponentiel, comme c'est le cas dans le modèle rectangulaire de CLEM ; nous obtenons plutôt une cassure pour $T \ll T_c$.

Nous pouvons dire que dans le cas général où $a(P) \lesssim 0.25$ et $\langle a^2 \rangle \lesssim 0.05$, on peut penser voir $\langle a^2 \rangle$ et $\langle a^3 \rangle$, et c'est dans ce sens que doit être utilisé un modèle à 2 gaps asymétriques, tel que nous l'avons fait pour interpréter nos résultats.

CLEM a calculé aussi l'effet de l'effacement de l'anisotropie dans la chaleur spécifique. Ce calcul est assez long et les résultats sont assez proches du raisonnement semi-quantitatif en termes de variation des gaps :

On commence par introduire un paramètre $Y = \frac{I}{2, \epsilon_0 T_c}$ proportionnel à $\frac{\xi_0}{\ell}$

Dans le régime $Y \gg \langle a^2 \rangle^{1/4}$ (Supraconducteur sale) le gap le plus petit, ω , a la valeur :

$$\omega = \epsilon_0 \left[1 - \frac{3}{2} \left(\frac{\langle a^2 \rangle}{Y} \right)^{2/3} \right] \quad (11)$$

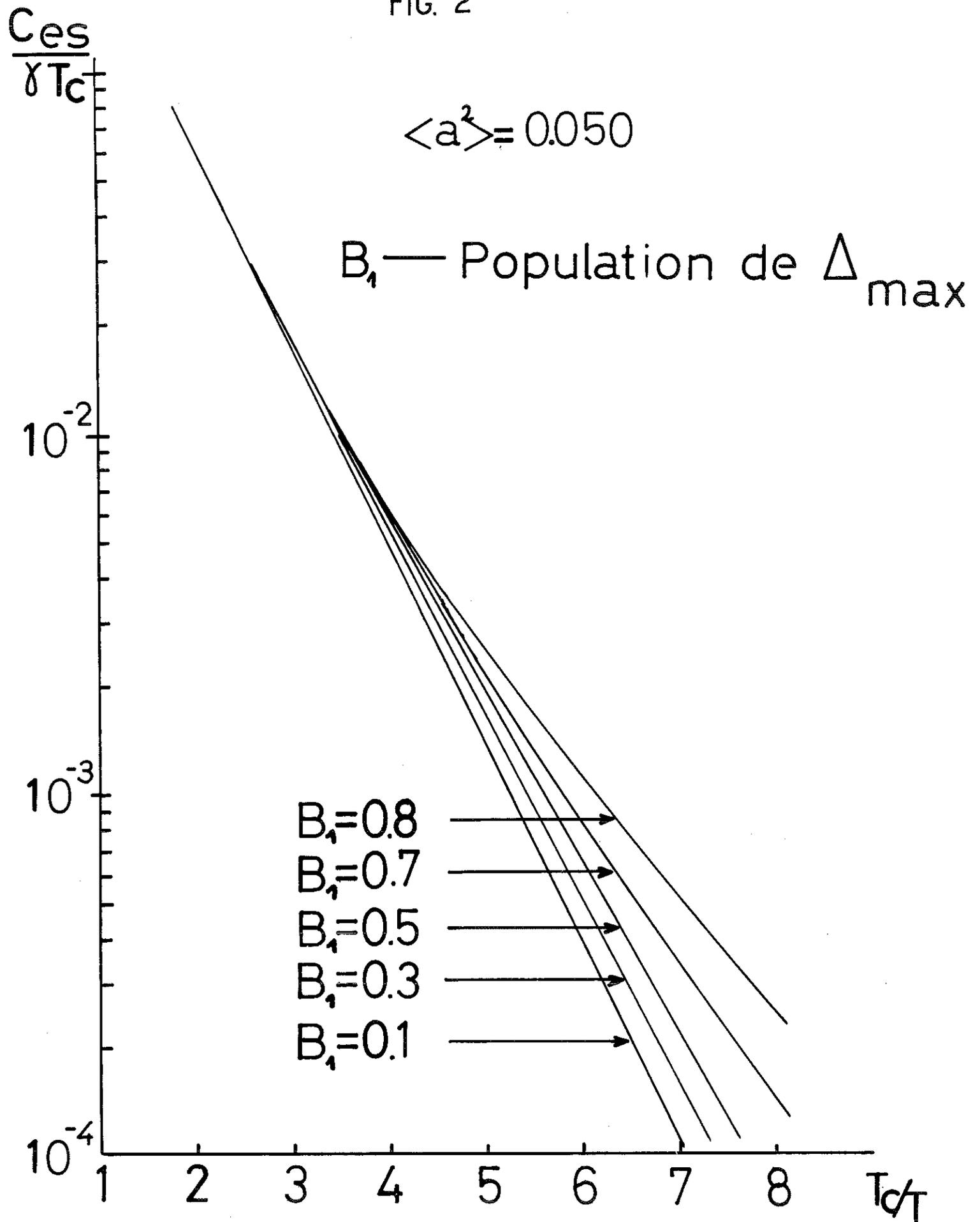
Et pour $Y \ll \langle a^2 \rangle^{1/4}$

$$\omega = \epsilon_0 (1 + a_-) + \epsilon_0 Y \frac{(1 + a_+ a_- - C_i)}{(1 + a_{\min})^{1/2} \sqrt{2}} \quad (12)$$

avec :

$$\left. \begin{aligned} C_i &= - \int_{a_-}^{a_+} da \, a \, \hat{P}(a) (a - a_-)^{-1/2} \\ C_a &= \int_{a_-}^{a_+} da \, \hat{P}(a) (a - a_-)^{-1/2} \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

FIG. 2



Dans le cas où la chaleur spécifique est déterminée par le gap le plus petit, la variation de celui-ci avec le libre parcours moyen, donné par les relations (11) (12) (13), donne la variation de $C_{es}(T)$ avec Y .

La chaleur spécifique est une des propriétés sélectives qui donnent les renseignements les plus directs sur la structure du gap. Cependant, on n'a pas de sélectivité directionnelle mais plutôt thermique, ce qui rend difficile l'interprétation des résultats par l'association de différents gaps à différentes régions de la surface de FERMI. Néanmoins, pour certains cas cette association a été possible, nous citerons seulement les mesures de chaleur spécifique du Nb, par PHILLIPS et al⁽¹²⁾ où on voit une cassure très nette dans les courbes de chaleur spécifique.

Cette cassure est due à un gap $\simeq 40$ fois plus petit que le gap B.C.S. (1.75 K T_c) et très peu peuplé par rapport au gap principal. Le fait que la chaleur spécifique soit très peu sensible à une variation du libre parcours moyen (dans la gamme $l \gg \xi_0$) est un avantage expérimental considérable. L'association de la chaleur spécifique à une propriété de sélectivité directionnelle (atténuation ultra-sonore, etc) constitue un outil très puissant pour l'étude de l'anisotropie du gap supraconducteur.

f.2- L'atténuation ultra-sonore

Dans cette partie nous n'insisterons pas sur l'aspect général de cette technique, dont on parlera plus tard.

Nous nous limiterons aux aspects qui concernent directement l'anisotropie du gap.

Quand des ondes ultra-sonores longitudinales se propagent dans un métal on sait que si $ql \gg 1$, où q est le vecteur

d'onde ultrasonore et ℓ le libre parcours moyen électronique, il n'y a que les électrons dont la vitesse est perpendiculaire à la direction de propagation qui interviennent dans l'atténuation. Si $q\ell \ll 1$ tous les électrons interviennent d'une façon équivalente et l'atténuation n'est plus sélective. Dans le cas général il n'y a que les électrons dont la vitesse fait un angle $< \frac{1}{q\ell}$ avec la direction de propagation qui participent à l'atténuation.

D'après la théorie de la supraconductivité, seules les excitations B.C.S. peuvent intervenir dans l'atténuation (dans la gamme $\nu_{us} \ll \Delta$); on devrait alors avoir :

$$\frac{\alpha_{es}}{\alpha_{en}} = 2 f(\Delta) \quad \text{où} \quad f(\Delta) = \frac{1}{\frac{\Delta(T)}{c kT} + 1} \quad (14)$$

La généralisation naturelle, bien que la supraconductivité soit un phénomène collectif, consiste à dire que dans le cas d'existence d'anisotropie la loi pour α_i/α_n est la même avec le gap remplacé par la valeur moyenne $\bar{\Delta}$ autour de la ceinture de la surface de FERMI concernée. On pourrait aussi introduire une fonction de distribution de la même forme que $P(a)$ définie précédemment pour la chaleur spécifique, et poser :

$$\frac{\alpha_{se}}{\alpha_{...}} = 2 \int_{a^-}^{a^+} P(a) f \left[\frac{E_F(1+a)}{kT} \right] da \quad (15)$$

mais, à l'exception du cas où a est très grand (> 0.3) la gamme expérimentalement accessible n'est pas suffisante pour qu'on puisse obtenir plus de renseignements que le gap moyen dans la ceinture.

Cette technique est, avec le Tunneling, celle qui a donné le plus de renseignements sur l'anisotropie du gap des supraconducteurs. Il faut remarquer néanmoins que la possibilité d'une variation de libre parcours moyen au passage N - S peut complè-

tement fausser l'interprétation des résultats, puisqu'il faudrait remplacer la formule (1) par :

$$\frac{\alpha_{se}}{\alpha_{ne}} = 2 \left\{ \int_{a^-}^{a^+} P(a) \left[\frac{\xi(T)}{\xi_0} (1+a) \right] da \right\} \frac{\rho_1(T)}{\rho_2(T)} \quad (2)$$

ρ_1 - libre parcours moyen à l'état normal

ρ_2 - libre parcours moyen à l'état supraconducteur

et ce rapport est extrêmement difficile à obtenir expérimentalement. Cet effet devrait surtout être important quand ξ est limitée par l'interaction électron-phonon, c'est-à-dire, dans le cas d'échantillons extrêmement purs ou de températures de DEBYE très basses..

A partir de l'atténuation ultra-sonore, on a pu étudier le gap dans plusieurs supraconducteurs. Nous avons par exemple les mesures de DOBBS et PERZ (13) sur l'étain, qui ont établi des corrélations entre les valeurs de gap mesurées et les caractéristiques de la surface de FERMI.

Les autres propriétés sélectives

Le tunneling est en principe l'une des techniques les plus puissantes, pour étudier l'anisotropie du gap. On mesure seulement le gap correspondant aux électrons dont la vitesse est perpendiculaire à la barrière de potentiel. Malheureusement il y a des problèmes techniques qui limitent beaucoup les possibilités d'étude du gap par ce moyen, en particulier la préparation de lames minces monocristalines d'épaisseur $d \gg \xi_0$, (ξ_0 = longueur de cohérence), n'est pas possible pour beaucoup de métaux. De plus, dans le cas d'une structure de bandes compliquées

l'interprétation des résultats n'est pas unique..

Malgré ces difficultés, les expériences de Tunneling de ZAVANTZKII⁽¹⁵⁾ sur l'étain, sont avec les mesures d'atténuation ultrasonores de DOBBS, celles qui ont fourni le plus de renseignements sur la structure du gap dans le métal.

Il y a d'autres propriétés sélectives comme la conductivité thermique, l'absorption des micro-ondes, etc.. qui ont été utilisées moins systématiquement dans l'étude de l'anisotropie du gap. On considèrera quelques unes de ces propriétés dans la comparaison de nos résultats avec ceux d'autres auteurs.

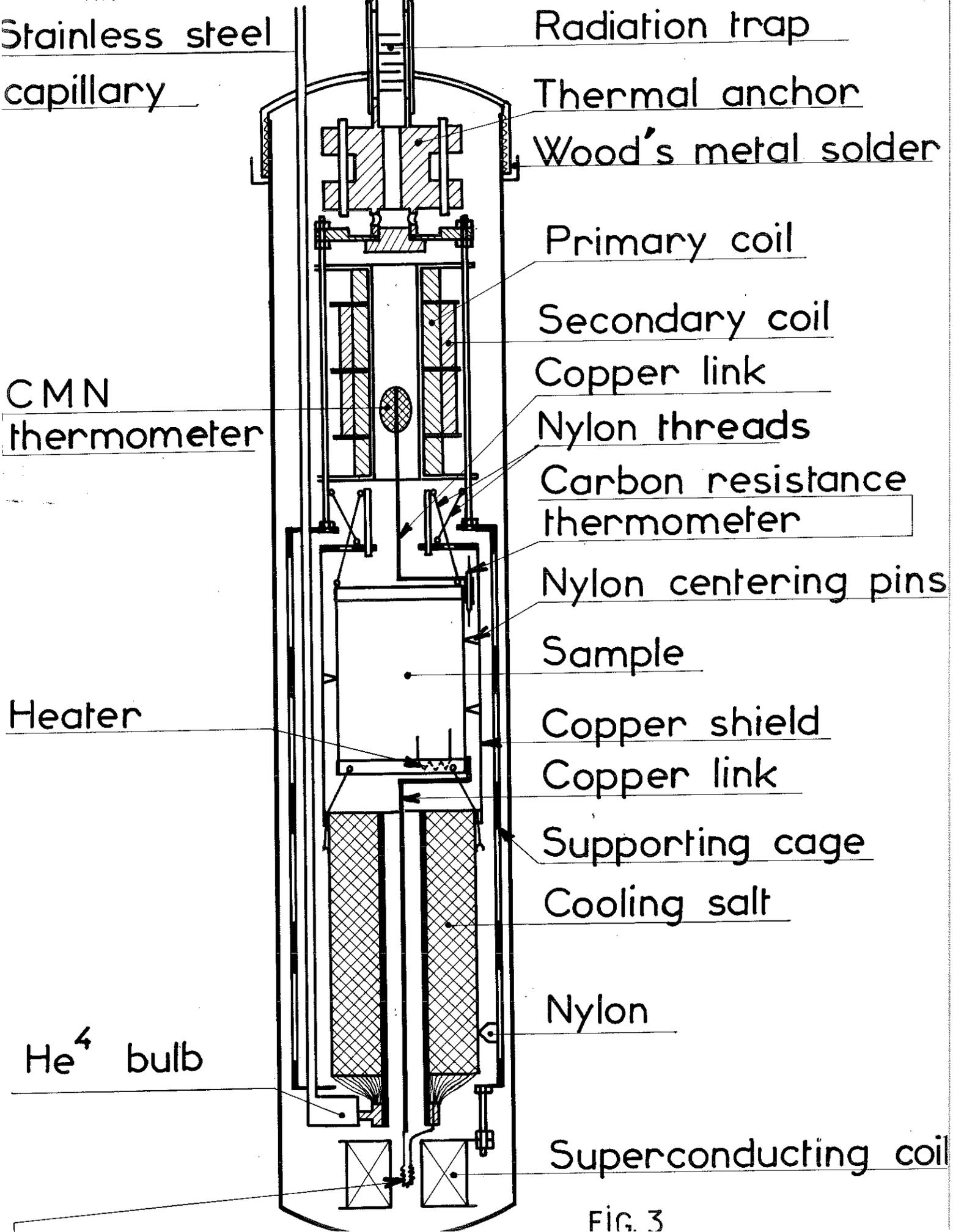


FIG. 3

2 - LA METHODE EXPERIMENTALE

Nous allons décrire très brièvement l'appareillage et les conditions expérimentales dans lesquelles nous avons effectué les mesures de chaleur spécifique et de résistivité.

a) Chaleur spécifique $T < 1 \text{ K}$ {
 { Al-Mg (montage 1)
 {
 {
 { Zn, Cd, Zn-Ag, Cd-Hg (montage 2)

A 1- Nos premières mesures de chaleur spécifique ont été faites dans un montage à désaimantation adiabatique décrit ailleurs⁽¹⁷⁾ (fig. 3). Nous avons utilisé l'Alum de Fer ammonium comme sel de refroidissement et, une résistance Speer 470Ω 1/4 Watt comme thermomètre secondaire. Cette résistance est étalonnée par rapport à la susceptibilité paramagnétique d'un monocristal de Nitrate de Cérium et Magnesium. La figure (4) représente sa caractéristique $R(T)$.

Pour effectuer le dépouillement des mesures de chaleur spécifique on décrit la loi de variation thermique de la résistance de carbone utilisée de la façon suivante :

$$T = A \log \frac{1}{R} + \sum_0^4 \frac{C_i}{(R)^i} \quad 0,15 \text{ K} < T < 1,2 \text{ K} \quad (17)$$

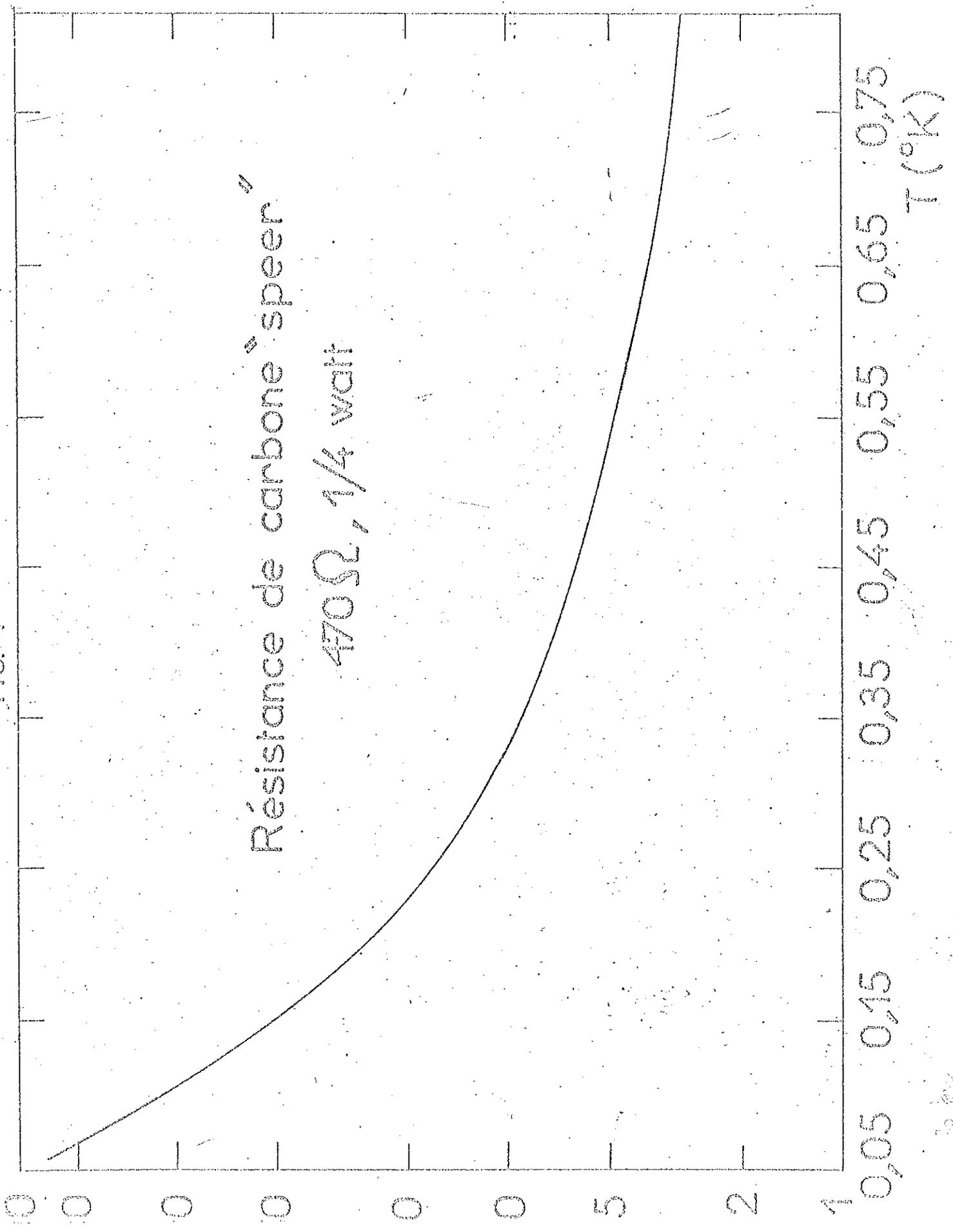
où A et C_i sont les coefficients obtenus à partir de la série de couples d'étalonnage (R,T) par une méthode des moindres carrés.

La chaleur spécifique a été obtenue de la façon classique en mesurant l'échauffement ΔT dû à une quantité de chaleur ΔQ fournie à l'échantillon.

FIG. 4

Résistance de carbone "speer"

470 Ω , 1/4 watt



L'erreur sur la chaleur spécifique (sans tenir compte ni de la dispersion ni de la contribution à une erreur de la température T) était $\approx 2\%$; de même, l'erreur sur T peut être estimée à 2% .

Pour éviter le phénomène de piégeage du flux magnétique dans l'échantillon, il était extrêmement important d'écranter le champ magnétique, pendant la transition normale supraconducteur, et pendant les mesures de chaleur spécifique. Tout piégeage aurait empêché une partie de l'échantillon de devenir supraconducteur.

Ces régions à l'état normal auraient donné des contributions à la chaleur spécifique très grandes à basse température ($T \ll T_c$), la chaleur spécifique des supraconducteurs diminuant de façon exponentielle avec la température.

Le champ résiduel au niveau de l'échantillon était ≈ 2 Oe (dus au champ magnétique terrestre et à la présence de matériaux magnétiques dans l'environnement du montage). Nous avons pu l'atténuer, avec un double écran en μ -métal, jusqu'à environ 0.05 Oe. A la fin de la désaimantation on plaçait l'écran à l'extérieur du dewar d'azote liquide et on chauffait l'échantillon isolé du sel à $T > T_c$ et on refroidissait par la suite aux plus basses températures.

L'existence d'un saut de chaleur spécifique à T_c , a permis la mesure de cette température à partir du changement de pente des courbes d'échauffement de l'échantillon à puissance constante. Ce "point fixe" a permis de tester la reproductibilité de la résistance, 0.3% en T , à T_c . Cette valeur est en accord avec la mesure à 4.2 K.

Nous avons fait deux mesures de la chaleur spéci-

fique de notre échantillon d'Aluminium pur, l'une avant, l'autre après nos mesures de chaleur spécifique sur les Al-Mg. L'écart entre ces deux mesures étant inférieur à la dispersion expérimentale (le dépouillement étant effectué au moyen de la même loi d'étalonnage de la résistance) donne une limite supérieure de l'erreur sur T, en accord avec la reproductibilité de 0.3 % aux points fixes.

La chaleur spécifique des supraconducteurs varie de façon exponentielle avec la température et nous avons dû utiliser l'appareillage à la limite de ses possibilités. Le montage est caractérisé par un régime de pertes de l'ordre de 1 erg/sec (dues surtout aux vibrations et au fait que l'Hélium résiduel utilisé comme gaz d'échange devient difficile à pomper à 1.2 K). Dans ces conditions il est extrêmement difficile de mesurer des capacités calorifiques inférieures à 500 erg/K à ± 0.2 K ; même pour de telles valeurs, nous avons dû faire intervenir la variation avec le champ magnétique de la conductivité de l'interrupteur thermique (18) pour compenser les pertes (voir fig. 5).

A 2 - Pour les mesures sur le Cd, Zn, Cd-Hg et Zn-Ag qui devaient être plus précises et faites à plus basses températures (0.08 K plutôt que 0.15 K pour l'Al-Mg), nous avons utilisé le montage construit par M. THOULOUSE (19).

Cependant ce montage présentait pour nous quelques désavantages, citons :

1) - Gamme de températures utilisables décalée par rapport à ce qui nous intéressait ($0.02 < T < 0.5$ K plutôt que $0.08 < T < 1.2$ K).

2) - Méthode de mesure à revoir en vue d'améliorer la précision.

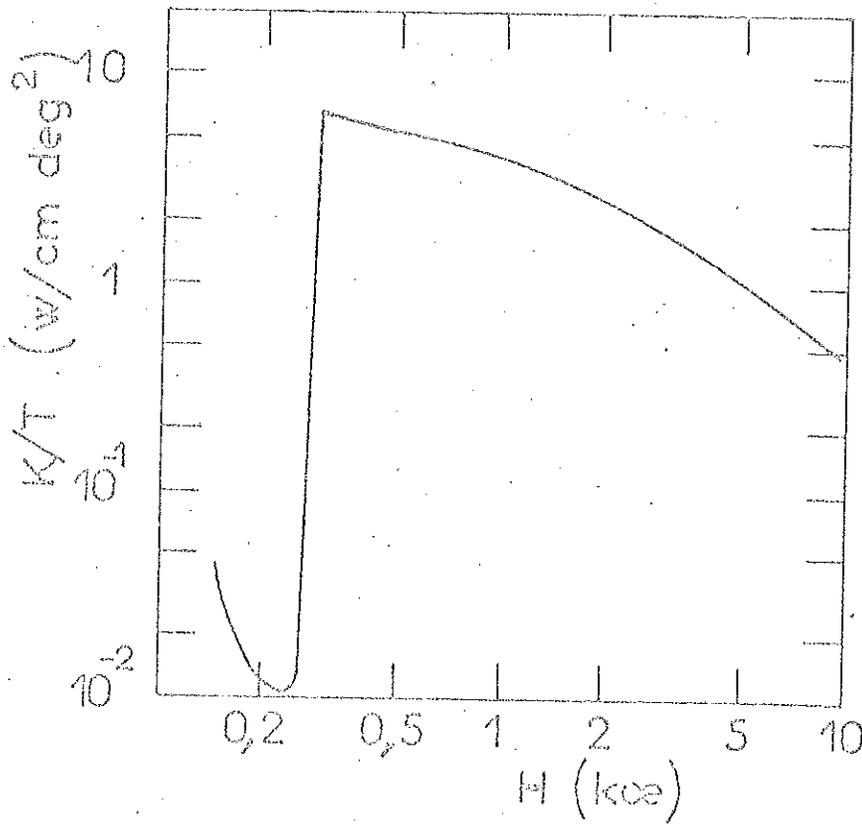


FIG. 5

3) Champ remanent des bobines supraconductrices trop grand au niveau de l'échantillon.

Pour résoudre ces problèmes nous avons remplacé l'intérieur du calorimètre existant par un étage de désaimantation d'Alun de Fer Amonium placé au niveau de la bobine N° 1 (voir Figure 6), le sel étant relié à l'échantillon par un interrupteur en Sn, commandé par la bobine N° 2. Le champ de cette bobine (N° 2) étant toujours assez faible (≤ 300 Oe), c'est le champ rémanent de (N° 1) qui intervient le plus au niveau de l'échantillon.

Des expériences faites sur la variation de la température critique de l'étain ont permis de chiffrer la valeur de ce champ rémanent, au niveau de l'échantillon; a $H \approx 0.9 \pm 0.5$ Oe (voir fig. 7), que l'on pouvait espérer blinder jusqu'à $H \approx 0.05$ Oe.

Afin de nous assurer d'un blindage plus efficace, en plus de l'écran de μ -métal placé autour du Dewar d'Azote, nous disposons d'un cylindre en Nb qui, placé à l'intérieur du calorimètre, écroute le champ magnétique, à l'état supraconducteur.

Nous avons procédé de la façon suivante :

1) Refroidissement jusqu'à 1.2 K avec le blindage en μ -métal à l'extérieur et le blindage en Nb à l'intérieur du calorimètre. Le fait que le Nb passait la transition supraconductrice sous un champ $H \approx 0.05$ Oe (champ "de la salle" blindé) faisait que le champ piégé à l'intérieur était très faible et un flux supplémentaire ne pourrait pas entrer dans le cylindre supraconducteur.

2) Mise en marche de la bobine de désaimantation (en gardant l'écran en Nb à $T < 4$ K). Le champ de cette bobine au niveau du blindage supraconducteur ne dépassait pas $H \approx 30$ Oe,

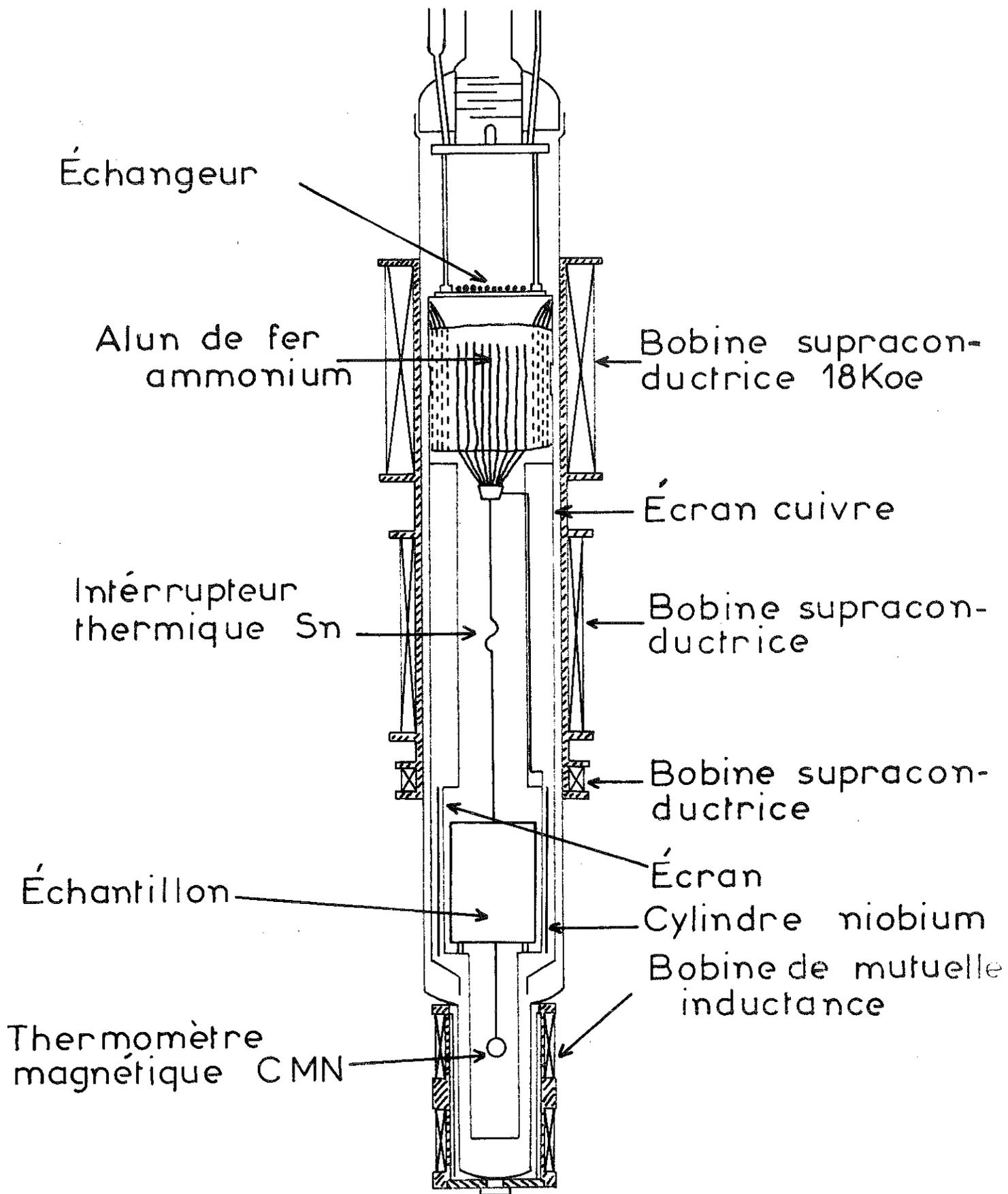
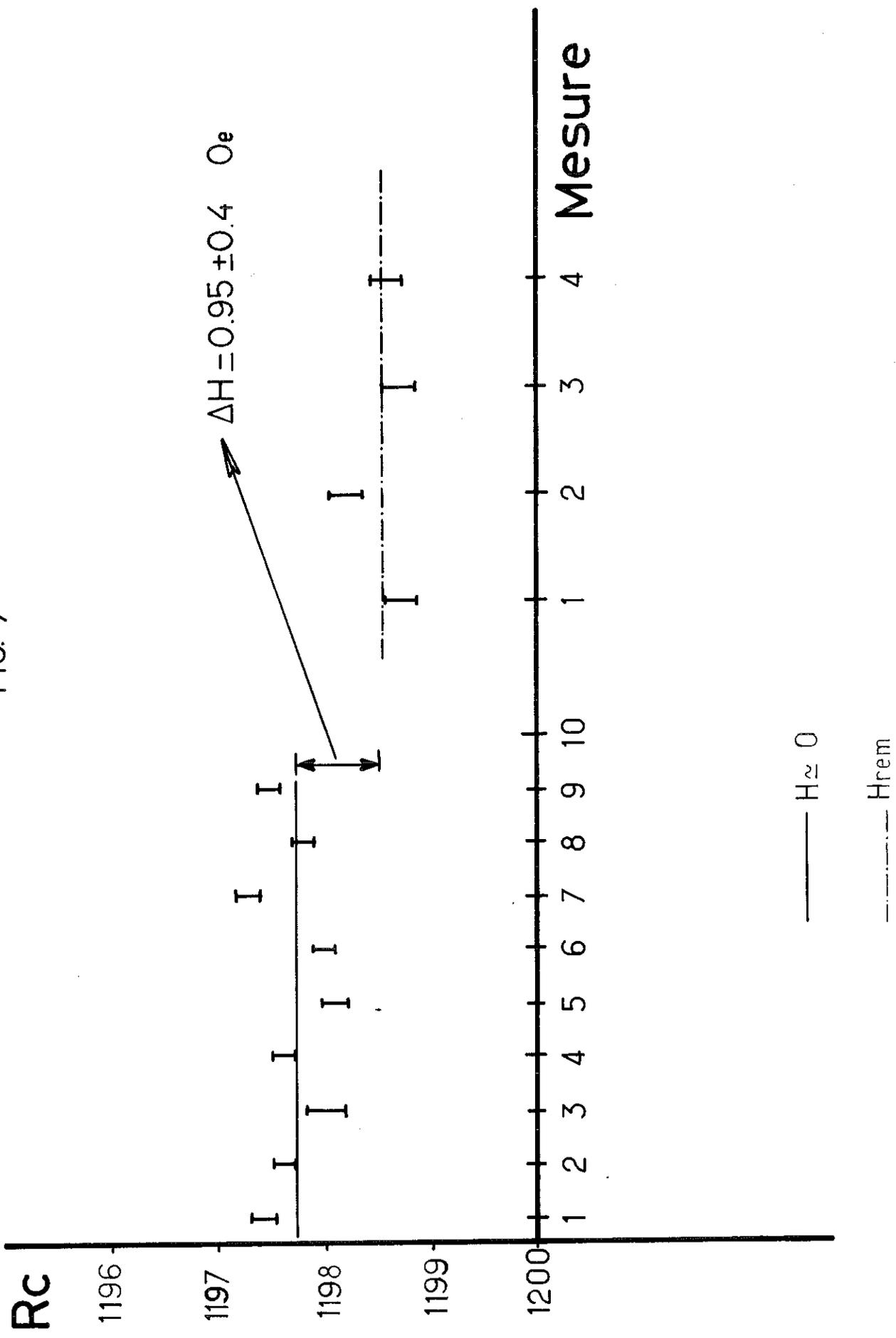


FIG. 6

FIG. 7



à comparer à H_{c1} (Nb) ≈ 1000 Oe.

3) Désaimantation.

Si nous définissons le coefficient de blindage comme le rapport du champ mesuré à l'intérieur du cylindre au champ appliqué à l'extérieur nous avons estimé, à partir de la variation de la température critique du Zu, qu'il était dans notre cas voisin de 1/20 (voir fig. 8).

A la fin de la désaimantation l'échantillon était chauffé à l'état normal puis refroidi sous champ "nul". On obtenait donc au niveau de l'échantillon, pendant la transition et pendant les mesures de chaleur spécifique $H \lesssim 0.1$ Oe, ce qui nous assure un flux piégé négligeable.

En ce qui concerne la technique de mesure, nous avons utilisé une résistance de carbone speer 220 Ω 1/4 W (voir fig. 9) comme thermomètre secondaire, étalonné par rapport à la susceptibilité magnétique d'un monocristal de Nitrate de Cérium et Magnesium (CMN) de la façon habituelle. La mesure de la résistance est faite par une méthode de 3 fils, avec un pont de Wheatstone en courant alternatif. (20)

Pour cette technique, les déviations Δl par rapport au zéro, mesurées à l'enregistreur, ne sont pas proportionnelles aux écarts ΔR entre la résistance variable du pont (R_1) et la résistance du thermomètre (R_c).

Nous avons plutôt :

$$\Delta l = K \frac{R_1 - R_c}{R_1 + R_c}$$

(15)

où K est une constante.

Cette expression a été vérifiée dans notre cas à mieux que 1 % pour une gamme de valeurs de R_1 et R_2 beaucoup plus grande que celle qui intervient dans un point de chaleur spécifique. On a constaté une variation de K avec R_1 et R_2 que pour les cas extrêmes ($R_1, R_2 \simeq 10.000$ et $R_1, R_2 \simeq 800 \Omega$, valeur comparable à la valeur des résistances de la tête de pont $\sim 100 \Omega$, dans cette limite l'expression (18) n'est pas rigoureusement vraie)

Pour le dépouillement des points de chaleur spécifique on procédait de la façon suivante : on se fixait une valeur de R_1 , avec une boîte de résistances et lorsqu'à la suite d'une dérive thermique le signal passait par zéro, on provoquait un déséquilibre en ajoutant ΔR à R_1 , ce à quoi correspondait $\Delta \ell$ de déviation sur le papier. A ce moment on connaît la valeur des deux résistances R_1 et R_2 , et on peut donc obtenir K . On peut alors calculer les valeurs de résistance au début (R_{0i}) et à la fin (R_{0f}) des points de chauffage, puisque dans (18) on connaît K , ($\Delta \ell_i, \Delta \ell_f$) les déviations mesurées par rapport au zéro dans l'enregistreur, et R_1 , la valeur affichée sur la boîte pendant le point.

Le dépouillement a été fait par ordinateur à partir d'un programme utilisant ces données et tenant compte de la loi d'étalonnage de la résistance R_0 :

$$T = A \log \frac{1}{R - R_0} + \sum_0^4 \frac{C_i}{(R - R_0)^i} \quad (19)$$

où R_0 est fourni à l'ordinateur.

Nous avons constaté que les courbes d'étalonnage du thermomètre ne changeaient pas, à un décalage ΔR constant près dans toute la gamme de températures (de 0.07 K à 1.2 K) à mieux

FIG. 8

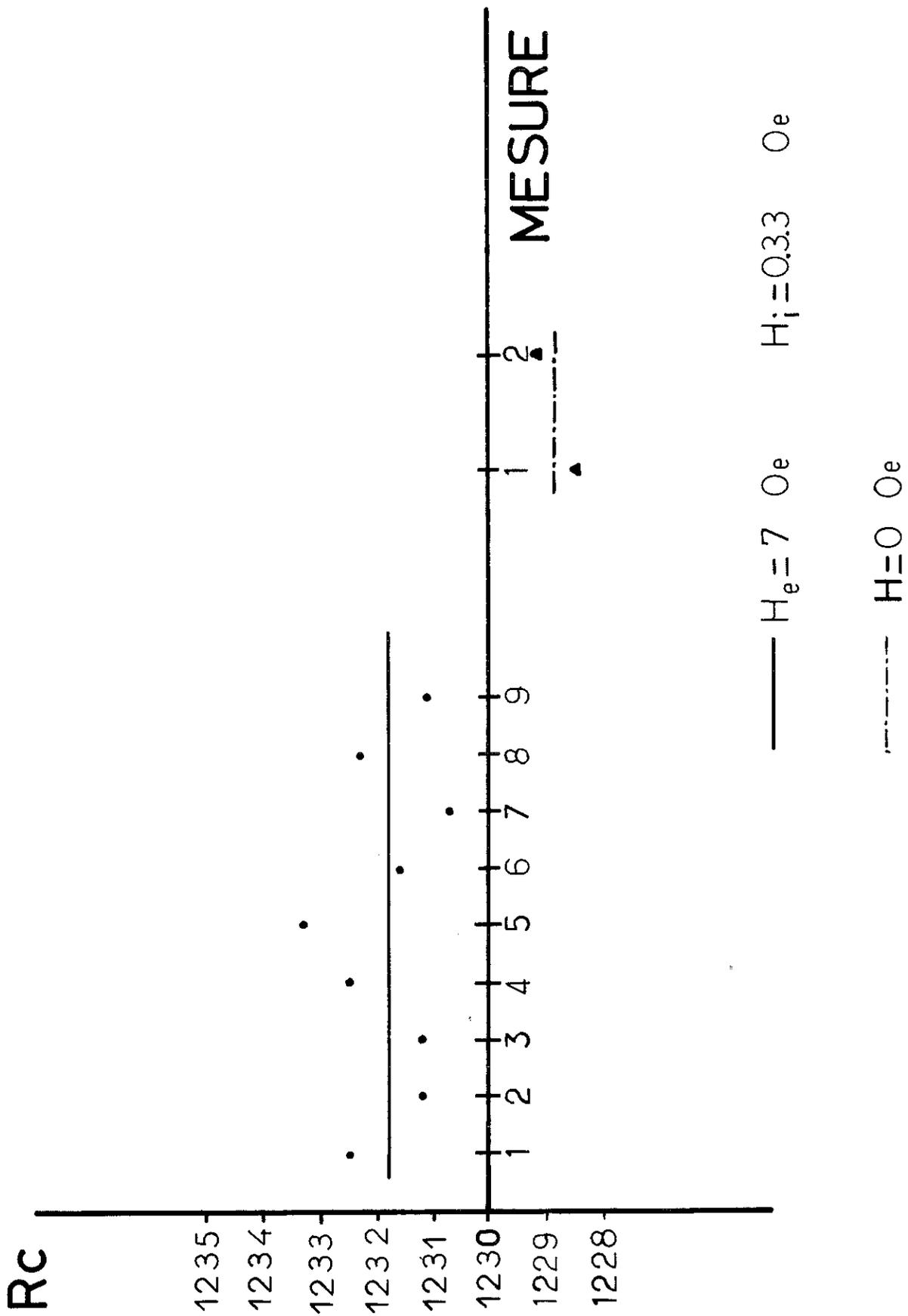
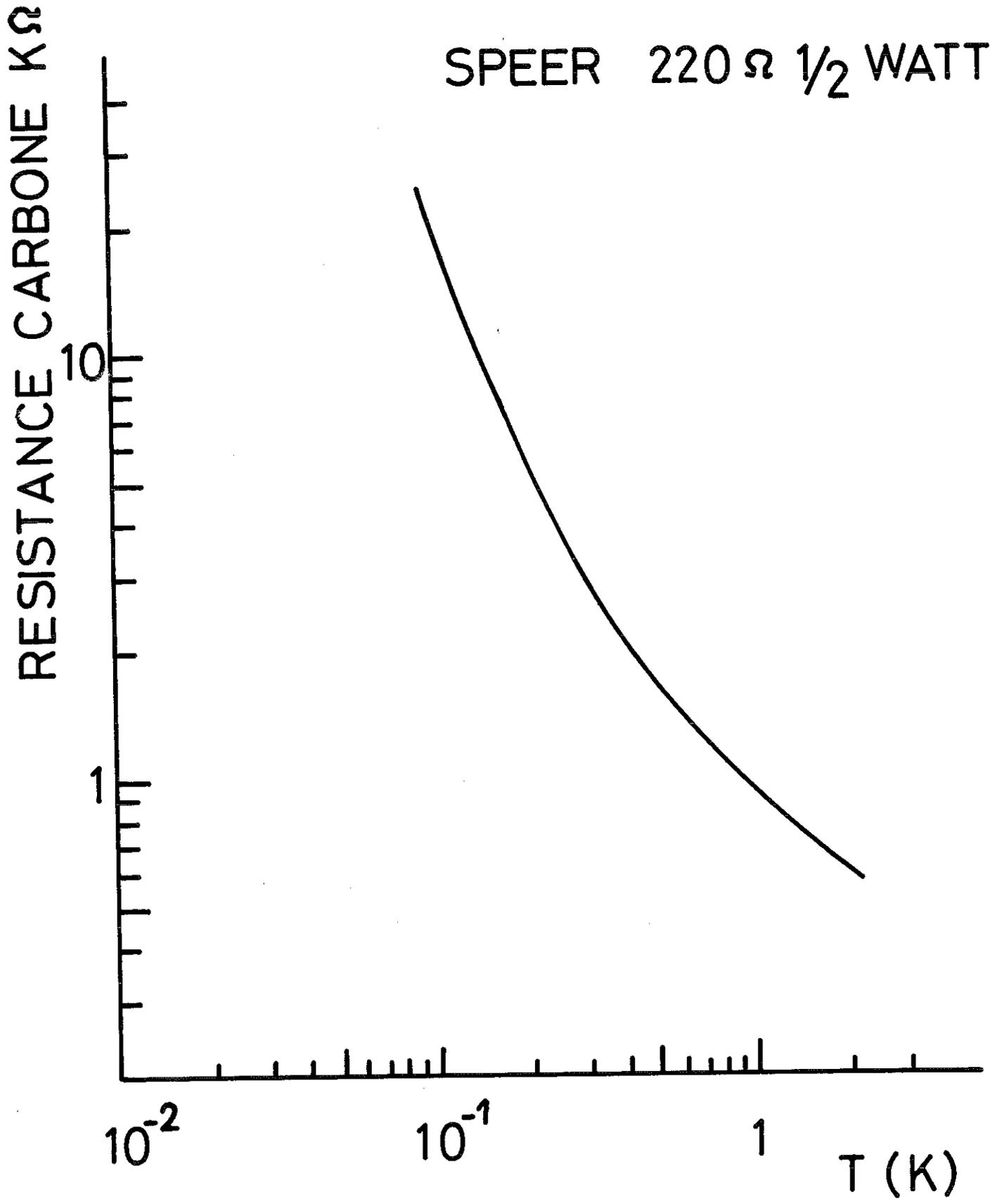


FIG. 9

SPEER 220 Ω 1/2 WATT



que 0.3 % de T , à T_c et à 4.2 K. Ce changement est probablement dû à une modification de la longueur des fils d'aménée de courant. La constante R_0 permet de tenir compte de ce fait, et d'avoir les mêmes valeurs de A et C_1 pour les courbes d'étalonnage des différentes expériences. Les courbes théoriques $R(T)$ vont alors être parallèles, décalées de ΔR dans toute la gamme.

Ce procédé élimine une source d'erreur possible en ce qui concerne les mesures de chaleur spécifique comparées pour différents échantillons.

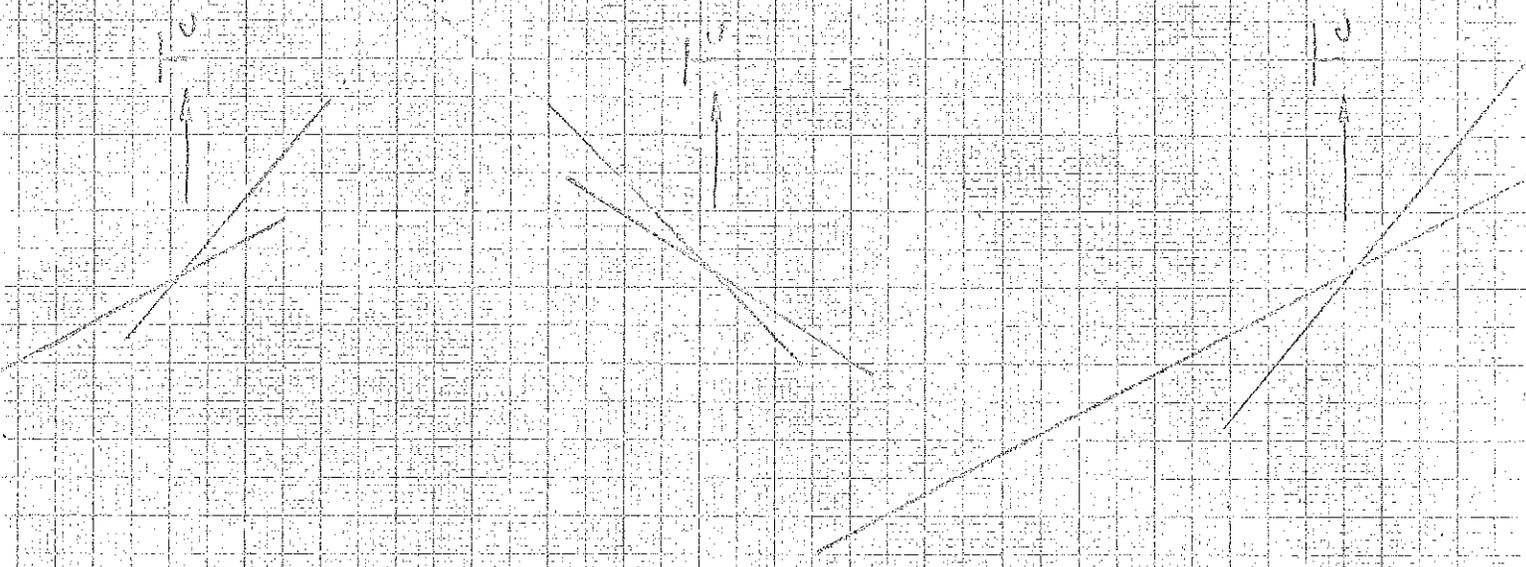
En effet, si on ne tient pas compte de R_0 , l'écart ΔR entre les deux courbes théoriques ne sera pas constant, ce qui introduit une erreur sur la chaleur spécifique qui peut être de 2 %.

D'autre part on peut diviser la gamme de températures en deux régions qui empiètent et l'on vérifie que les valeurs de chaleur spécifique dans la gamme commune, obtenues à partir de lois d'étalonnage à coefficients légèrement différents étaient identiques à 2 %.

Dans la figure (10) on voit un enregistrement du changement de pente des courbes d'échauffement de l'échantillon à puissance constante, au passage de T_c . Ces températures étaient définies à 10^{-3} K près.

La précision sur T est de 2 %, ce qui est la source la plus importante d'erreur sur la détermination de la chaleur spécifique électronique à l'état supraconducteur (dû à la variation exponentielle de ce terme). Une autre source d'erreur concerne l'extrapolation des paliers de chaleur spécifique, compliquée dans le cas d'un manque de linéarité du pont, quand la réponse thermique des échantillons n'est pas bonne, ce qui n'était pas le

FIG. 10



cas pour nos échantillons de Zn et Zn-Ag (l'erreur associée $< 1\%$). Pour le Cd et le Cd-Hg cette source d'erreurs pouvait entraîner des incertitudes sur la chaleur spécifique $\approx 5\%$ aux plus basses températures.

Une autre source d'erreurs concerne l'utilisation d'un groupe de mesures dont la chaleur spécifique est de l'ordre de celle des échantillons pour des températures assez basses. Nous en avons mesuré la chaleur spécifique entre 1 K et 4 K et aussi pour $T < 0.1$ K (où la contribution de la chaleur spécifique du Zn supraconducteur était négligeable) puis ces valeurs sont interpolées dans la gamme de mesures nous intéressant (21). Les erreurs que cette incertitude entraîne sur les valeurs de gap que nous obtiendrons à partir de nos courbes sont de l'ordre de celles introduites par la dispersion des points expérimentaux pour Zn.

La puissance dissipée dans la résistance de carbone (thermomètre) était $\approx 10^{-11}$ Watts aux plus basses températures. Cette puissance était insuffisante pour donner lieu à un écart de température physiquement important entre la résistance et l'échantillon.

On a pu, dans ces conditions, faire des mesures avec des pertes sur l'échantillon à 0.1 K voisines de 0.5 erg/min. ce qui nous a permis de mesurer des chaleurs spécifiques de l'ordre de 30 erg/K (pour l'échantillon de Zn), valeurs qui sont environ dix fois plus faibles que celles mesurées jusqu'alors au Laboratoire.

B - Chaleur spécifique $4\text{ K} > T > 1\text{ K}$

Ces mesures ont été faites par méthode adiabatique dans un montage de type classique (22). Le contact thermique de

l'échantillon avec le bain était commandé par un interrupteur mécanique de thermomètre secondaire, une résistance ALLEN - BRADLEY 47Ω (Fig. 11) a été étalonnée par rapport à la tension de la vapeur de l' He^4 entre 1.2 K et 4.2 K, et les points d'étalonnage interpolés par une loi du type :

$$\frac{1}{T} = A \log R + B + \frac{C}{\log R} + \frac{D}{(\log R)^2} + \frac{E}{(\log R)^3} \quad (20)$$

à partir des couples $R(T)$ d'étalonnage, par une méthode des moindres carrés.

La précision sur la chaleur spécifique était de 2 %.

C - Résistivité $T > 1$ K.

Nous voulions mesurer la résistivité électrique des échantillons dont la chaleur spécifique avait été étudiée sans leur faire subir de traitement mécanique. Puisqu'il s'agissait d'échantillons massifs, quelques uns très purs, la méthode potentiométrique exigeait qu'on les coupe sous forme de fil. Nous avons préféré une méthode d'induction (23) (24).

Le principe est le suivant : Nous avons deux enroulements cylindriques, un primaire et un secondaire. La coupure d'un courant dans le primaire induit un courant dans le secondaire qui dépend de la résistivité des matériaux qui se trouvent à l'intérieur (Fig. 12). En particulier, on peut définir un temps de relaxation pour la chute de ce courant qui est lié à la chute des courants de FOUCAULT dans l'échantillon.

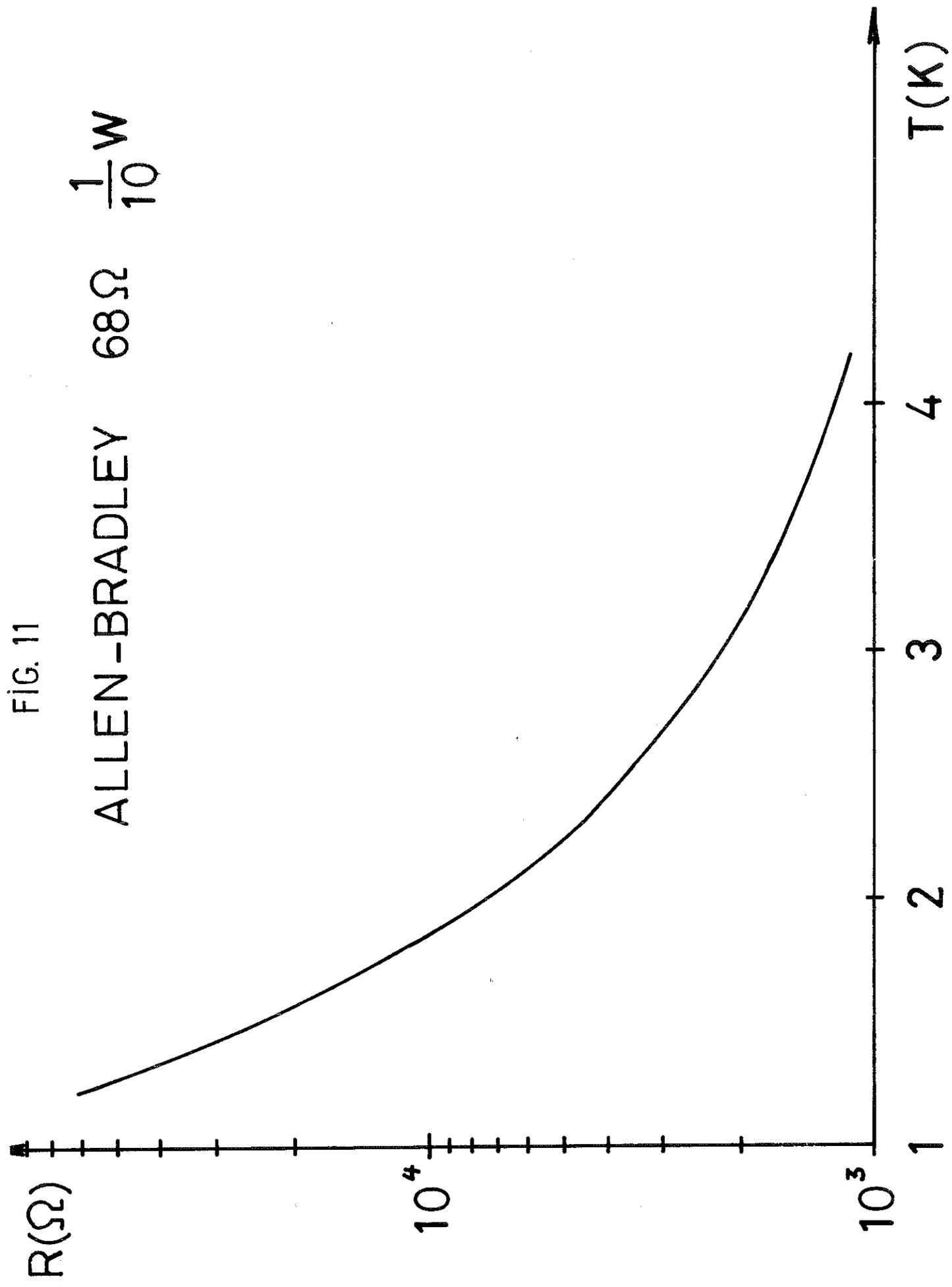
Pour un échantillon cylindrique, on a :

FIG. 11

$\frac{1}{10} W$

68Ω

ALLEN-BRADLEY



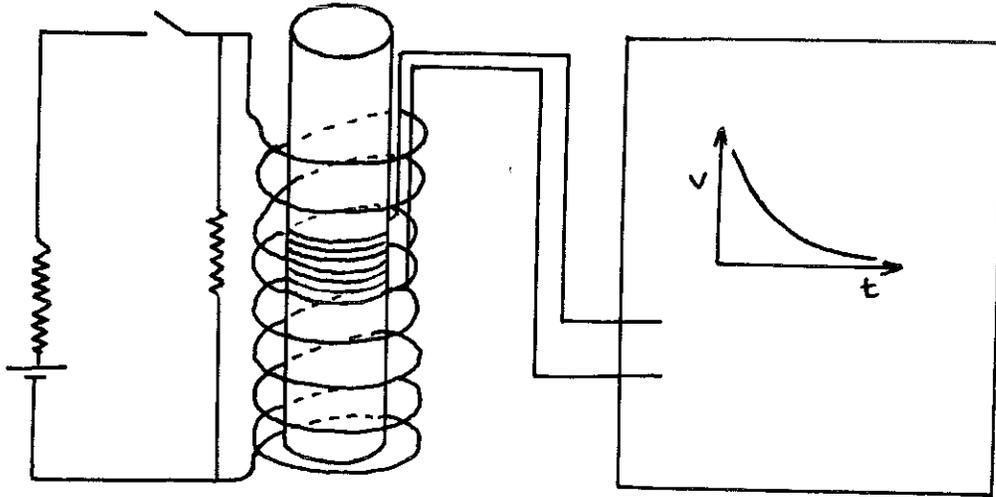


FIG. 12

$$\tau_r = 2.17 \times 10^{-9} \frac{R^2}{\rho} \quad (21)$$

R rayon du cylindre cm
 ρ résistivité en $\mu\Omega\text{cm}$
 τ_r temps de relaxation en ms

Si le cylindre n'est pas très grand devant la longueur de l'enroulement du secondaire, on trouve des valeurs trop grandes pour la résistivité, mais pratiquement pas d'erreur sur les valeurs relatives (rapport de résistivité par exemple).

Les conditions expérimentales qu'il faut satisfaire sont les suivantes :

- 1) Interrupteur de coupure du courant dans le circuit primaire, rapide.
- 2) Longueur du solénoïde primaire grande devant la longueur de l'échantillon (champ uniforme)
- 3) Secondaire court devant la longueur de l'échantillon
- 4) Enroulement du secondaire en nid d'abeille pour réduire les oscillations parasites hors de la coupure, à cause d'un très fort couplage entre le primaire et le secondaire.
- 5) Diminution du temps de relaxation des oscillations amorties avec des résistances en parallèle avec le primaire ($R_{\text{primaire}} \ll R_{\text{parallèle}}$).

Typiquement on avait des courants ≈ 100 mA dans le primaire, des tensions maximum ≈ 10 V dans le secondaire, et des temps de relaxation variant de ~ 1 ms à ~ 1 sec.

Le primaire avait \dots spires, et le secondaire

Nous avons testé notre méthode en mesurant la résistivité d'un barreau de cuivre, du type que l'on se procure dans le commerce, par induction et aussi par une méthode potentiométrique (4 fils).

On a obtenu les résultats suivants :

	ρ/ρ_0	300 k	77 k	4.2 K
Induction	48.5	1.72	0.242	3.55×10^{-2}
4 fils	50.5	1.68		3.32

(ρ En $\mu\Omega\text{cm}$)

Ces résultats montrent que nous avons mieux que 5 % sur ρ/ρ_0 .

Cette précision est largement suffisante en ce qui nous concerne.

Dans les fig. (13) (14) nous traçons les courbes de la tension mesurée aux bornes de l'enroulement secondaire en fonction du temps, pour l'échantillon de Cd-Hg, à la température ambiante et à 4.2 K.

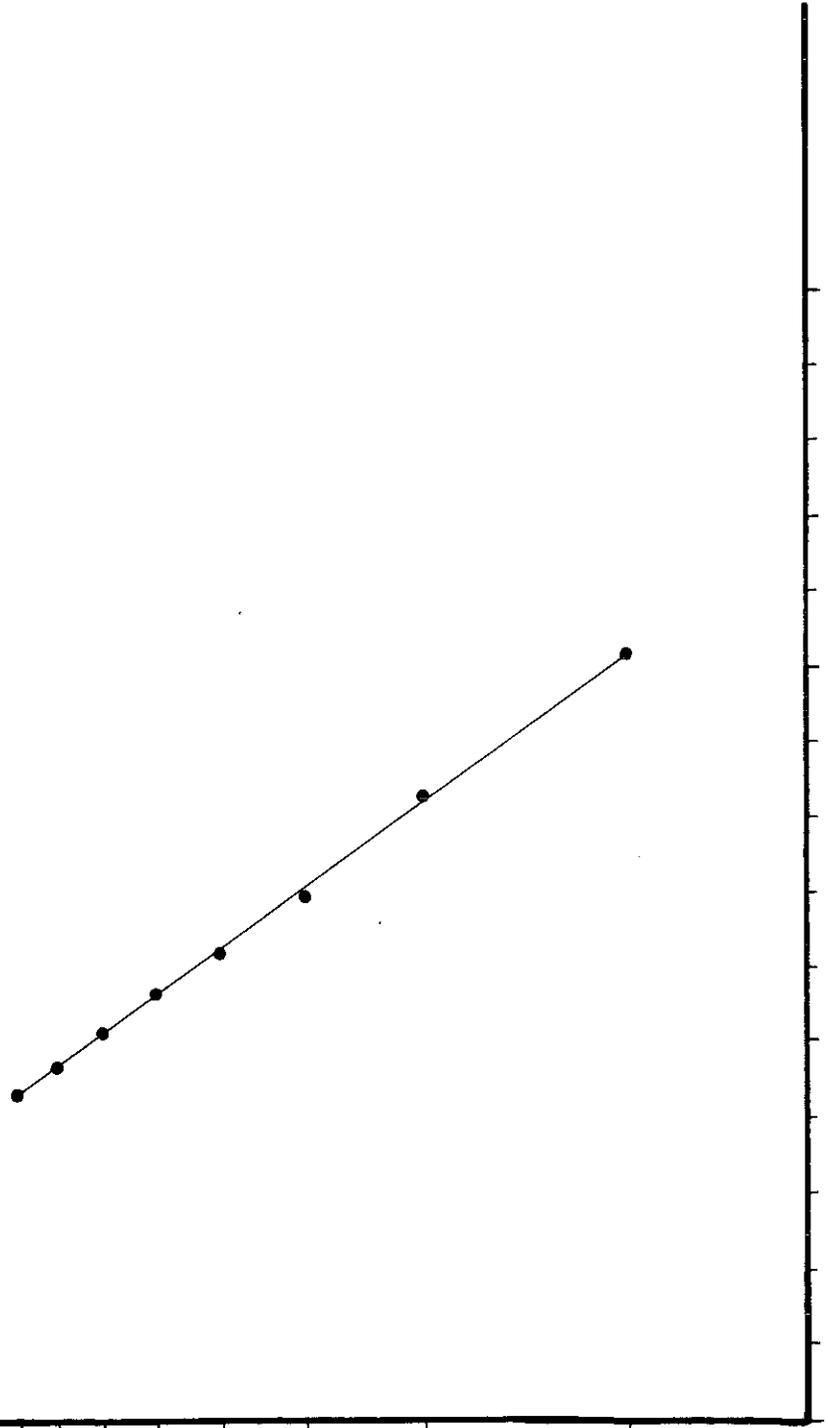
V (Volt)

Cd-Hg

3% At

77 K

10
5
2
1



7.5
5.0
2.5

T (ms)

FIG. 13

V (Volt)

Cd-Hg 3% At 4.2 K

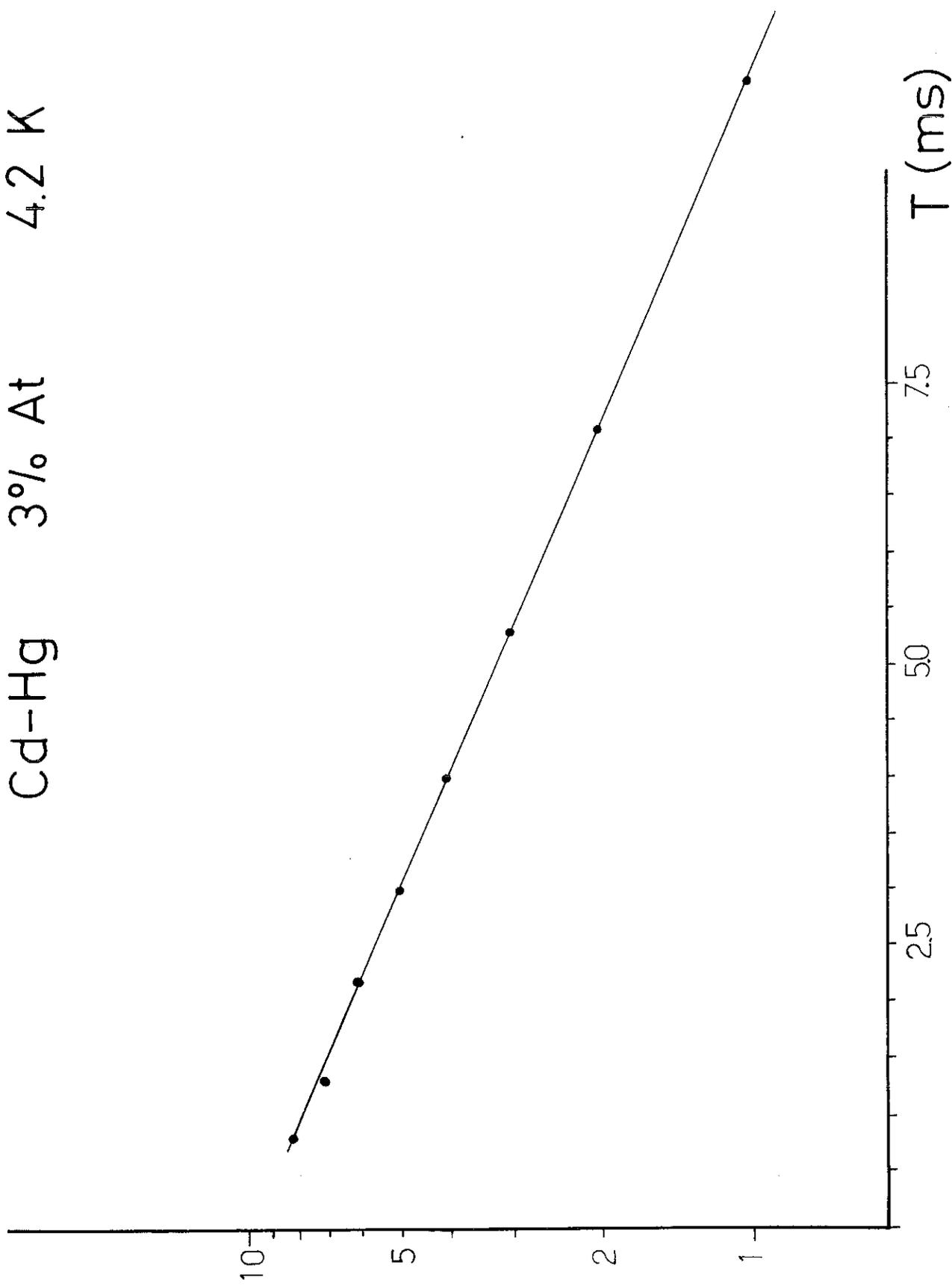


FIG. 14

3 - LES RESULTATS EXPERIMENTAUX (50)

Dans cette partie nous décrivons nos résultats concernant l'anisotropie du gap du Cd et du Zn (structure hexagonal) et de l'Al.

A cause de la plus grande symétrie du réseau cubique on s'attend à ce que l'anisotropie soit beaucoup plus faible dans l'Al que dans le Cd et le Zn, et que les effets physiques de cette anisotropie soient plus difficiles à mesurer. Cependant on peut espérer obtenir à partir des mesures sur l'Al des conclusions sur les sources physiques de l'anisotropie du gap plus facilement que pour les métaux hexagonaux, dont la surface de Fermi s'écarte beaucoup plus de celle du modèle des électrons libres, et dont les détails de l'interaction électron-phonon sont moins bien compris que pour l'Al.

Bien que nous ayons d'abord étudié l'Al, nous présentons dans le premier chapitre (A) nos mesures sur les systèmes hexagonaux où, l'anisotropie du gap étant plus grande, nous pouvons appliquer d'une façon plus poussée le modèle de M-K et CLEM.

Dans le deuxième chapitre (B) nous présentons d'abord l'analyse des résultats sur l'Al dans le modèle de M-K et CLEM ; nous comparons ensuite nos mesures aux résultats d'une théorie microscopique⁽²⁵⁾ plus fine que celle de B.C.S., ce qui met en évidence l'intérêt des mesures d'atténuation ultrasonore, qui sont présentés dans la deuxième partie.

a) LES SYSTEMES SUPRACONDUCTEURS HEXAGONAUX

a.1 - Les échantillons

Nous avons mesuré la chaleur spécifique, la résistivité électrique et les températures critiques d'échantillons de Zn, Zn-Ag 0,5 % at., Cd, Cd-Hg 3 % at.

Les échantillons de Zn (pureté 6N) et de Zn-Ag ont été fournis par "Metals Research Lim." sous forme de cylindres de diamètre $\varnothing = 25$ mm et hauteur $h = 80$ mm. Ils ont été obtenus par fusion dans un creuset de graphite et refroidis de la température de fusion à 100°C en 4 heures.

Les échantillons de Cd et de Cd-Hg 3 % at. ont été fabriqués à partir de Cadmium 6N (Koch-Light Lab.) par fusion sous vide dans un four à haute fréquence. Leur forme finale était celle de cylindres ($\varnothing = 25$ mm et $h = 80$ mm).

Nous n'avons pas fait d'analyse chimique sur l'échantillon de Cd pur. La pureté était probablement moins bonne après tension, puisque le rapport de résistivité était passé de 4 000 à 2 500. Cette valeur était largement suffisante pour ce qui nous intéressait.

Dans le tableau 1, nous indiquons les valeurs de résistivité résiduelle de nos échantillons. Dans tous les cas pour $T \lesssim 4,2$ K la conductivité ne variait pas avec la température.

a.2 - Résultats

A partir de nos mesures de résistivité résiduelle résumées dans le tableau 1, nous avons calculé l , le libre parcours moyen électronique dans nos échantillons.

Nous avons pris la relation :

$$\sigma = A.l$$

σ conductivité électrique

l libre parcours moyen électronique

où A est fonction seulement de la matrice (dans le domaine des concentrations d'impureté faibles), et dont la valeur peut être obtenue pour le Cd et le Zn à partir des résultats de FAWCETT⁽²⁶⁾.

Le temps de relaxation électronique τ_{in} le paramètre γ , qui interviennent dans la théorie de Clem et ξ_0 , la longueur de cohérence, ont été obtenus à partir de :

$$l = v_F \tau_{in} \quad \gamma = \frac{\hbar}{2E_c \tau_{in}} \quad \xi_0 = \frac{\hbar v_F}{\pi E_c}$$

dans l'hypothèse où $\lambda_i = 1$; $\lambda_i = \frac{\tau_{in}}{\tau_{an}}$; où v_F (vitesse de Fermi) est donnée pour chaque métal dans la publication de FAWCETT et E_c (le gap moyen) est obtenu à partir de nos résultats de la chaleur spécifique à très basse température (état supraconducteur).

L'ensemble de ces valeurs est résumé, avec d'autres paramètres, dans le tableau 2.

Nos échantillons de Zn et Cd purs correspondent aux valeurs de $l \gg \xi_0$. L'alliage Zn-Ag se situe dans la zone de séparation des supraconducteurs purs et impurs ($l \approx \xi_0$). Nous

TABLEAU 2

	T_c (°K)	λ (Å)	λ_0 (Å)	$Y = \frac{R}{2.303 G_a}$	$\chi \left(\frac{\text{mm}^2}{\text{mol} \cdot \text{°K}} \right)$	θ_0 (°K)
Zn	0.833	600000	13000	0.03	0.66	310
Zn-Ag	0.763	13000		1.5	0.67	320
Cd	0.50	800000	21000	0.04	0.68	200
Cd-Hg	0.53	2500		12	0.69	200

n'avons pas mesuré d'alliage de Zn avec $\rho \ll \xi_0$ à cause des problèmes d'homogénéité dans les alliages de Zn plus concentrés.

L'alliage Cd-Hg 3 % at. est franchement dans la zone $\rho \ll \xi_0$

A partir de nos mesures de la chaleur spécifique de ces échantillons à $T > 1$ K, dont les résultats sont représentés sur les figures (15) (16) (17) (18), nous avons obtenu γ , le coefficient de la chaleur spécifique électronique et Θ_D , la température de Debye ($C_{\text{tot}} = \gamma T + AT^3$). Ces valeurs nous permettront de calculer la chaleur spécifique électronique à l'état supraconducteur, dans l'hypothèse où la température de Debye ne varie pas entre l'état normal et l'état supraconducteur, dans l'hypothèse où la température de Debye ne varie pas entre l'état normal et l'état supraconducteur, et de tracer nos résultats sous la forme la plus intéressante pour faire des comparaisons avec la théorie :

$$C_{\text{es}} / \gamma T_c \quad \text{en fonction de } T_c / T$$

(Dans l'état supraconducteur : $C_{\text{total}} = C_{\text{es}} + AT^3$).

Ces valeurs sont aussi représentées dans le tableau 2.

Elles sont en bon accord avec les résultats cités dans la littérature (27) (28) (29) (voir tableau 3). Les erreurs associées à γ et Θ_D n'ont pas d'influence sur les valeurs de gaps obtenues à partir des mesures de la chaleur spécifique à l'état supraconducteur.

T A B L E A U 3

C A D M I U M				Z I N C			
$T_c(K)$	$\gamma(\frac{mJ}{molK})$	$\theta_0(K)$	AUTEURS	T (K)	$\gamma(\frac{mJ}{molK})$	$\theta_0(K)$	AUTEURS
0518	0.688	209	PHILLIPS	0852	0.64	309	KEESOM
0500			GARFUNKEL	083	0.64	326	MARTIN
0525	0.63		ZAVARITZKII	0825	0.68		ZAVARITZKII
050	0.66	200	NOS MESURES	0833	0.66	310	NOS MESURES

FIG. 15

Zn Pur

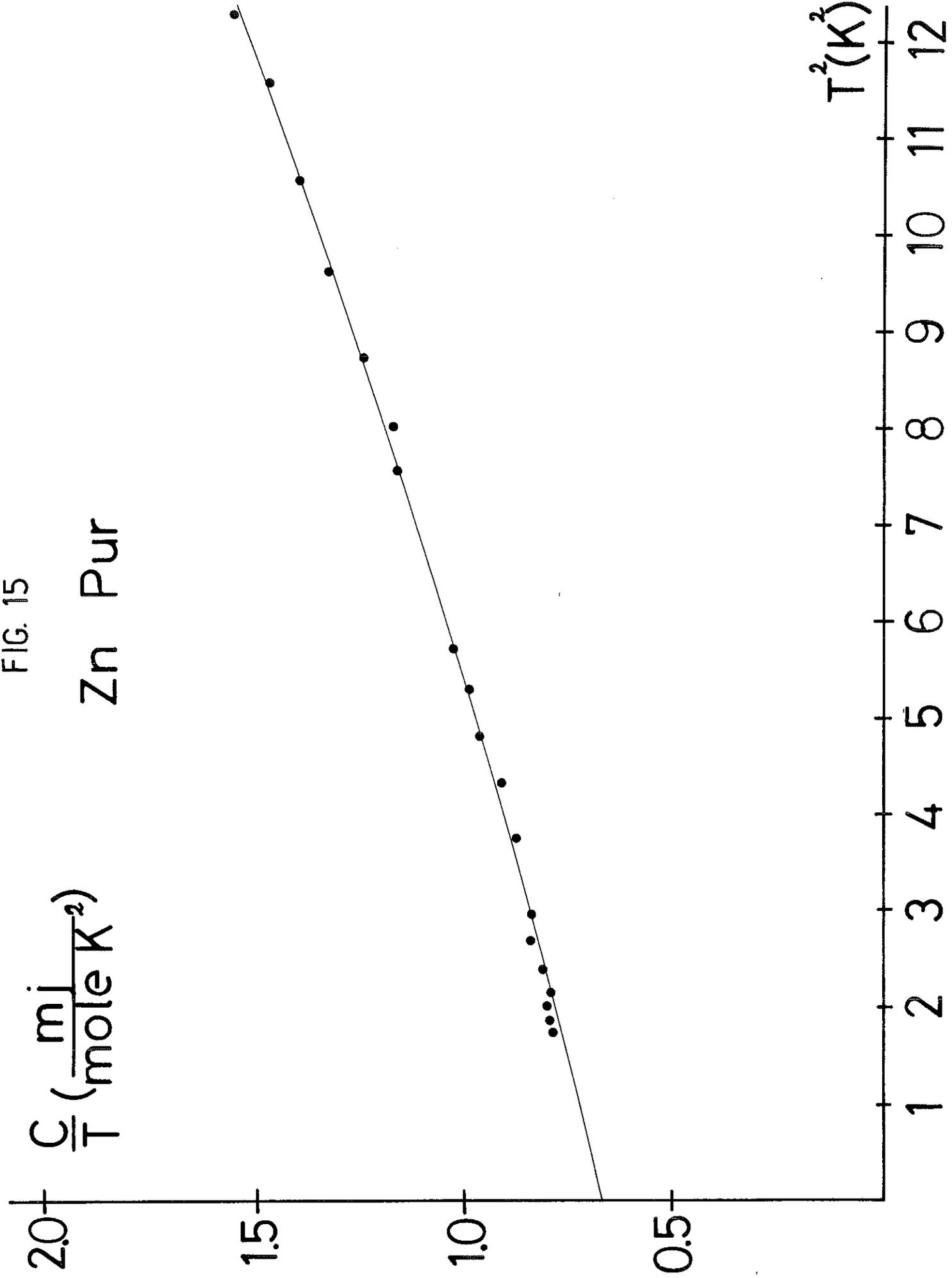


FIG. 16

Zn - Ag 0.5% At

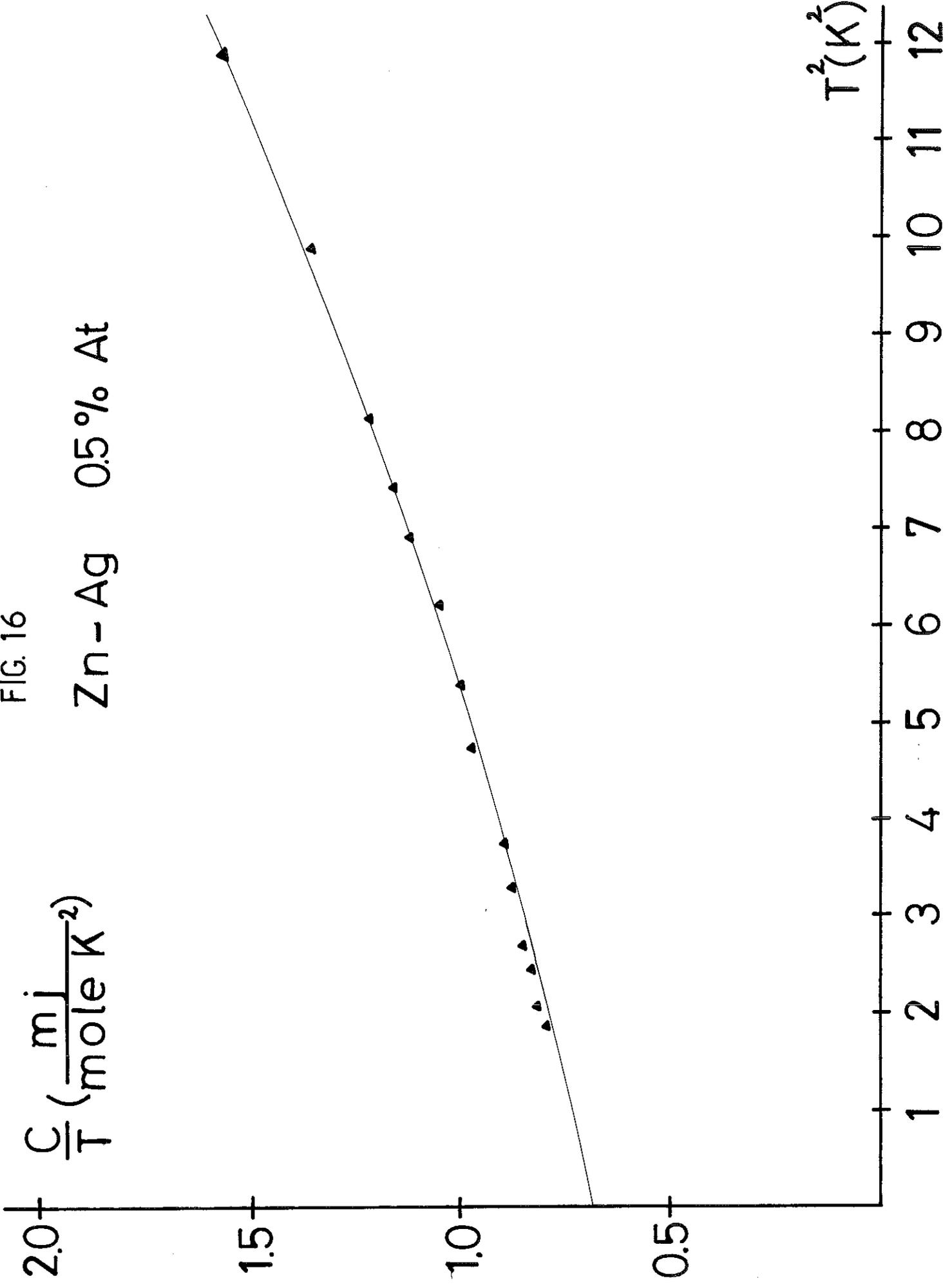


FIG. 17
Cd Pur

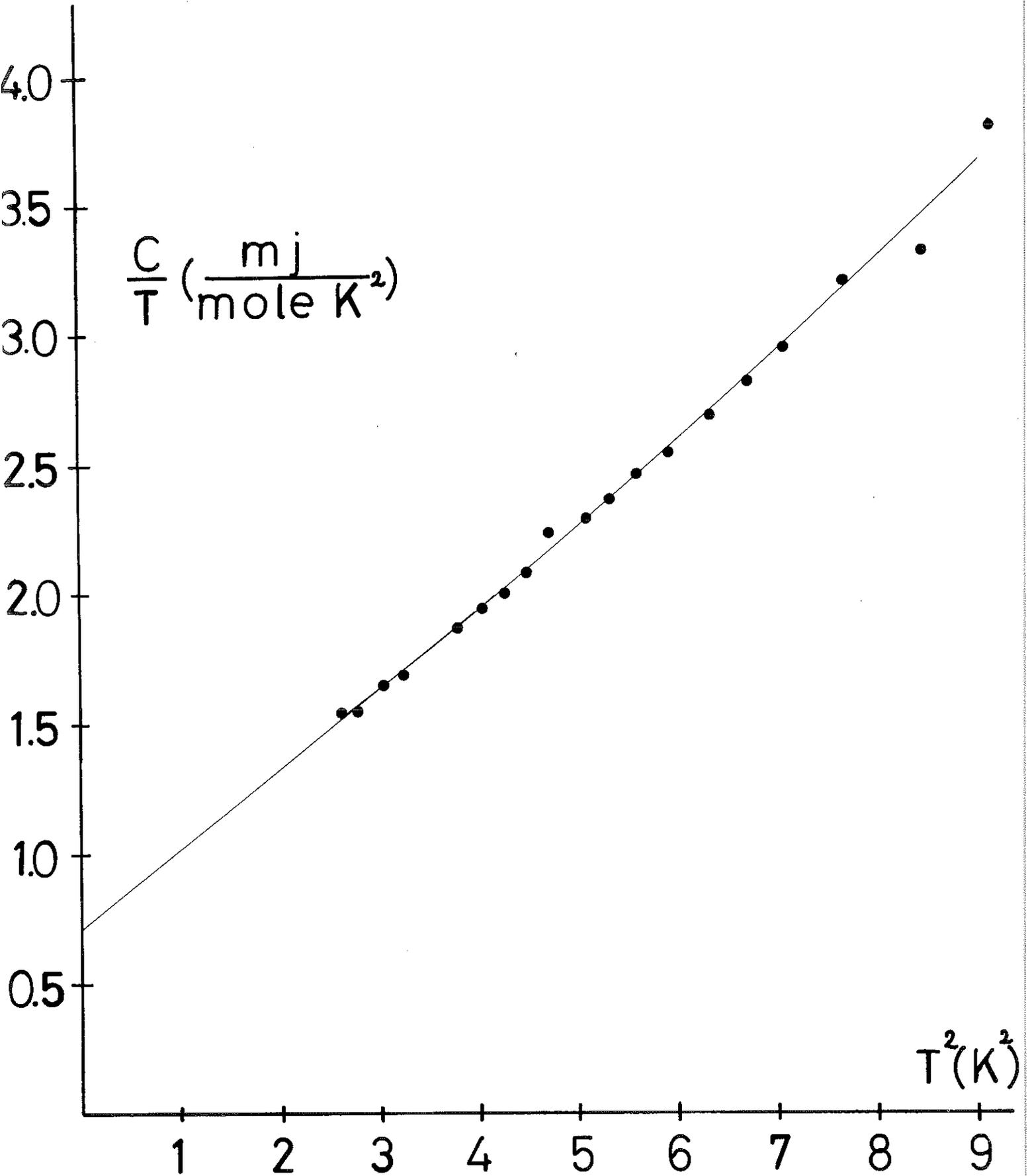
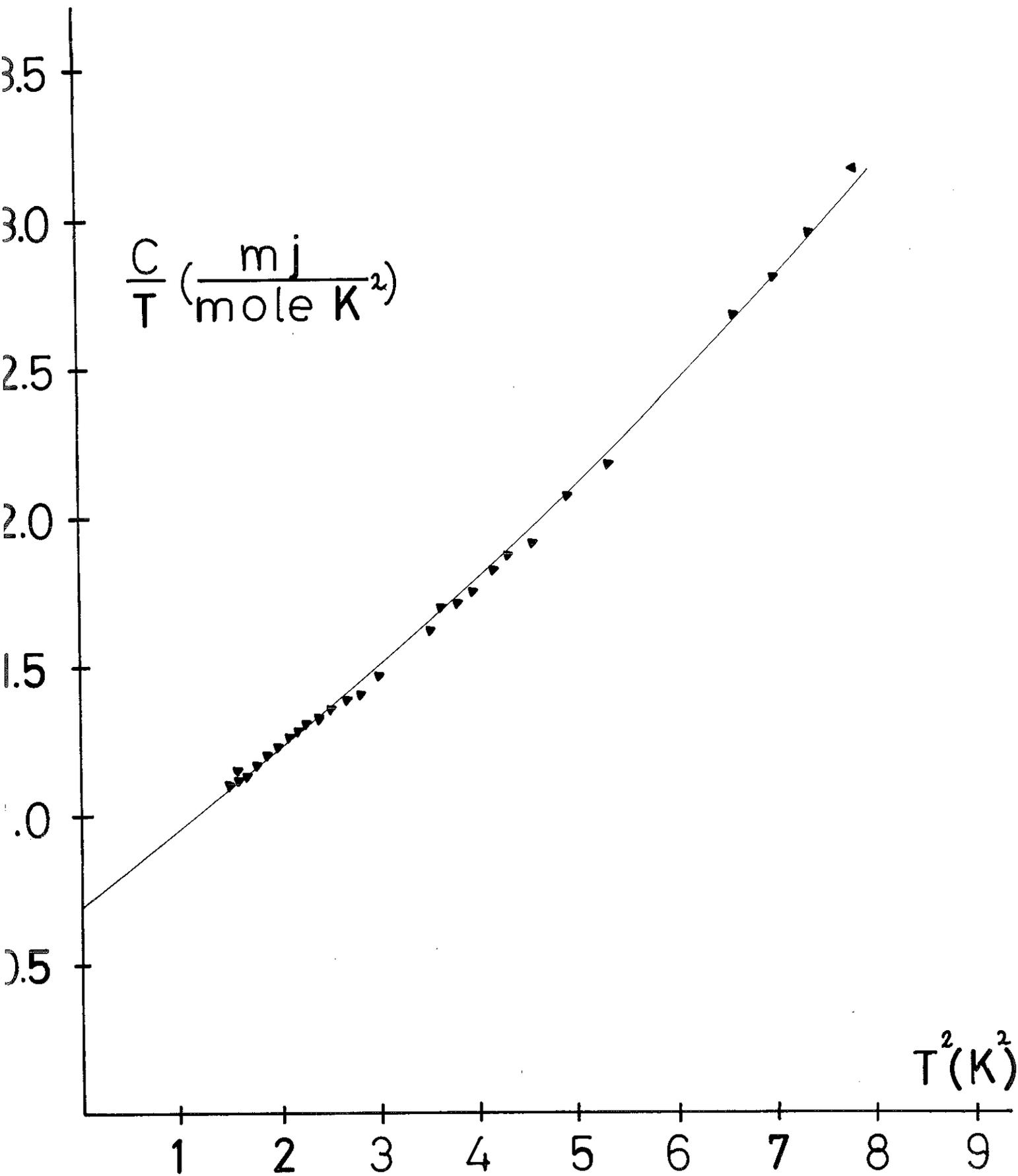


FIG. 18
Cd-Hg 3% At



Dans les figures (19) et (20) nous comparons nos résultats de température critique en fonction de la concentration, pour les deux systèmes étudiés, avec les résultats des mesures d'autres auteurs^{(30) (31)}. L'accord est très bon (de l'ordre de l'erreur expérimentale).

Pour le système Zn-Ag nous avons une diminution très marquée de la température critique, même dans la région où les effets d'anisotropie sont "effacés". Ce comportement est qualitativement expliqué par le fait que l'Ag a une valence plus faible que le Zn : à mesure qu'on augmente la concentration d'Ag la densité d'états électronique diminue, ce qui entraîne une diminution de T_c , d'après la relation :

$$T_c = 1.13 + \omega_D \exp \left[-\frac{1}{N(0)V} \right]$$

V élément de matrice de B.C.S.

$N(0)$ densité d'états à la surface de Fermi

ω_D fréquence de Debye

Néanmoins, cette variation est beaucoup plus grande que celle que donnerait un changement de la densité d'états à la surface de Fermi. FARREL et al⁽⁹⁾ essayent d'expliquer cette diminution de T_c à partir d'un changement du paramètre V avec la concentration. Ils prennent un paramètre d'interaction de la forme (M-K)

$$V_{pp'} = \left[(1 + a(\vec{p})) V (1 + a(\vec{p}')) \right]$$

où $a(\vec{p})$ et $a(\vec{p}')$ peuvent prendre les valeurs a_1 et a_2 , a_2 correspond à la "lentille" d'électrons dans la troisième zone de Brillouin (voir figure 21) ; a_1 correspond au reste de la surface de Fermi. A partir d'un changement de population de ces

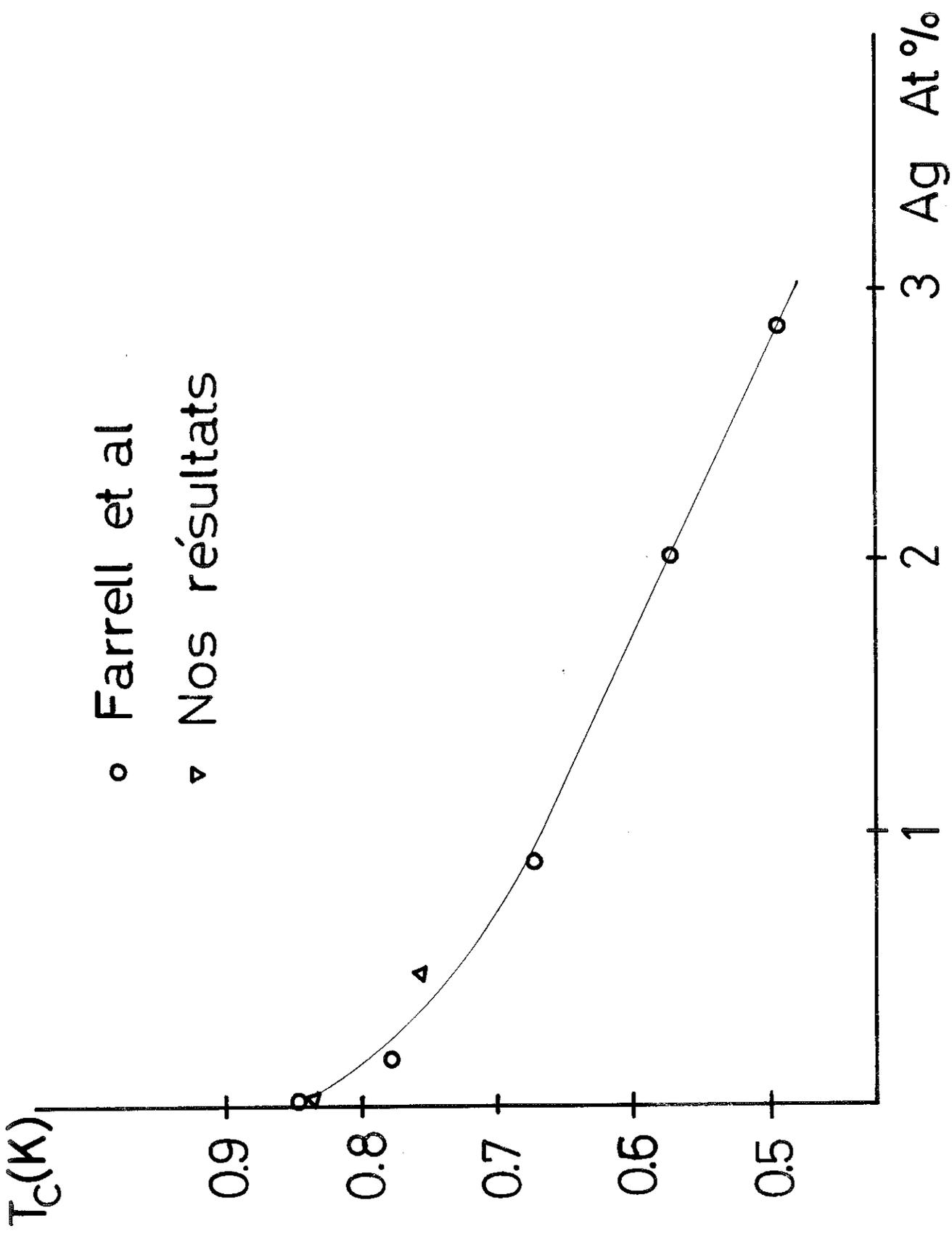


FIG.19

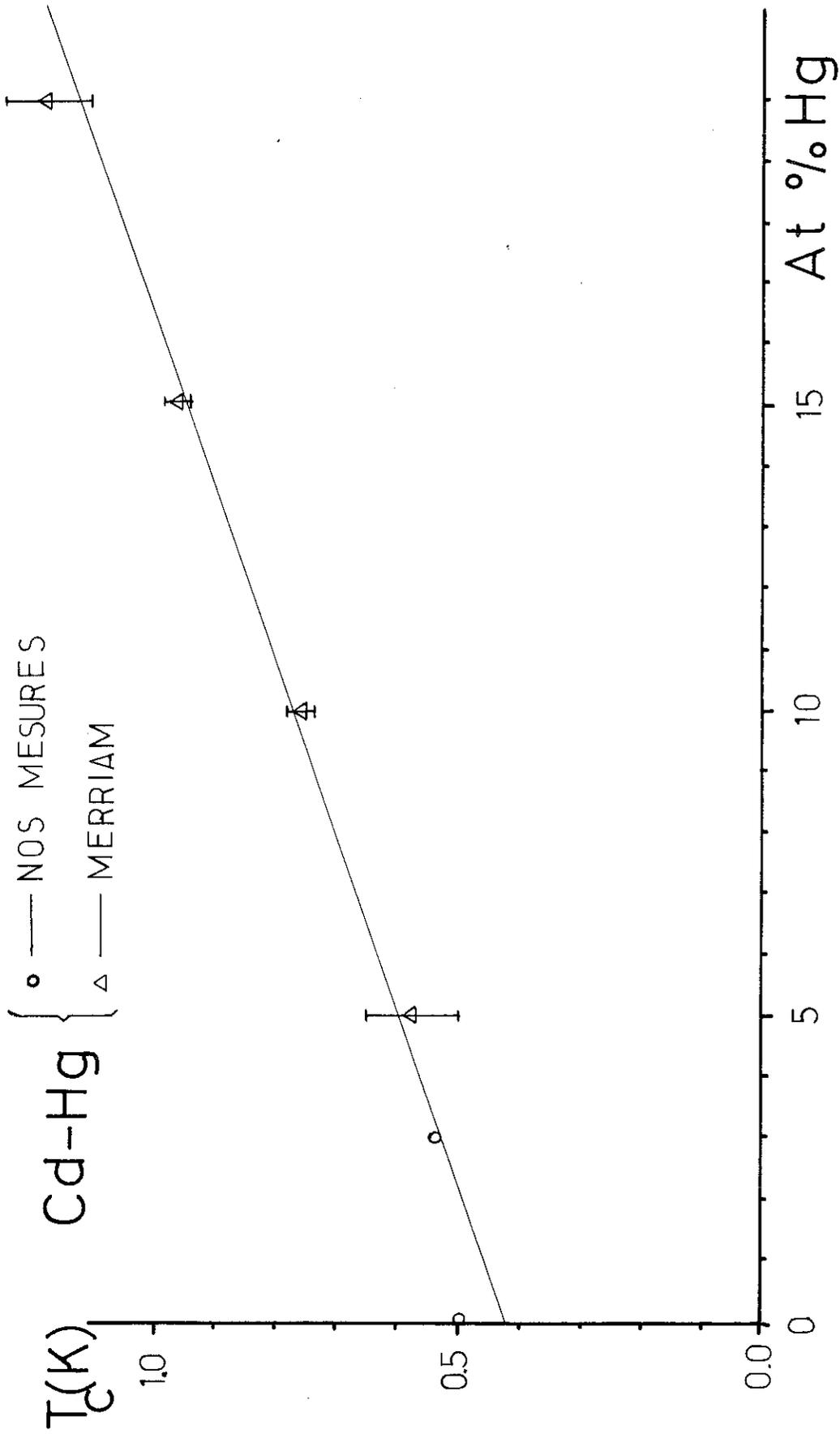


FIG. 20

2 parties avec la concentration ils expliquaient ce grand terme linéaire de T_c vs c .

Il nous semble que la grande valeur de $\langle a^2 \rangle = 0,047$ aussi bien que les grandes variations de V_{pp} , autour de la surface de Fermi $\frac{V_{22}}{V_{11}} = \frac{(1 + \alpha_2)^2}{(1 + \alpha_1)^2} = 2,65$ d'après FARREL et al) mettent un peu en question l'utilisation d'un modèle d'interaction aussi simple. Si on continue, malgré les grandes valeurs de $a(\vec{P})$, à raisonner dans le contexte de la théorie de MARKOWITZ et KADANOFF nous pouvons calculer les 2 gaps (Δ_i) associés aux deux régions de la surface de Fermi, aussi bien que leurs populations (b_i)

Gaps	population
$\Delta_1 = 1.47 kT_c$	$b_1 = 0.82$
$\Delta_2 = 2.38 kT_c$	$b_2 = 0.18$

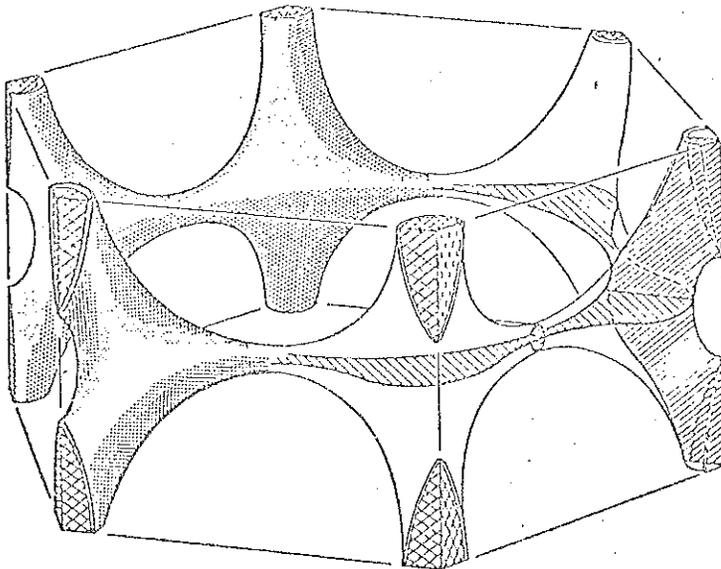
Δ_2 correspond à des électrons dont la vitesse est dans la direction de l'axe C (lentille de la troisième zone).

Pour le Cd-Hg la variation de la température critique avec la concentration suggère une valeur de $\langle a^2 \rangle = 0,030$ (voir figure 1). Nous avons utilisé directement la relation :

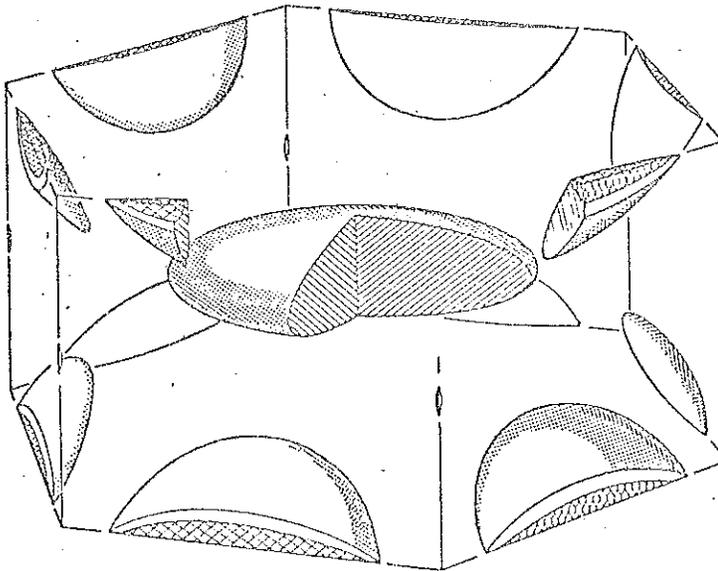
$$\left(\frac{\delta T_c}{T_c} \right)_{\text{anis.}} = \frac{1}{N_0 V} \langle a^2 \rangle$$

avec $N_0 V = 0,18$ calculé à partir de (3) et T_c obtenu à partir de l'extrapolation linéaire des effets de valence à $C = 0$. La variation de T_c vs c dans la région où l'anisotropie est "effacée" est probablement commandée par la variation de V .

Fig. 9



a.



b.

Fermi surface for zinc. (a) First and second bands of holes (first band—'caps'—are shown cross-hatched. (b) Third and fourth band of electrons (fourth band—'cigars'—are shown cross-hatched).

P.M.

N

FIG 21

36 bis

Nos mesures de chaleur spécifique électronique à l'état supraconducteur sont reportées sur les figures (1) (2) (24) et (25). En ce qui concerne le Zn, les mesures précédentes de PHILLIPS⁽³²⁾ étaient faussées car du flux magnétique était piégé dans l'échantillon lors du refroidissement, et celles de ZAVARITZKII étaient faites à des températures trop élevées $(\frac{T_c}{T} \approx 5)$.

Le Cd a été mesuré par PHILLIPS jusqu'à $\frac{T_c}{T} = 2,4$, gamme insuffisante pour obtenir des renseignements sur l'anisotropie du gap. Il est clair qu'un modèle rectangulaire d'anisotropie du gap ne peut pas expliquer le comportement des échantillons de Zn et de Cd. Ce modèle (ainsi que la théorie de B.C.S.) prévoit un comportement exponentiel de la chaleur spécifique dans cette gamme de températures, ce qui n'est pas le cas pour nos échantillons.

Pour l'interprétation de nos résultats nous avons dû introduire un modèle comportant deux gaps (Δ_1, Δ_2) de populations variables (b_1, b_2) assymétriques par rapport au gap moyen :

$$\begin{aligned}
 P(a) &= b_1 \delta(a - a_1) + b_2 \delta(a - a_2) \\
 b_1 a_1 + b_2 a_2 &= \bar{a} \\
 \langle a^2 \rangle &= b_1 a_1^2 + b_2 a_2^2 \\
 E_c &= 1/4 \pi k T_c (1 - \gamma) \langle a^2 \rangle
 \end{aligned}$$

où \bar{a} est le gap moyen.

Nous avons calculé la chaleur spécifique à l'ordinateur, à l'aide de (8), en faisant varier $\langle a^2 \rangle$ de 0,010 à 0,060 avec un pas de 0,005, et b_1 de 0,1 à 0,9, avec un pas de 0,1. Les courbes théoriques qui s'accordent le mieux avec nos

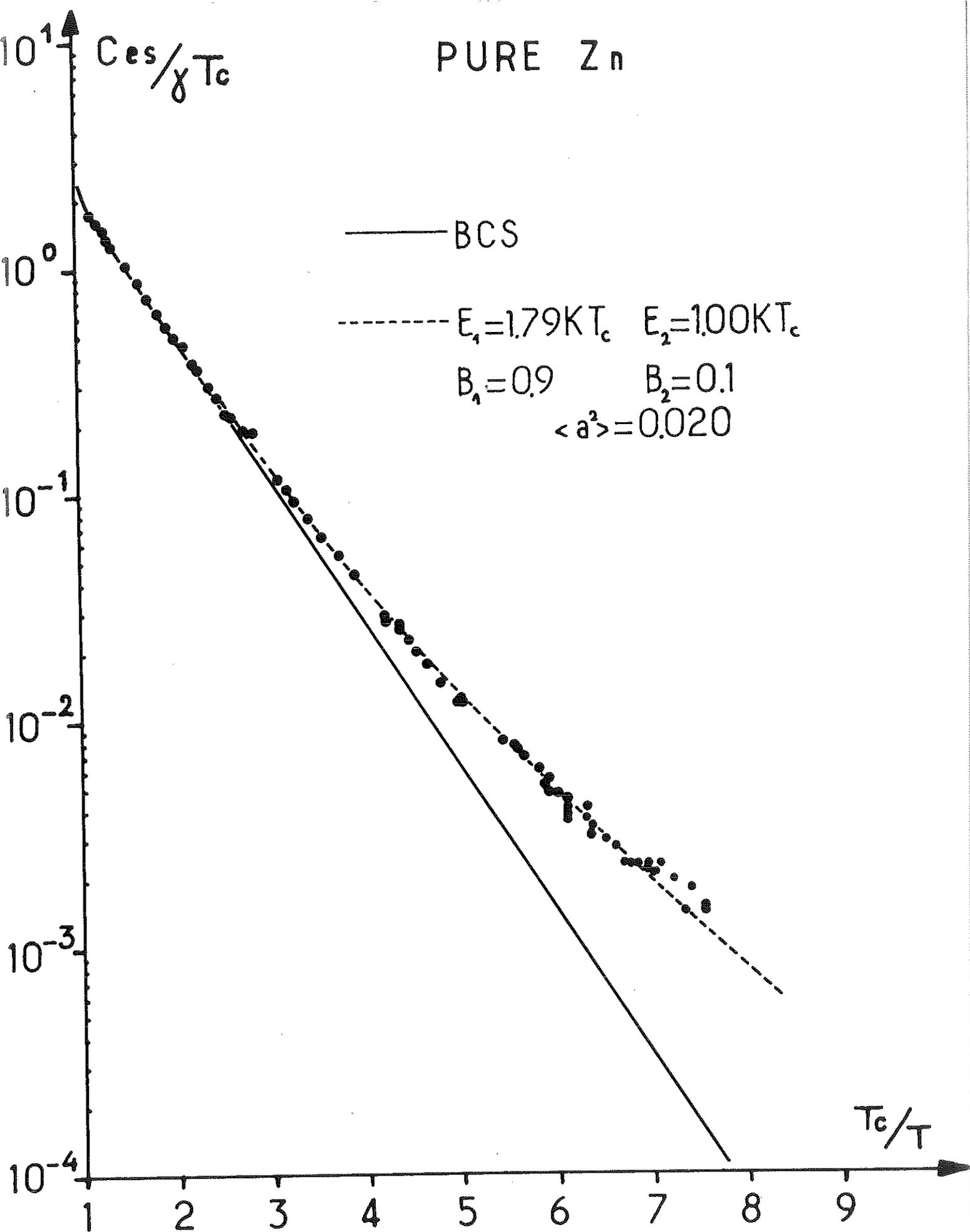
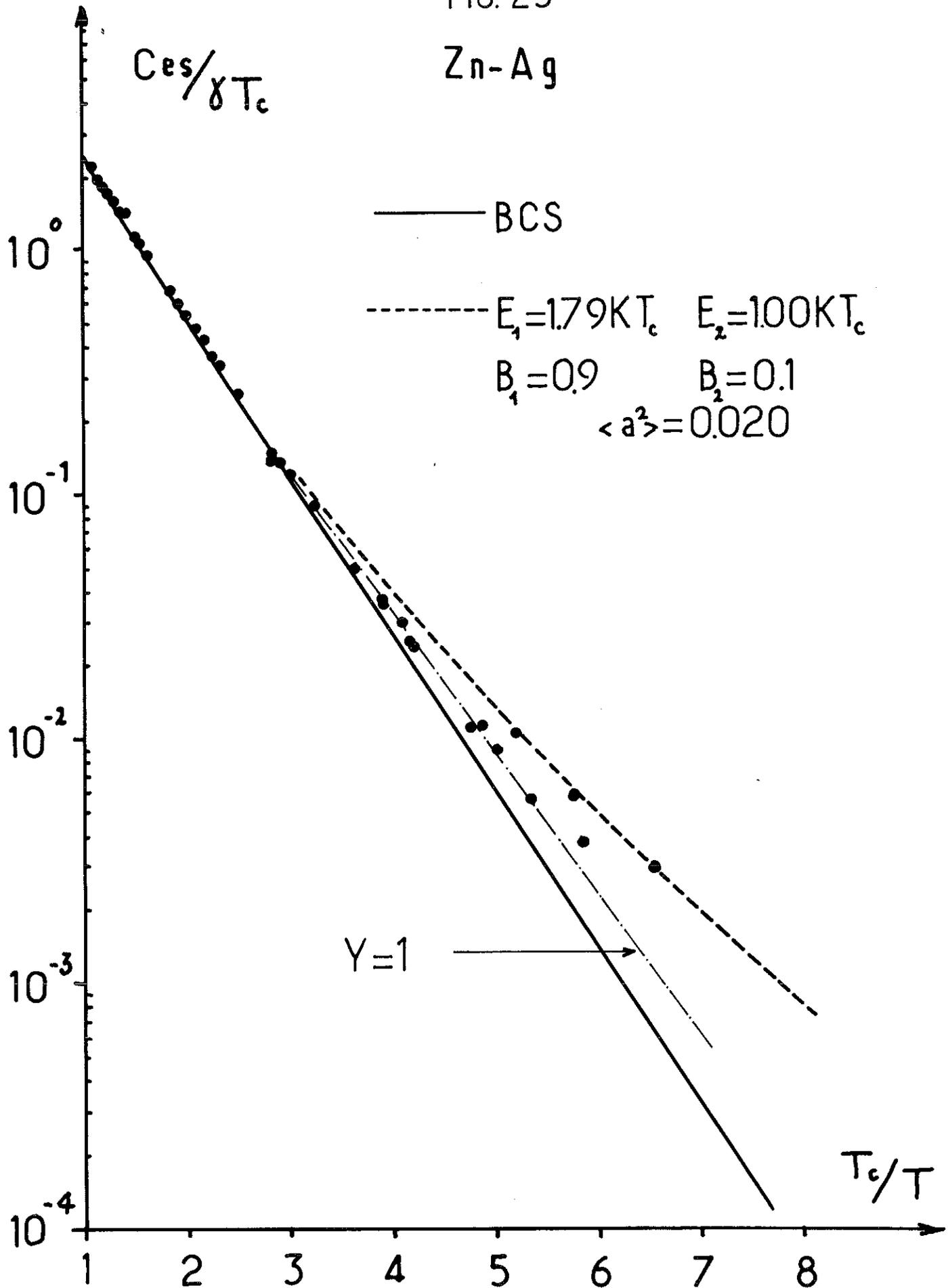


FIG. 22

FIG. 23

Zn-Ag



PURE Cd

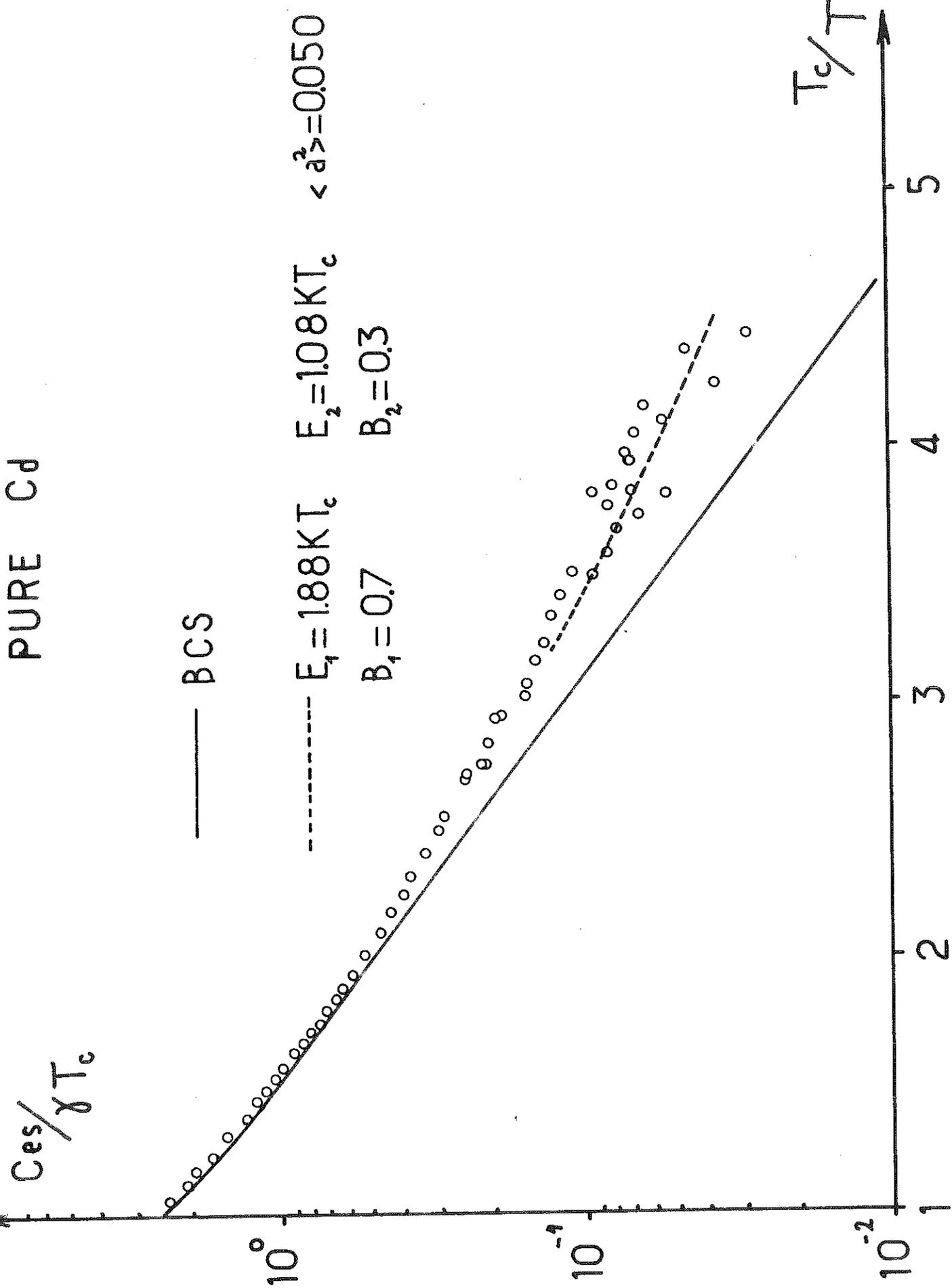


FIG. 24

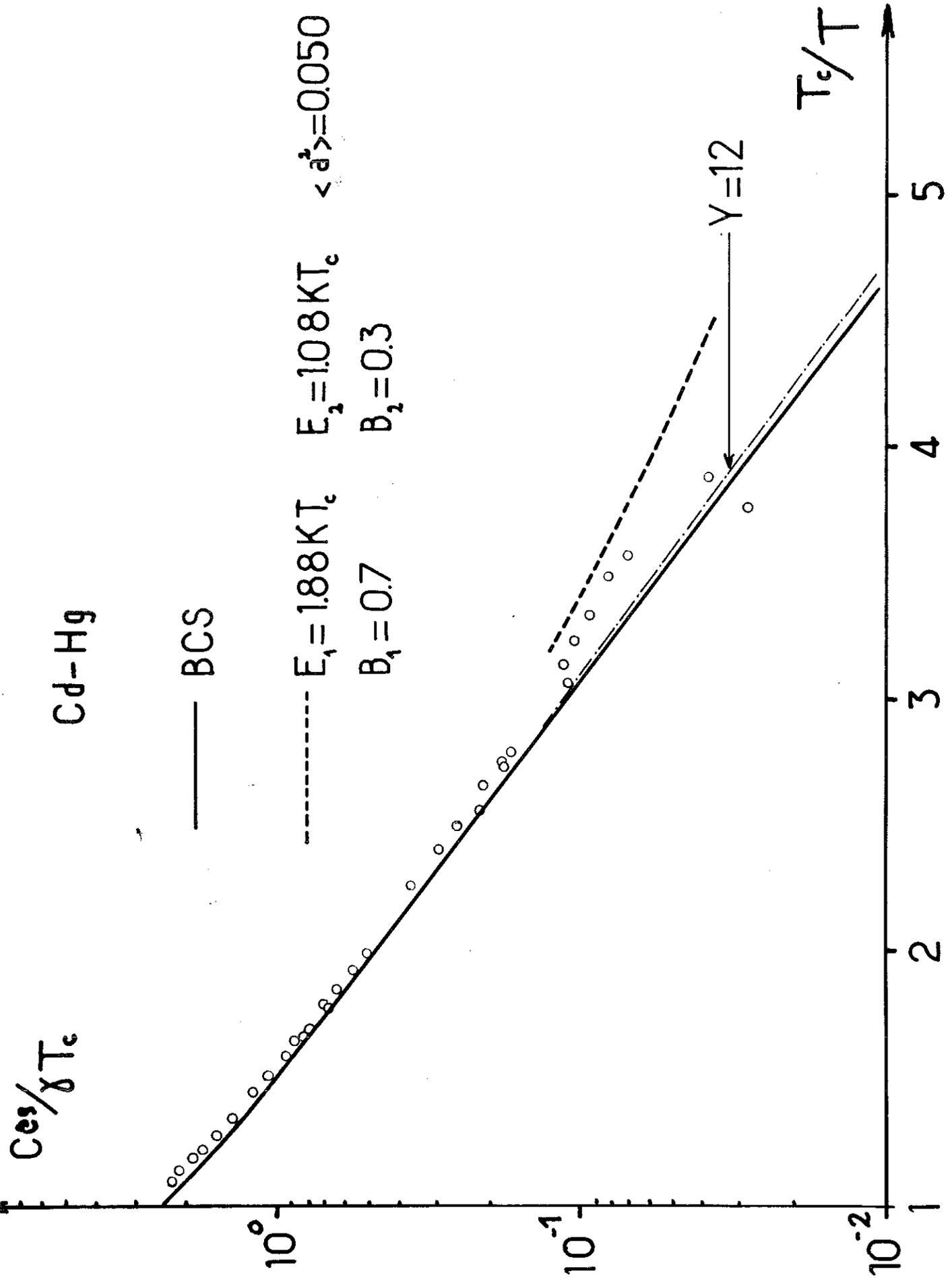


FIG. 25

résultats expérimentaux sont tracées sur les figures et correspondent aux valeurs suivantes de $\langle a^2 \rangle$, Δ_1 et b_1

	a^2	Δ_1	Population b_1	Δ_2	Population b_2	Gap moyen $\bar{\epsilon}_0$
Cd	0,050	1,88 KT_c	0,7	1,08 KT_c	0,3	1,64 KT_c
Zn	0,020	1,79 KT_c	0,9	1,00 KT_c	0,1	1,71 KT_c

L'erreur sur $\langle a^2 \rangle$ et Δ_1 pour le Zn est 20 % ; pour le Cd il est peut-être plus grand.

Dans les deux cas, l'un des gaps est beaucoup plus petit que le gap moyen et peu peuplé par rapport au gap principal.

De plus, on constate que dans les deux cas la chaleur spécifique des supraconducteurs sales est plus proche de la théorie de B.C.S., ce qui montre que les déviations pour les supraconducteurs purs sont dues à l'anisotropie du gap. L'hypothèse de KEESOM⁽³³⁾ d'un terme de chaleur spécifique nucléaire pour expliquer les remontées de la chaleur spécifique à $T \ll T_c$ dans le Zn n'est pas confirmée : la remontée de chaleur spécifique si elle était d'origine nucléaire serait identique pour le Zn et le Zn-Ag (à faible concentration d'Ag).

Pour l'alliage Zn-Ag on n'a pas atteint la limite B.C.S., parce que le libre parcours moyen n'est pas assez petit (dans ce cas $l \approx \xi_0$). Des difficultés métallurgiques nous ont empêché de diminuer ce paramètre.

Si on calcule le seuil ω (le gap le plus petit) pour le Zn-Ag à partir de $y = 1$, $\langle a^2 \rangle = 0,020$ et des valeurs de gaps obtenues pour le Zn pur, nous obtenons à l'aide de l'expression (11) $\omega = \epsilon_0 (1 - 0,12)$. Nous avons tracé sur la figure (23) la courbe théorique de la chaleur spécifique pour un modèle à deux gaps symétriques, avec des écarts de 12 % $\left(\frac{\epsilon_0 - \omega}{\epsilon_0} \right)$ par rapport à $\epsilon_0 = 1,764 k T_c \left(1 - \frac{3}{2} \langle a^2 \rangle \right)$.

L'accord avec nos résultats pour le Zn-Ag est bon, compte tenu de la dispersion et de l'incertitude sur Y (la valeur pour λ_i défini en (10) peut être différente de 1). On peut donc penser que le gap pour le Zn, dans la limite isotrope soit $\epsilon_0 \approx 1,764 k T_c$, comme le prévoit la théorie de B.C.S.

L'alliage Cd-Hg présente un comportement très proche de B.C.S. Notons que dans nos conditions expérimentales il faut donner beaucoup plus d'importance aux points pour lesquels $\frac{T_c}{T} \approx 3$.

Le léger écart par rapport à B.C.S. peut être expliqué par :

1°) Un "effacement" de l'anisotropie incomplet (sur la figure (25) nous avons tracé la courbe de chaleur spécifique calculée de la même manière que précédemment pour le Zn-Ag, pour un alliage à base de Cd avec $Y = 12$; l'accord avec nos résultats est un peu meilleur que si nous comparons ceux-ci à la courbe de la théorie de B.C.S. Une valeur de $\lambda_i \neq 1$ pourrait expliquer la différence, de l'ordre de grandeur de l'erreur expérimentale, qui subsiste).

2°) Un gap isotrope légèrement différent (de l'ordre de 1,5 %) du gap B.C.S.:

$$\epsilon_0 = 1,764 k T_c$$

3°) Une erreur de 1,5 % dans les températures réduites $\left(\frac{T_c}{T}\right)$

Il pourrait être préférable de comparer l'écart entre les chaleurs spécifiques des échantillons de Cd et de Cd-Hg aux écarts entre les différentes courbes de chaleur spécifique de notre modèle à deux gaps et la courbe de B.C.S. Nos conclusions sont grosso modo les mêmes que précédemment ; l'effet le plus important se traduit sur $\langle a^2 \rangle$ qui vaudrait 0,040 plutôt que 0,050.

Il nous semble donc que le Zn et le Cd ont des propriétés assez proches, aussi bien en ce qui concerne la valeur de l'anisotropie (Zn \simeq 15 % ; Cd \simeq 20 %) que la distribution des gaps. Il est possible que la valeur de $\langle a^2 \rangle$ soit plus grande pour le Cd que pour le Zn du fait que les propriétés du Cd sont moins bien décrites à l'état normal par un modèle d'électrons libres^{(34) (35)}.

Il faut dire aussi que ces deux métaux sont parmi les plus anisotropes des supraconducteurs de première espèce.

Nous allons maintenant comparer nos résultats à d'autres cités dans la littérature.

Le Cadmium

Au moment où nous terminions nos mesures il n'y avait pratiquement pas de données sur la structure du gap (voir le tableau (4)) dans le Cd :

	Ces	He	T _c	U.S.	M.W.	Th. Cond.	Tunnel.	N. Relax.
Cd	This work Δ ₁ =1.88 K T _c Δ ₂ =1.08 K T _c <a ² >=0.05					Zavaritskii Δ _{min} =1.35 K T _c	Kumbhani et al. 2Δ=3.2 K T _c	Masuda Δ=1.75 K T _c
Zn	This work Δ ₁ =1.79 K T _c Δ ₂ =1.00 K T _c <a ² >=0.02	Fassnach and Dillinger <a ² >=0.047	Boato et al. λ<a ² >x10 ² = ZnFe → 3.4 ZnCo → 3.6 ZnNi → 4.7 ZnAl → 5.6 ZnX → 5.5 Farrell et al. <a ² >=0.047 (Za = 6 res)	Bohm and Horwitz ZΔ K T _c = [1210] → 3.8 [1010] → 3.4 Lea and Dobbs [1120] → 3.64 [1010] → 3.79 [000] → 3.41	Biondi et al. 2Δ=3.00 K T _c Zeeman and Boorse 2Δ=3.01 K T _c	Zavaritskii Δ _{min} =1.2 K T _c Δ _{max} - Δ _{min} = 0.55 K T _c		

TABLEAU 4

1°) Les mesures de tunneling de KUMBARE et al (36) faites sur des couches minces d'épaisseur $\approx 100 \text{ \AA}$ ne permettaient pas de détecter l'anisotropie du gap ;

2°) Les mesures de MASUDA (37) ne donnent que des résultats qualitatifs, à cause du même effet ;

3°) Enfin les expériences de conductivité thermique de ZAVARITZKII (38) suggèraient, dans un modèle ellipsoïdal de révolution pour l'anisotropie, un gap minimal de $1,35 K T_c$ perpendiculaire à l'axe c (axe de symétrie de l'ellipsoïde) et un autre plus grand, dont la valeur n'était pas indiquée dans la direction de cet axe. Ces mesures sont aussi extrêmement sensibles à une variation du libre parcours moyen ($K = C v l$) qui pourrait fausser les résultats et leur interprétation.

Cependant l'accord avec nos résultats est bon, aussi nous associerons notre gap le plus petit à une ceinture de la surface de Fermi pour laquelle la vitesse des porteurs est perpendiculaire à l'axe c.

Le Zinc

Le tableau (4) rassemble les principaux résultats connus sur le Zn :

1°) Nous avons déjà cité les mesures de variation de la température critique en fonction du libre parcours moyen de FARREL et al (9). Les mesures du même type sur d'autres systèmes à base de Zn par BOATO et al (34) présentent des résultats identiques.

2°) Les résultats de FASSNACHT et DILLINGER⁽¹¹⁾ sur la variation du champ critique avec la température sont compatibles avec la valeur $\langle a^2 \rangle = 0,047$ suggérée par FARREL et al⁽⁹⁾.

En ce qui concerne les propriétés sélectives, il faut citer les mesures d'EVANS et al⁽⁴⁰⁾ sur l'absorption des micro-ondes par le Zn monocristallin. A partir de ces mesures HAYS⁽⁴¹⁾ a associé, d'après le modèle de FARREL et al⁽¹⁾, un grand gap Δ_c à la direction de l'axe c et un gap plus petit Δ_i à la plus grande partie de la surface de Fermi. La valeur de Δ_i est $1,5 KT_c$, Δ_c vaut $2,0 KT_c$ ($\Rightarrow \langle a^2 \rangle = 0,009$) ou $2,4 KT_c$ ($\Rightarrow \langle a^2 \rangle = 0,033$) suivant l'interprétation. Il nous semble que les conclusions de ces mesures sont assez discutables : des anomalies d'origine instrumentale sont présentes dans les parties des courbes les plus importantes pour l'analyse de l'anisotropie du gap ; de plus, le choix d'un modèle à deux gaps plutôt qu'une distribution rectangulaire par exemple n'est pas clair ; enfin, l'accord avec les résultats de FARREL et al est discutable ; si les valeurs des gaps sont en bon accord, pour une des interprétations, par contre les valeurs d'anisotropie $\langle a^2 \rangle$ sont assez différentes.

Nous pouvons donc dire que les mesures de FARREL⁽¹⁾ sont en accord avec les résultats de champ critique de FASSNACHT⁽¹¹⁾, et que l'interprétation des mesures de micro-ondes de EVANS⁽⁴⁰⁾ est discutable.

D'autre part, nous avons les mesures de conduction thermique de ZAVARITZKII⁽³⁵⁾ qui s'accordent bien mieux avec nos résultats : à partir d'un modèle ellipsoïdal, comme pour le Cd, il obtient la valeur de $\Delta_{min} = 1,2 kT_c$ pour les électrons dont

la vitesse est perpendiculaire à l'axe \underline{c} et $\Delta_{\max} = 1,75 \text{ KT}_c$ pour ceux qui ont la vitesse orientée parallèlement à cet axe ; par mesure de chaleur spécifique nous avons obtenu $\Delta_{\min} = 1,00 \text{ KT}_c$ et $\Delta_{\max} = 1,78 \text{ KT}_c$; il faut noter de plus qu'une partie des écarts par rapport aux valeurs de ZAVARITZKII est due aux différences des modèles d'anisotropie dans lesquels les résultats sont interprétés. Comme pour le Cd, nous associerons le petit gap à une ceinture de la surface de Fermi pour laquelle la vitesse des porteurs est perpendiculaire à l'axe \underline{c} .

Les mesures d'atténuation ultrasonore de LEA et DOBBS⁽¹²⁾ (43) montrent l'existence d'une anisotropie assez moyennée d'ailleurs (à cause des valeurs de $q \ell \approx 3$) : ils ont constaté l'existence d'un gap plus petit dans le plan de base (pour des ultrasons se propageant dans la direction de l'axe \underline{c}). Les valeurs de Δ obtenues pour différentes directions de propagation sont les suivantes :

Direction	Δ
$[11\bar{2}0]$	1,82 KT_c
$[10\bar{1}0]$	1,89 KT_c
$[0001]$	1,70 KT_c

Si nous prenons une surface de Fermi sphérique et associons le gap le plus petit à une ceinture équatoriale, correspondante à $\approx 10\%$ de la surface pour des valeurs de $q \ell = 3$, on devrait



avoir une différence entre le gap correspondant aux mesures suivant $[0001]$ et suivant une direction perpendiculaire à l'axe c voisine de 5 %, ce qui est en accord avec les résultats de DOBBS, compte tenu de la simplicité du modèle.

1°) Les mesures de T_c (FARREL et al) en accord avec les résultats de $H_c(T)$ (FASSNACHT et al) suggèrent l'existence de deux gaps, un principal, de l'ordre du gap B.C.S. et très peuplé, et un deuxième gap plus grand et moins peuplé.

2°) Nos mesures de chaleur spécifique, les résultats de conductivité thermique (ZAVARITZKII) et aussi l'atténuation ultrasonore, mettant en évidence l'existence d'un gap de l'ordre du gap B.C.S., très peuplé, et d'un gap plus petit et peu peuplé.

Ce deuxième ensemble de mesures donne des renseignements beaucoup plus directs sur le gap que le premier. De plus, les conclusions qu'on en tire sont indépendantes (ou très peu dépendantes) du modèle choisi pour l'interaction V_{pp} , à la différence de l'interprétation des mesures de température critique et de champ critique.

De plus, l'origine physique des variations aussi bien de T_c vs ρ que $H_c(T)$ n'a pas été éclaircie.

Nous pouvons conclure qu'un modèle à deux gaps explique très bien nos mesures de la chaleur spécifique, celles de conductivité thermique et qu'il est en accord avec les résultats de l'atténuation ultrasonore. Les mesures de micro-ondes ne donnent pas de renseignements suffisamment précis pour tester notre modèle. Les mesures de température critique et de champ critique sembleraient indiquer une structure de gap différente

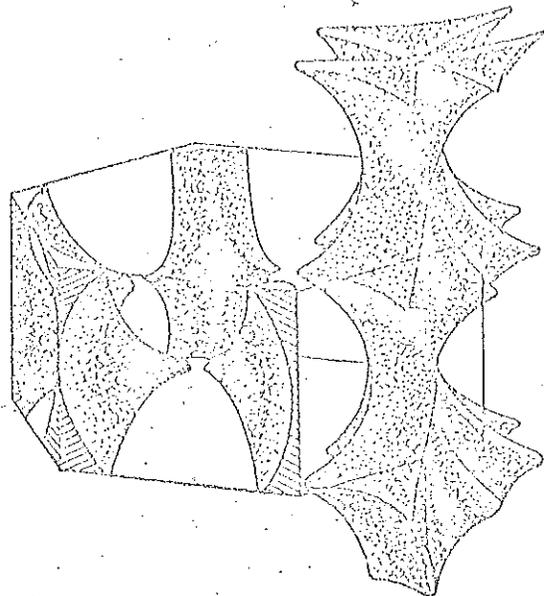


FIG. 1. Second-zone hole sheet of the Fermi surface of cadmium (as given in Ref. 16) shown both in the single zone scheme and in the repeated zone scheme. The Fermi surface also contains "caps" of holes in the first zone and a compensating "lens" of electrons in the third-zone.

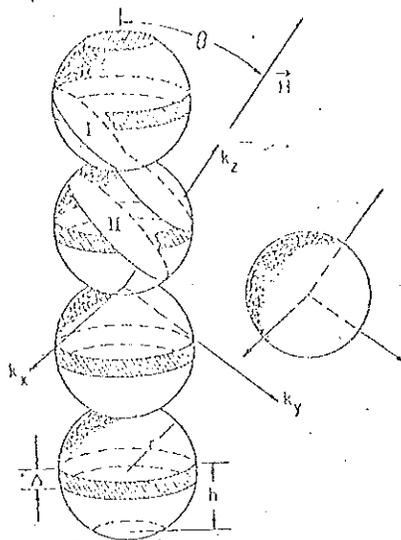


FIG. 2. Fermi surface consisting of a holelike crimped cylinder (shown in the repeated zone scheme) and a compensating spherical sheet of electrons. The equatorial bands on the spheres composing the crimped cylinder are the regions where increased electron-phonon scattering is assumed to occur.

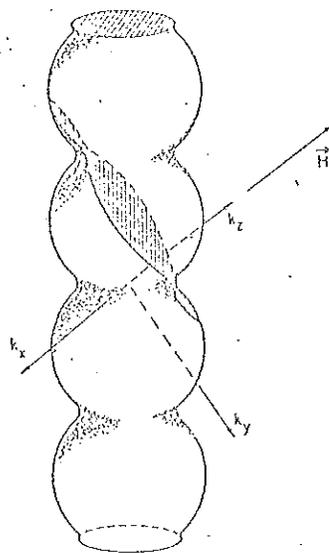


FIG. 3. Undulating cylindrical Fermi surface which includes the deformation of the free-electron spheres near a Brillouin-zone boundary. The orbit shown is an orbit with two saddle points. Such an orbit has the property that $\omega_c \ll 1$ even when other charge carriers are in the high magnetic field regime.

FIG 26

de celle que nous proposons, mais comme il s'agit de mesures de propriétés globales, leur analyse en terme d'anisotropie du gap est moins sûre. L'existence d'un troisième gap suggéré par ces mesures ~~est~~ difficile à détecter en chaleur spécifique ou conductivité thermique, reste une question ouverte.

Dans la recherche d'un modèle microscopique de l'anisotropie du gap (quelle est l'origine physique des différents gaps ?) il faut noter la ressemblance entre les résultats des mesures de chaleur spécifique pour le Cd et le Zn.

Les surfaces de Fermi de ces deux métaux sont de formes très voisines ⁽³⁴⁾ et l'on devra tenir compte de ce fait dans l'élaboration d'un modèle microscopique pour la structure du gap dans ces deux métaux.

Les détails de l'interaction électron-phonon dans le Cd et le Zn sont mal compris, à l'état normal ⁽³⁴⁾ ⁽⁴⁶⁾ et la connaissance de ce processus étant essentielle à la compression de l'anisotropie du gap supraconducteur il sera difficile de trouver un modèle détaillé adéquat.

Pour le Cd on peut toutefois corrélérer nos résultats à l'interprétation que YOUNG ⁽⁴⁵⁾ ⁽⁴⁷⁾ a faite des résultats de TSUI et STARK ⁽⁴⁷⁾ sur les mesures de magnétorésistance dans ce métal. Il ressort de ce travail qu'il faut associer à l'interaction électron-phonon non pas un seul mais deux temps de relaxation. YOUNG prend pour la surface de Fermi du Cd le modèle suivant : Un cylindre de trous de forme ondulé (deuxième zone de Brillouin) et une sphère d'électrons libres (troisième zone de Brillouin) (Voiros figure 26). Il considère une ceinture équatoriale du

cylindre et il associe à la diffusion des trous à l'intérieur même de la ceinture un temps de relaxation beaucoup plus court que celui associé aux processus extérieurs à la ceinture (dans cette ceinture les porteurs ont une vitesse perpendiculaire à l'axe c). Il faudrait peut être relier cette particularité dans l'interaction électron-phonon dans la ceinture équatoriale de la deuxième zone de Brillouin au plus petit gap et le reste de la surface de Fermi au gap plus peuplé et proche de B.C.S.

Le modèle de YOUNG est trop simplifié, il ne permet pas de faire des calculs rigoureux mais permet d'obtenir des ordres de grandeur des temps de relaxation. Aussi, les phonons qui interviennent dans la magnétorésistance sont de très basse fréquence, au contraire de ce qui se passe pour la supraconductivité.

Il nous semble alors criticable d'utiliser le modèle de M-K car les valeurs de l'interaction électron-phonon (dont dépend V_{pp} ,) dans la ceinture et ailleurs sont très différents.

Peut-être faudrait-il considérer le problème du calcul des gaps dans le contexte du modèle de SUHL et al⁽¹⁹⁾ des supraconducteurs à deux bandes. On considère alors deux régions (1 et 2) dans la surface de Fermi et on associe à chacune des régions V_{ii} , paramètre d'interaction intrabande aussi bien que V_{ij} , correspondant à l'interaction interbande ($i, j = 1, 2 ; i \neq j$). Le modèle de M-K a le désavantage de fixer l'interaction interbande si on donne au départ les valeurs de l'interaction intrabande. Mais pour le moment les renseignements sur l'interaction électron-phonon ne sont pas suffisants pour pouvoir faire un tel calcul.

Nos résultats de la mesure du gap à partir de la chaleur spécifique pour le Cd, ainsi que le fait d'associer un petit gap à la ceinture équatoriale du cylindre de trous, ont

été confirmés d'une façon remarquable récemment, par des mesures d'atténuation ultrasonore de GARFUNKEL ⁽⁴⁰⁾ et al, à très haute fréquence, où ce processus ne fait intervenir que les électrons dont la vitesse est perpendiculaire à l'axe c.

La conclusion de ces mesures, c'est qu'il y a une distribution de gaps dans le plan (0001). Avec un modèle d'anisotropie rectangulaire GARFUNKEL ⁽⁴¹⁾ indique

$$\Delta_1 = 1,24 KT_c$$

$$\Delta_2 = 1,83 KT_c$$

à comparer à nos valeurs :

$$\Delta_1 = 1,1 KT_c$$

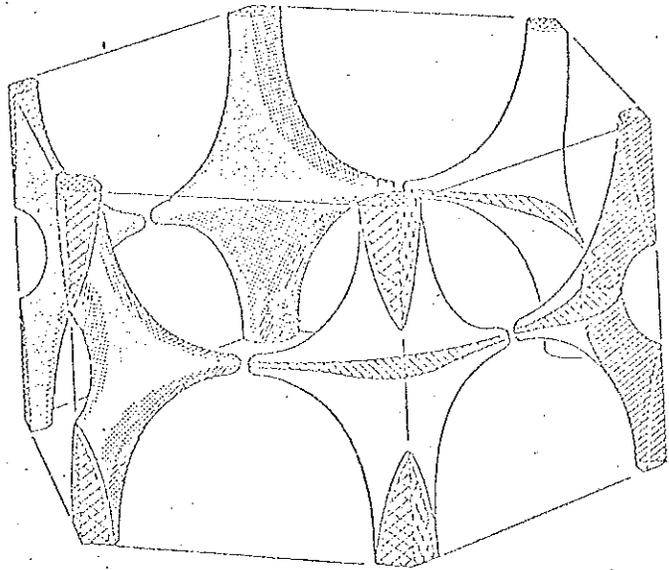
$$\Delta_2 = 1,88 KT_c$$

A cause de la ressemblance frappante entre les propriétés électroniques du Cd et du Zn ⁽³⁷⁾ ⁽³⁸⁾ ⁽³⁹⁾ (voir figure 2, 3) il est possible que pour le deuxième métal l'origine physique du plus petit gap soit analogue.

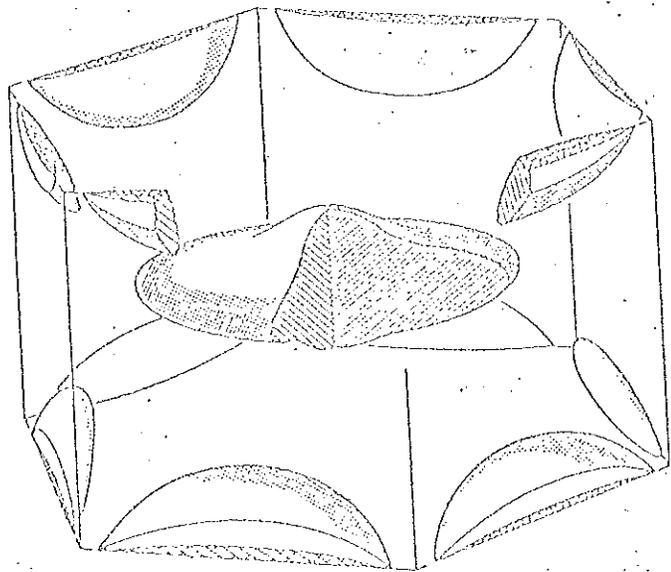
Pour le moment il n'y a pas d'information sur l'interaction électron-phonon pour ce système non plus, qui permet de donner une réponse.

Un approfondissement de la connaissance des propriétés de ces deux systèmes à l'état normal est indispensable pour comprendre plus à fond l'anisotropie du gap dans ces métaux.

Fig. 10



a.



b.

Fermi surface for cadmium. (a) First and second bands of holes (first band—'caps'—shown cross-hatched). (b) Third and fourth bands of electrons (fourth band—'cigars'—are shown cross-hatched).

FIG. 27

49: 60

B) UN SYSTEME SUPRACONDUCTEUR CUBIQUE (59)

l'Al et les alliages d'Al-Mg

L'Al présente pour nous l'avantage d'être assez bien connu du point de vue théorique : en particulier les écarts au modèle des électrons libres ne sont pas très grands. La contre partie est, bien sûr, que les effets d'anisotropie pour ce métal seraient assez petits.

La situation expérimentale avant nos mesures était la suivante : les mesures de GEISER et GOODMAN⁽⁵¹⁾ et de PHILLIPS⁽⁵²⁾ sur l'Al étaient faussées à cause du flux magnétique piégé dans l'échantillon ; plus tard, PHILLIPS⁽⁵³⁾ avait démontré que pour ce métal les courbes de

$$\ln \frac{C_{es}}{\gamma T_c} \quad \text{vs} \quad \frac{T_c}{T}$$

étaient linéaires jusqu'à $\frac{T_c}{T} = 7$, à condition de passer la transition supraconductrice sous champ "nul" ($H \ll H_{c0}$), les remontées de la chaleur spécifique observées auparavant étant dues à la contribution des régions à l'état normal, de l'ordre de 2 % de l'échantillon.

Si le comportement restait linéaire, la pente était différente de celle prévue par la théorie de B.C.S. Nous avons voulu démontrer par nos mesures que la source de ces écarts pouvait être attribuée à l'anisotropie du gap.

B.1 - Les échantillons

Les échantillons d'Al et d'Al-Mg ont été fournis par Pechiney (Centre de Recherches Métallurgiques de Chambéry), et les caractéristiques sont indiquées dans le tableau 4.

Les métaux de base ont été coulés en lingoterie refroidie à l'eau et homogénéisés à $T \leq 450^\circ\text{C}$, pendant 24 heures. Les lingots originaux étaient de diamètre $\varnothing = 110$ mm. Ils ont été usinés à $\varnothing 97$ mm, découpés en petites billes, filés à 350°C jusqu'au $\varnothing 30$ mm, puis refroidis naturellement à l'air.

Nos échantillons de diamètre 30 mm ont été découpés à une longueur de 120 mm.

Les mesures de résistivité par induction faites dans un appareillage mis au point par HILLAIRET, MARTIN et DELAPLACE⁽⁴⁵⁾ sont indiquées dans le tableau 4, avec d'autres caractéristiques.

B.2 - Les résultats

A partir des mesures de résistivité résiduelle, nous avons calculé le libre parcours moyen électronique dans nos échantillons, d'après la relation de PIPPARD⁽⁴⁷⁾ et le paramètre Y de la théorie de CLEM⁽⁴⁷⁾ à partir de

$$Y = \frac{\kappa}{2\varepsilon_0 \tau_{am}} \quad \text{avec} \quad \gamma_i = \frac{\tau_{ti}}{\tau_{am}} = 0.55$$

(voir introduction), pour le Mg dans l'Al.

TABLEAU 5

Éch	Fe ppm	Si ppm	Cu ppm	Mg %	Mn ppm	Zn ppm	Co ppm	Ni ppm
1	≤10	≤10	≤10	≤0.001	≤5	20	≤20	≤3
2	≤10	≤10	≤10	0.09	5	20	≤20	≤3
3	≤10	≤10	≤10	0.49	5	20	≤20	≤3
4	20	≤10	≤10	1.06	15	20	≤20	≤3

Concentration atomic % Mg	Residual resistivity ratio 296/ 4,2	γ^a	T_c
0	1185	0,08	$T_{CO} = 1,19$
0,09	84,4	1	$T_{CO} = 0,020$
0,49	11,7	8	$T_{CO} = 0,052$
1,06	6,15	15	$T_{CO} = 0,058$

^a Calculated from τ (transport) = 0,55 τ (anisotropy) (9)

TABLEAU 6

Nous avons mesuré la température critique et la chaleur spécifique à l'état supraconducteur de l'Al et des alliages Al-Mg 0,09 % at, 0,49 % at et 1,06 % at, avec les valeurs de γ variant de $\frac{1}{12}$ (supraconducteur propre) à 15 (supraconducteur sale), pour tester l'origine physique des écarts à la théorie de B.C.S., dans le contexte de la théorie d'Anderson.

Les variations de γ et Θ_D de ces alliages par rapport à l'Al pur devraient être très faibles ⁽⁵⁵⁾ ($< 1\%$), ce qui n'introduit pas d'erreur appréciable sur les résultats physiques des mesures de chaleur spécifique à l'état supraconducteur.

Pour l'Al et les alliages Al-Mg nous avons pris les valeurs $\delta = 1,40 \text{ mJ/mole, K}^2$ et $\Theta_D = 440 \text{ K}$.

La chaleur spécifique du réseau a été soustraite de la forme habituelle, et la chaleur spécifique électronique à l'état supraconducteur tracée sous la meilleure forme pour les comparaisons avec la théorie :

$$\frac{C_{es}}{\gamma T_c} \quad \text{vs} \quad \frac{T_c}{T}$$

Les valeurs de température critique sont indiquées dans le tableau (6) et sont en accord avec celles d'autres auteurs ⁽⁵⁶⁾ ⁽⁵⁷⁾ ⁽⁵⁸⁾, dans des diagrammes $\Delta T_c \text{ vs } \rho$, ρ étant la résistivité électrique. Fig. 28.

Si on trace plutôt ΔT_c en fonction de la concentration nos résultats, ceux de GEISER et GOODMAN ⁽⁵¹⁾ et ceux de BONIN ⁽⁵⁶⁾ présentent des écarts assez importants par rapport aux valeurs de LYNTON et al ⁽⁵⁷⁾, ce qui indique un désaccord pour les valeurs de concentration.

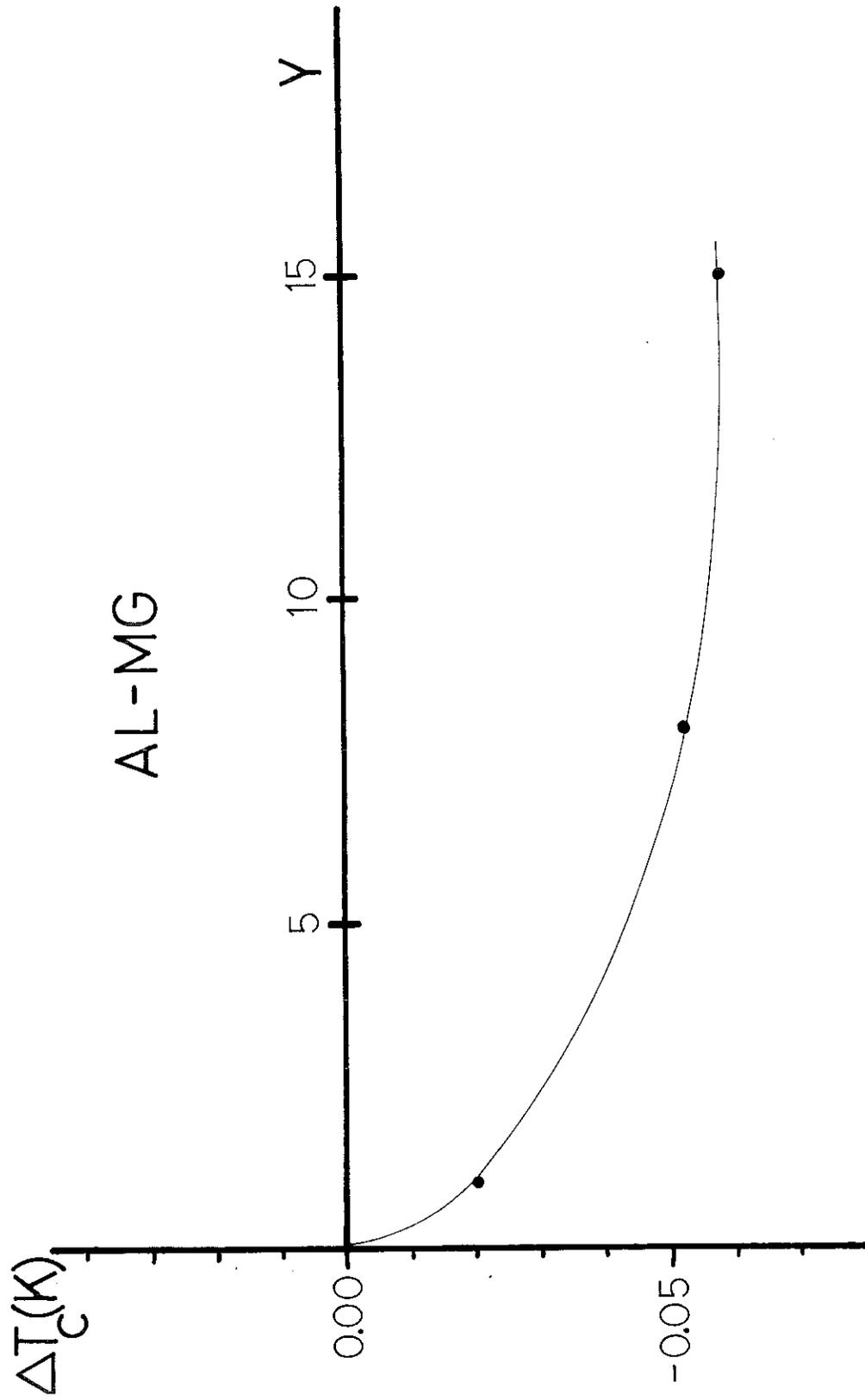


FIG. 28

Ce désaccord n'a pas une grande importance puisque le libre parcours moyen, qui définit physiquement l'effet des impuretés dans notre cas, dépend de la résistivité.

Ces valeurs de T_c vs γ (voir figure 28) indiquent une anisotropie $\langle a^2 \rangle = 0,011^{(3)}$ si on prend $\lambda_c = 0,55$ pour le Mg dans l'Al. Il faut noter que cette valeur de λ_c très différente de 1, introduit une source d'erreur assez importante dans l'anisotropie de l'Al.

La chaleur spécifique électronique de l'Al pur à l'état supraconducteur est reportée figure 29.

Ces résultats sont en accord avec ceux de PHILLIPS^(5.) compte tenu de la précision expérimentale : nous notons un comportement linéaire jusqu'aux plus basses températures ; nos valeurs pour $\frac{T_c}{T} > 3$ sont systématiquement plus petites que celles de GEISER et GOODMAN⁽²¹⁾, très probablement parce que nous avons une quantité négligeable de flux piégé dans nos échantillons.

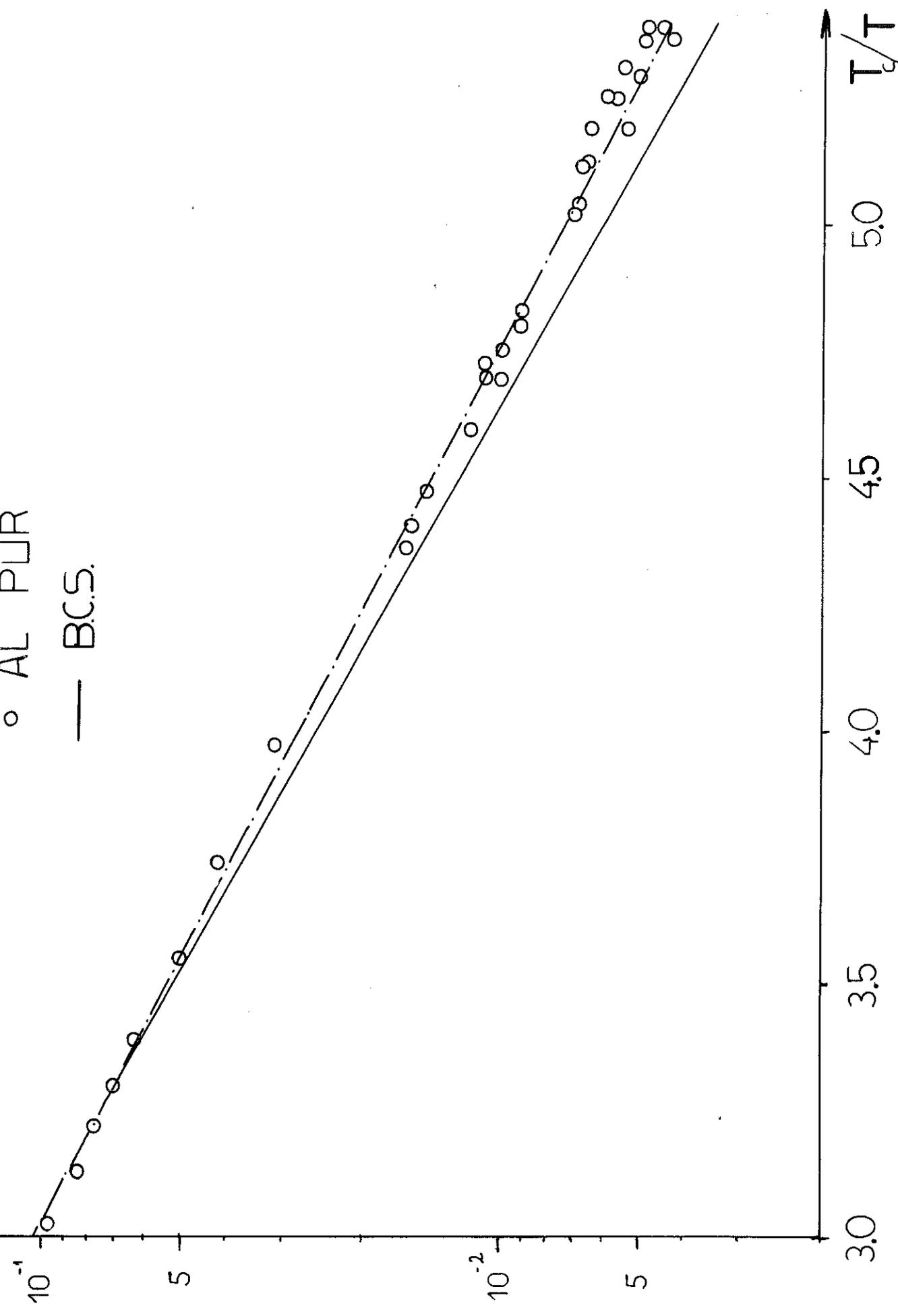
Nous avons tracé sur la figure (7) nos résultats pour l'Al et les alliages Al-Mg sous la forme $\frac{\Delta C}{C}$, l'écart relatif de la chaleur spécifique des différents échantillons (ΔC) par rapport à la chaleur spécifique de l'échantillon le plus impur (c), en fonction de $\frac{T_c}{T}$ ($C = \frac{C_{0c}}{\gamma T_c}$). Ce type de représentation a l'avantage d'être peu sensible à une erreur systématique sur la température ($\approx 2\%$), car $\frac{\Delta C}{C}$ varie lentement avec $\frac{T_c}{T}$, ce qui n'est pas le cas de $\ln \frac{C_{0c}}{\gamma T_c}$, où les effets d'une telle erreur peuvent être de l'ordre de la moitié des écarts entre l'Al et la théorie de B.C.S.

$C_{Es}/\delta T_c$

FIG. 29

○ AL PLUR

— B.C.S.



T_c/T

L'écart entre l'Al et l'échantillon le plus sale est très net. Pour l'échantillon $\gamma = 1$ nous commençons à voir l'effacement de l'anisotropie du gap. Pour les deux supraconducteurs les plus sales le comportement est identique, on est dans la limite isotrope. L'écart entre l'Al et la valeur B.C.S. étant de la même grandeur que l'écart entre l'Al et l'échantillon le plus impur, nous pouvons conclure que la source des écarts de la chaleur spécifique de l'Al par rapport à la loi de B.C.S. est bien l'anisotropie du gap.

Nous avons calculé la chaleur spécifique pour un supraconducteur dans un modèle à deux gaps symétriques

$$P(a) = \frac{\delta(a-a_1) + \delta(a-a_2)}{2}$$

à l'aide des expressions (8) et (9).

En comparant nos valeurs expérimentales aux écarts relatifs entre les chaleurs spécifiques calculées et la chaleur spécifique B.C.S. nous pouvons déterminer la valeur de $\langle a^2 \rangle$ correspondant à nos mesures. Nous obtenons $\langle a^2 \rangle = 0,010$. Nos points expérimentaux sont encadrés par les courbes limites correspondant aux valeurs $\langle a^2 \rangle = 0,007$ et $0,013$. L'erreur probable est plutôt $0,0015$.

Ce type d'analyse a l'avantage de permettre de calculer l'anisotropie même si la limite isotrope ne correspond pas exactement à $\xi_0 = 1,764 KT_c$ et, comme nous l'avons déjà indiqué, de nous libérer d'une erreur systématique sur la température ($\approx 2\%$).

Nous avons aussi calculé, comme pour le Cd et le Zn, la chaleur spécifique pour l'alliage $Y = 1$, à partir de la relation qui donne la variation du seuil (le gap le plus petit) avec Y , et en prenant un modèle à deux gaps (le seuil et un deuxième gap, disposés symétriquement par rapport au gap moyen). Pour $Y = 1$, ce modèle correspondrait à une anisotropie $\langle a^2 \rangle =$, et la courbe correspondante est tracée figure (30). L'accord avec les points expérimentaux pour l'Al-Mg 0,09 % at ($Y = 1$) est bon.

Pour les deux échantillons les plus sales, dans un modèle du même type on aurait respectivement les valeurs d'anisotropie : $\langle a^2 \rangle =$ et $\langle a^2 \rangle =$

Les courbes théoriques de chaleur spécifique pour de telles valeurs d'anisotropie se confondent avec la courbe de B.C.S., compte tenu de la précision expérimentale, ce qui a été vérifié par nos résultats.

Nous allons maintenant comparer nos résultats à d'autres cités dans la littérature :

- La valeur d'anisotropie $\langle a^2 \rangle = 0,011$ que M-K obtiennent pour l'Al, à partir des résultats de température critique de LYNTON et al⁽⁵⁴⁾ est en bon accord avec la nôtre.

- Si nous prenons directement les résultats de PHILLIPS⁽⁵³⁾ sur la chaleur spécifique de l'Al jusqu'à $\frac{T_c}{T} = 7$, nous trouvons le meilleur accord pour $\langle a^2 \rangle = 0,013$, dans un modèle à deux gaps (ou rectangulaire). Il faut noter dans ce cas, qu'une erreur de 1 % sur T peut donner des erreurs sur $\langle a^2 \rangle$ allant jusqu'à 0,004.

FIG. 30

+ Al pur

○ Al-Mg 0,09 %

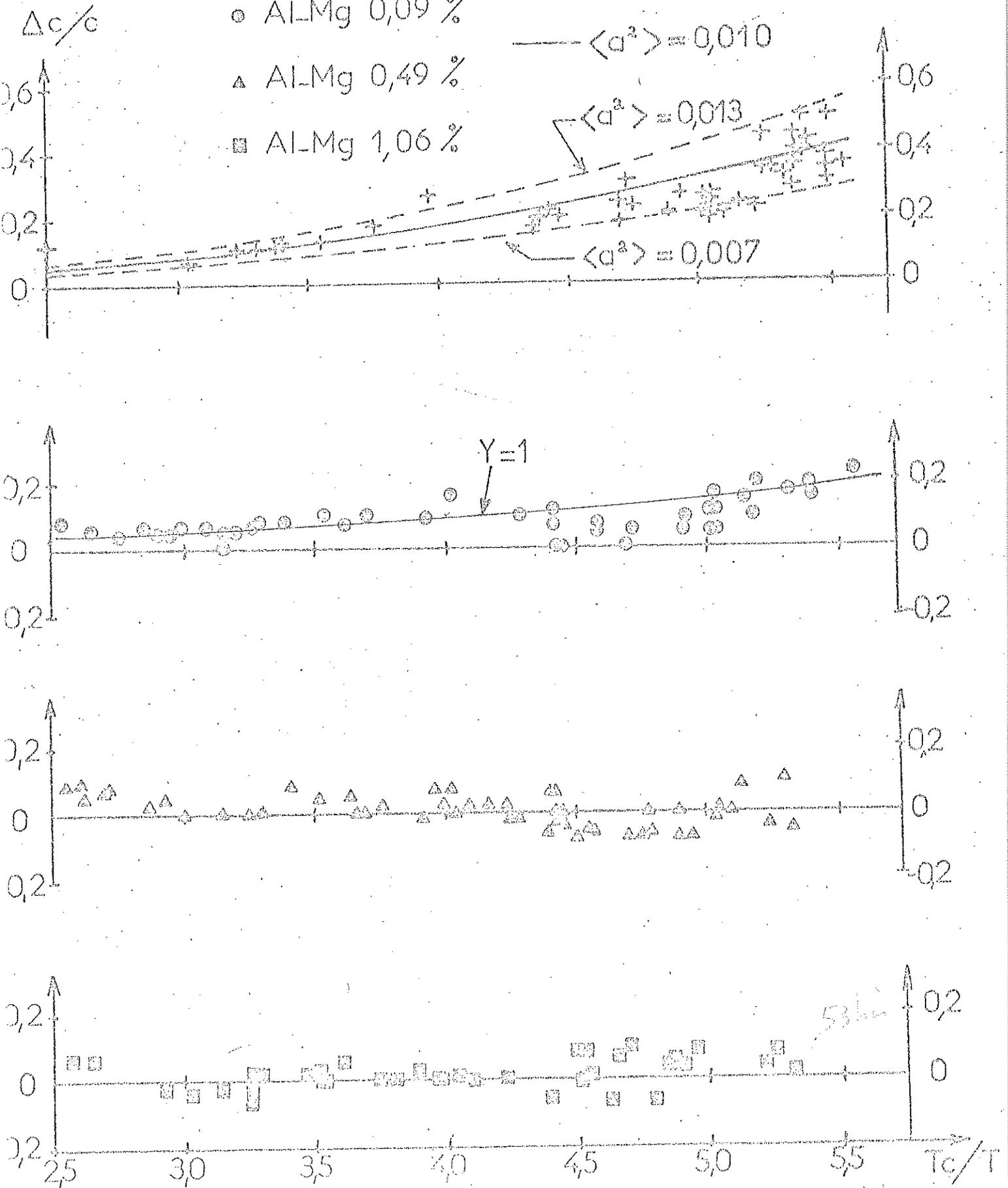
△ Al-Mg 0,49 %

■ Al-Mg 1,06 %

— $\langle a^2 \rangle = 0,010$

- - - $\langle a^2 \rangle = 0,013$

- - - $\langle a^2 \rangle = 0,007$



- Les résultats de MAPOTHER et al⁽⁵⁸⁾ sur la variation du champ critique avec la température donnent aussi $\langle a^2 \rangle = 0,013$, avec une précision de l'ordre de 0,003. L'origine physique des écarts de $H_c(T)$ par rapport à $H_c(T)$ de B.C.S. n'a pas été testée.

- Les mesures de temps de relaxation nucléaire spin-réseau de MASUDA⁽⁶⁰⁾ (entre auteurs⁽⁶¹⁾ (64)) ont donné, dans un modèle rectangulaire d'anisotropie, $\langle a^2 \rangle = 0,006$.

Pour ce qui concerne les techniques directionnelles :

- L'absorption des micro-ondes⁽⁶³⁾ (64) qui a permis à GARFUNKEL et al^() d'identifier différents gaps dans l'Al (et) dont l'écart est de l'ordre de celui que nos mesures permettent d'évaluer.

Ces résultats ne sont pas très clairs car ce que GARFUNKEL et al⁽⁶⁵⁾ interprètent comme étant l'anisotropie du gap n'a pas été "effacé" par des impuretés.

- Des mesures très récentes de tunneling par WELLS et al⁽⁶⁶⁾ sur des couches minces d'épaisseur $\approx 5\ 000\ \text{Å}$ ($\xi_c = 16\ 000\ \text{Å}$) ont montré des résidus d'anisotropie. Si à partir de nos valeurs de $\langle a^2 \rangle$ pour A_{pur} nous calculons $\langle a^2 \rangle$ pour un alliage Y = 4,5 (valeur de Y qui correspond à un libre parcours moyen de $5\ 000\ \text{Å}$, et $\xi_{an} = \xi_{\perp}$), nous trouvons $\langle a^2 \rangle = 0,004$, c'est-à-dire des écarts extrêmes ($\Delta, -\Delta_{\perp}$) de 4 % à comparer à 55 % trouvé par WELLS et al⁽⁶⁵⁾.

Nos résultats sont donc en bon accord avec les autres résultats connus. Il nous semble qu'ils sont plus sûrs, dans la mesure où nous avons testé la source physique des écarts par rapport aux prédictions de la théorie de B.C.S.

En ce qui concerne l'interprétation microscopique de cette anisotropie dans l'Al, LEAVENS et CARBOTTE^{(66) (67)} ont calculé le gap supraconducteur dans différentes directions de l'espace, à partir de la théorie d'Eliesberg de la supraconductivité⁽²⁵⁾ (qui tient compte des détails des propriétés du réseau et du gap d'électrons dans le calcul des propriétés supraconductrices).

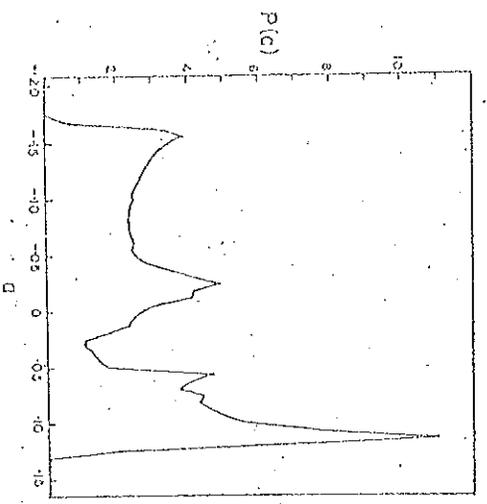
Ils ont pris au départ un modèle d'électrons libres et pour les propriétés du réseau le vrai spectre des phonons, qu'on peut obtenir à partir des mesures de diffraction des neutrons. L'élément de matrice de l'interaction électron-phonon était pris dans l'approximation à une O.P.W. (orthogonalized plane wave).

Dans la figure (31) nous représentons les valeurs de gap calculées par LEAVENS et CARBOTTE^{(66) (67)} à l'intérieur du triangle sphérique défini par les directions $[001]$, $[011]$ et $[111]$. Toutes les autres directions de l'espace, pour le système cubique, peuvent être obtenues à partir d'une des directions représentées par un point à l'intérieur de ce triangle, par application des opérations de symétrie. Nous avons des variations totales du gap de l'ordre de 20 % du gap moyen.

Dans la figure (32) nous traçons la fonction $P(a)$, calculée par LEAVENS et CARBOTTE. Nous représentons aussi nos distributions les plus probables dans un modèle rectangulaire et dans un modèle à 2 gaps.

Si pour ces deux derniers la chaleur spécifique dépend seulement de $\langle a^2 \rangle$ et non du modèle, nous pouvons espérer, et nous vérifions qu'il en est de même de la distribution $P(a)$.

FIG. 32



G.2. The anisotropy distribution function, (a), calculated assuming that the anisotropy in a phonon spectrum is the only source of gap anisotropy.

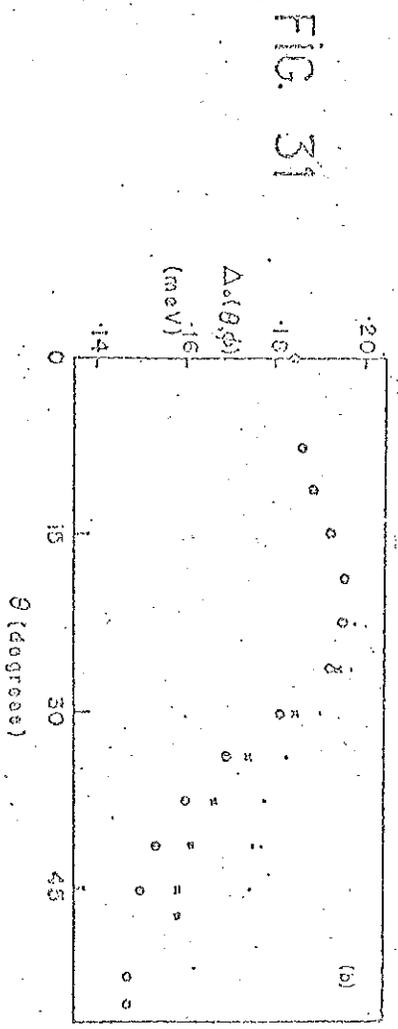


FIG. 1. (a) The directional electron-phonon mass enhancement parameter $\lambda_{\vec{k}}$. (b) The directional energy gap $\Delta_{\vec{k}}$. The results for the three arcs $\phi = 0^\circ$, $22.1/2^\circ$ and 45° on the irreducible (1/48)th arc are to be distinguished as follows: $\cdot \phi = 0^\circ$, $\circ \phi = 22.1/2^\circ$, $\times \phi = 48^\circ$.

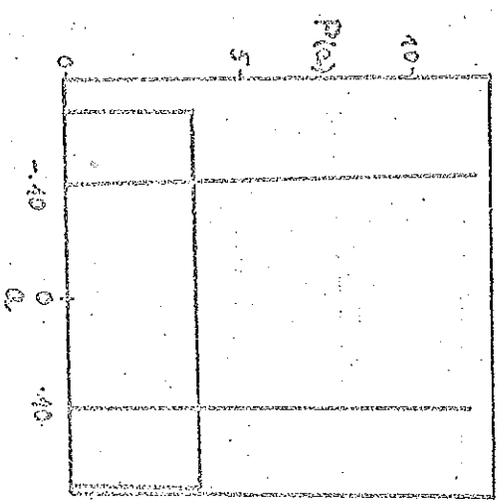


FIG. 32

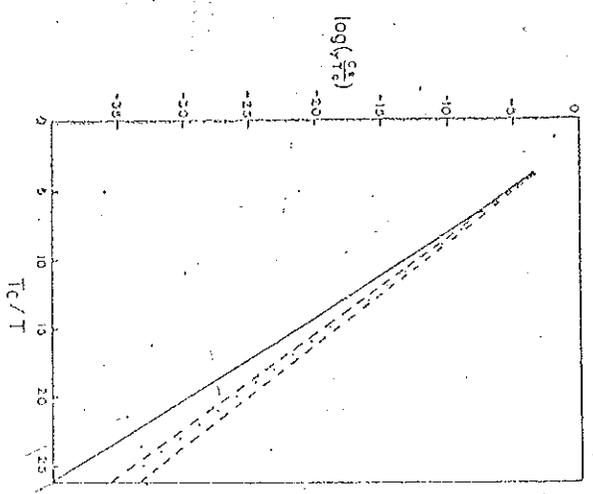


FIG. 33

FIG. 3. Low temperature behaviour of the electronic contribution to the specific heat. The solid curve is the B.C.S. result for the isotropic case. The low (upper) dashed curve was calculated using Clem's one parameter model with $\langle a^2 \rangle = 0.007$ (0.013). The points are our results for a pure single-crystal of aluminium. The measured limiting values of $\langle a^2 \rangle$ were obtained in the experimentally accessible region T_0/T from 1 to 0.5.

Cette distribution correspond à $\langle a^2 \rangle = 0,0084^{(66)}$ et LEAVENS et CARBOTTE⁽⁶⁶⁾ (67) ont calculé les points de chaleur spécifique pour cette fonction de distribution (figure 34) dans le contexte de la théorie de CLEM^(4,7). Ils tracent aussi (même figure) les courbes correspondantes aux limites d'erreur (0,007 et 0,013) pour un modèle rectangulaire (ou à deux gaps symétriques). Ces points sont bien encadrés par les deux courbes limites.

LEAVENS et CARBOTTE⁽⁶⁷⁾ ont aussi calculé

$$T_c^{\text{PSC}} / T_c = 1,039$$

où T_c^{PSC} est la température critique pour un monocristal pur et T_c celle d'un supraconducteur isotrope.

La comparaison qu'ils font dans leur publication avec

$$\frac{T_{c1}}{T_{c2}} = 1,051$$

T_{c1} - Température critique de l'Al

T_{c2} - Température critique de l'Al-Mg 1,06 at %

est assez pessimiste puisqu'ils ne tiennent pas compte des effets de valence (changement graduel de N_0 et V).

Si nous en tenons compte, en admettant que ces effets soient linéaires en c (concentration), nous trouvons :

$$\frac{T_{c1}}{T_{c2}} = 1,040 \pm 0,003$$

qui, aux erreurs expérimentales près, est la valeur indiquée par LEAVENS et CARBOTTE⁽⁶⁷⁾.

Ces résultats montrent que l'anisotropie du gap dans l'Al est due, en grande partie à l'anisotropie du spectre des phonons puisque dans leur calcul LEAVENS et CARBOTTE ont pu négliger l'anisotropie des propriétés électroniques, en prenant un modèle d'électrons libres.

Aussi, nous pouvons dire que la chaleur spécifique est une technique assez puissante pour permettre de tester les modèles microscopiques qui essayent d'expliquer l'anisotropie du gap des supraconducteurs.

Cependant, il est entièrement utile de compléter les informations obtenues par cette technique pour l'Al par des mesures directionnelles, plus sélectives ou d'une sélectivité différente de celle de la chaleur spécifique, pour tester d'une façon plus fine le modèle de CARBOTTE et LEAVENS⁽⁶⁶⁾ (c.f.). C'est dans ce but que nous avons mesuré l'atténuation ultrasonore de monocristaux d'Al, pour des fréquences telles que $q\ell > 1$. C'est ce que nous décrirons dans la partie II.

c) CONCLUSION DES MESURES DE CHALEUR SPECIFIQUE

Nous avons montré que la chaleur spécifique est un moyen très puissant pour étudier l'anisotropie du gap dans les supraconducteurs, et une des techniques donnant le plus d'informations tout en étant très peu dépendante des facteurs pouvant fausser les interprétations (effets de libre parcours moyen par exemple).

Nos résultats sur le Cd et le Zn ont démontré que ces supraconducteurs sont parmi les plus anisotropes des supraconducteurs du type I ($\langle a^2 \rangle = 0,050$ et $0,020$ respectivement).

On a pu détecter pour chacun de ces systèmes une structure de gap assez semblable avec un gap moyen de l'ordre du gap B.C.S. et un gap plus petit et très peu peuplé. Nous avons suggéré pour le Cd, l'association de ce petit gap à une ceinture équatoriale dans la deuxième zone de Brillouin, où l'interaction électron-phonon est très différente des valeurs pour le reste de la surface de Fermi, auquel on associerait le gap plus peuplé.

L'origine de l'anisotropie du gap dans le Zn est peut être la même mais il n'y a pas des données assez précises sur l'interaction électron-phonon pour le vérifier.

Pour ces deux systèmes on n'a pas pu aller plus loin puisque les propriétés du métal à l'état normal, indispensables pour avoir des renseignements détaillés sur la variation du gap, n'étaient pas assez bien connues (de même, les modèles théoriques qui prétendent décrire les surfaces de Fermi ne sont pas toujours en accord avec les résultats expérimentaux, surtout pour le Cd).

Pour l'Al, la valeur d'anisotropie beaucoup plus faible n'a pas permis une analyse en terme d'un modèle à deux gaps aussi poussé.

Par contre, la simplicité plus grande de ce système (cubique) par rapport aux supraconducteurs hexagonaux, a permis à LEAVENS et CARBOTTE de faire des calculs à partir des premiers principes et en prenant pour source de l'anisotropie le spectre des phonons. Ils ont obtenu des résultats en très bon accord avec nos résultats expérimentaux. Ceci nous a incité à tester leur modèle par une technique plus sélective que la chaleur spécifique.

Nous avons choisi l'atténuation ultrasonore longitudinale que nous décrirons par la suite.

PARTIE II

1 - GENERALITES SUR LES ULTRASONS (69)

Dans cette partie nous décrivons brièvement les bases expérimentales de nos mesures d'atténuation ultrasonore.

a) LA PROPAGATION DES ULTRASONS DANS LES SOLIDES

Considérons d'abord une onde plane amortie

$$\sigma(x, t) = \sigma_0 e^{-\alpha x} e^{i(\omega t - Kx)}$$

ω	pulsation
K	vecteur d'onde
σ_0	amplitude à $x = 0, t = 0$

Dans cette expression α est l'atténuation en neper/unité de longueur.

Très souvent on exprime l'atténuation en db/unité de longueur (db - décibel)

$$(\text{db/unité de longueur}) = 8,686 \quad (\text{neper/unité de longueur})$$

Imaginons maintenant l'expérience idéale suivante : prenons un échantillon physiquement isotrope de forme cylindrique ou prismatique de préférence, ayant deux faces opposées parallèles et parfaitement planes. Collons sur une des faces un transducteur (c'est-à-dire un transformateur d'énergie électrique en énergie ultrasonore), par exemple un quartz piezo-électrique.



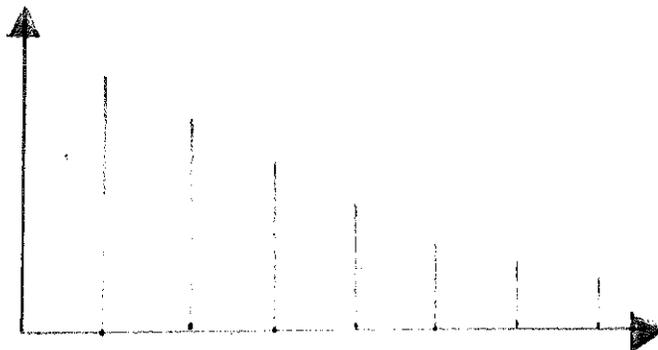
Ce quartz, dont la direction de coupe définit le type d'onde générées (longitudinales, transverses ou non pures), peut entrer en vibration (effet piézo-électrique) par application d'une tension électrique à une fréquence égale ou multiple impaire de la fréquence de résonance du quartz.

Si on applique cette tension pendant un intervalle plus long que la période de l'onde générée, et plus court que le temps mis par l'onde ultrasonore pour traverser l'échantillon, on obtient une onde plane se propageant dans l'échantillon et qui peut être soit détectée sur la face opposée de l'échantillon (transmission) soit réfléchié et détectée par le transducteur qui a généré le signal ultrasonore (réflexion).

Si l'atténuation est suffisamment faible, on peut la mesurer en étudiant aussi les échos plus lointains, correspondant aux réflexions successives de l'impulsion de départ sur les faces de l'échantillon ce qui permet d'avoir une meilleure précision.

La première condition imposée à l'impulsion (largeur de l'impulsion \gg période de l'onde) est indispensable pour que celle-ci soit une onde plane ; la deuxième (largeur de l'impulsion \ll temps de traversée de l'échantillon) permet de distinguer les différents échos. Dans cette expérience idéale, si on trace l'amplitude des différents échos en fonction du nombre d'ordre de l'écho on a :

Amplitude



Les amplitudes des échos se situent sur une exponentielle donnant l'atténuation ultrasonore dans l'échantillon. Dans la pratique on a souvent un comportement différent de ce cas idéal pour différentes raisons, dont les principales sont :

1°) Orientation des cristaux : Les monocristaux ne sont généralement pas isotropes, les modes purs ne peuvent se propager dans n'importe quelle direction. Par exemple dans le système cubique on a des modes purs seulement dans les directions $[100]$, $[110]$ et $[111]$ (70). En général, on aura des modes quasi-longitudinaux (vecteurs de propagation et de polarisation presque parallèles) et quasi-transverses (vecteurs de polarisation et de propagation presque perpendiculaires).

2°) Planéité : Quand les chemins acoustiques sont définis à moins de $\frac{\lambda}{2}$ ($\Delta P > \frac{\lambda}{2}$) les effets d'interférence introduisent une atténuation supplémentaire.

3°) Le collage du transducteur : C'est un problème technique pour lequel nous n'avons pas de solution générale. L'atténuation dans le collage n'est presque jamais négligeable, elle diminue l'amplitude de tous les échos d'un même facteur (puisque les signaux reçus par le transducteur ne traversent que deux fois le collage, quel que soit l'écho). L'efficacité du collage dépend des coefficients de dilatation relatifs, du pouvoir adhésif, etc... Le "nonaq" (71) est l'une des meilleures "colles" pour les mesures à basse température et il a l'avantage de se décoller facilement à la température ambiante, où il est liquide. Dans nos mesures nous avons utilisé l'araldite, plus difficile à enlever mais plus stable.

Il faut toujours s'assurer que les propriétés acoustiques du collage ne dépendent pas des paramètres physiques variables (H, T, P) etc...

4°) Les effets de diffraction : Quand les dimensions perpendiculaires à la direction de propagation du quartz piezo-électrique ou de l'échantillon ne sont pas très grandes devant la longueur d'onde, la diffraction intervient. Par exemple, pour un transducteur se présentant sous la forme d'un disque de rayon a , l'atténuation supplémentaire est de $\frac{a^2}{\lambda}$ (en db/unité de longueur), λ étant la longueur d'onde.

5°) Le non-parallélisme des faces : Si les faces sur lesquelles vont se réfléchir les ultrasons ne sont pas parallèles, l'amplitude des différents échos ne décroît pas exponentiellement, à cause des effets d'interférence. On passe plutôt par des maxima et des minima, ce qui rend difficile l'étude de λ .

6°) Les pertes aux extrémités de l'échantillon : Si les faces de l'échantillon (1) sur lesquelles les ultrasons se réfléchissent sont en contact avec un autre milieu (2), le rapport des amplitudes de l'onde réfléchie et incidente est donné par :

$$A = \frac{\rho_1 c_1 - \rho_2 c_2}{\rho_1 c_1 + \rho_2 c_2}$$

ρ_1 densité de l'échantillon (1)

ρ_2 densité du milieu (2)

c_1 vitesse du son dans l'échantillon

c_2 vitesse du son dans le milieu (2)

Il faut dire que tous ces effets (excepté le collage) ne varient pas si les dimensions de l'échantillon restent constantes et si les impédances acoustiques (Z_1, Z_2) de l'échantillon et des milieux en contact avec lui ne varient pas.

Nous voyons alors qu'il est extrêmement difficile d'obtenir des valeurs d'atténuation absolue. Heureusement il suffit souvent de faire des mesures relatives, ce qui est beaucoup plus facile à faire à cause de l'invariance des effets géométriques et du collage (qu'il faut tester dans tous les cas).

b) LA TECHNIQUE DE MESURE

La façon la plus simple de réaliser l'expérience idéale présentée en A, consiste à déclencher un oscillateur pulsé qui fournit l'onde électro-magnétique qui excite le transducteur, puis à envoyer les signaux hautes fréquences correspondant aux différents échos, dans un récepteur, constitué par un mélangeur, fournissant une fréquence intermédiaire de 60 MHz, un amplificateur à bande étroite puis un détecteur.

Le train d'ondes décroissant qui représente la suite des échos peut être visualisé sur un oscilloscope.

A partir des variations d'amplitude des échos, on peut étudier l'influence de paramètres physiques sur l'atténuation ultrasonore. Cette façon de procéder, qui est à la base de la technique de mesure que nous avons utilisée présente quelques désavantages :

1°) Les effets de non-linéarité des amplificateurs peuvent introduire des erreurs assez importantes.

2°) Le dépouillement des résultats à l'oscilloscope est extrêmement long et peu précis.

Nous avons utilisé cette technique en essayant d'en réduire les inconvénients (voir figure 34). Nous avons en particulier utilisé :

1°) Un générateur-récepteur MATEC modèle

2°) Un oscilloscope (seulement pour visualisation).

Nous avons aussi introduit dans le circuit un atténuateur étalonné variable (FERISOL) en série avec l'échantillon pour étalonner la chaîne de mesure. Pour le dépouillement des résultats nous avons préféré enregistrer l'amplitude d'un écho choisi parmi le train d'impulsions, à l'aide d'un échantillonneur (intégrateur à porte qui moyenne le signal et améliore le rapport signal/bruit) fabriqué par Applications des Techniques Nouvelles en Electronique (Bures sur Yvette).

Plusieurs sources d'erreurs restent associées à cette technique :

1°) D'abord les problèmes de dérive de l'électronique imposent de faire des variations rapides des paramètres physiques par rapport auxquels on veut étudier les variations d'atténuation (moins de 15 mn). Pour de telles durées les variations de zéro et d'amplitude du signal étaient $\approx 2 \times 10^{-2}$ db.

2°) Le zéro est assez mal défini juste après l'impulsion de départ, à cause des effets de saturation dus à celle-ci. En particulier, il varie avec la valeur affichée sur l'atténuateur

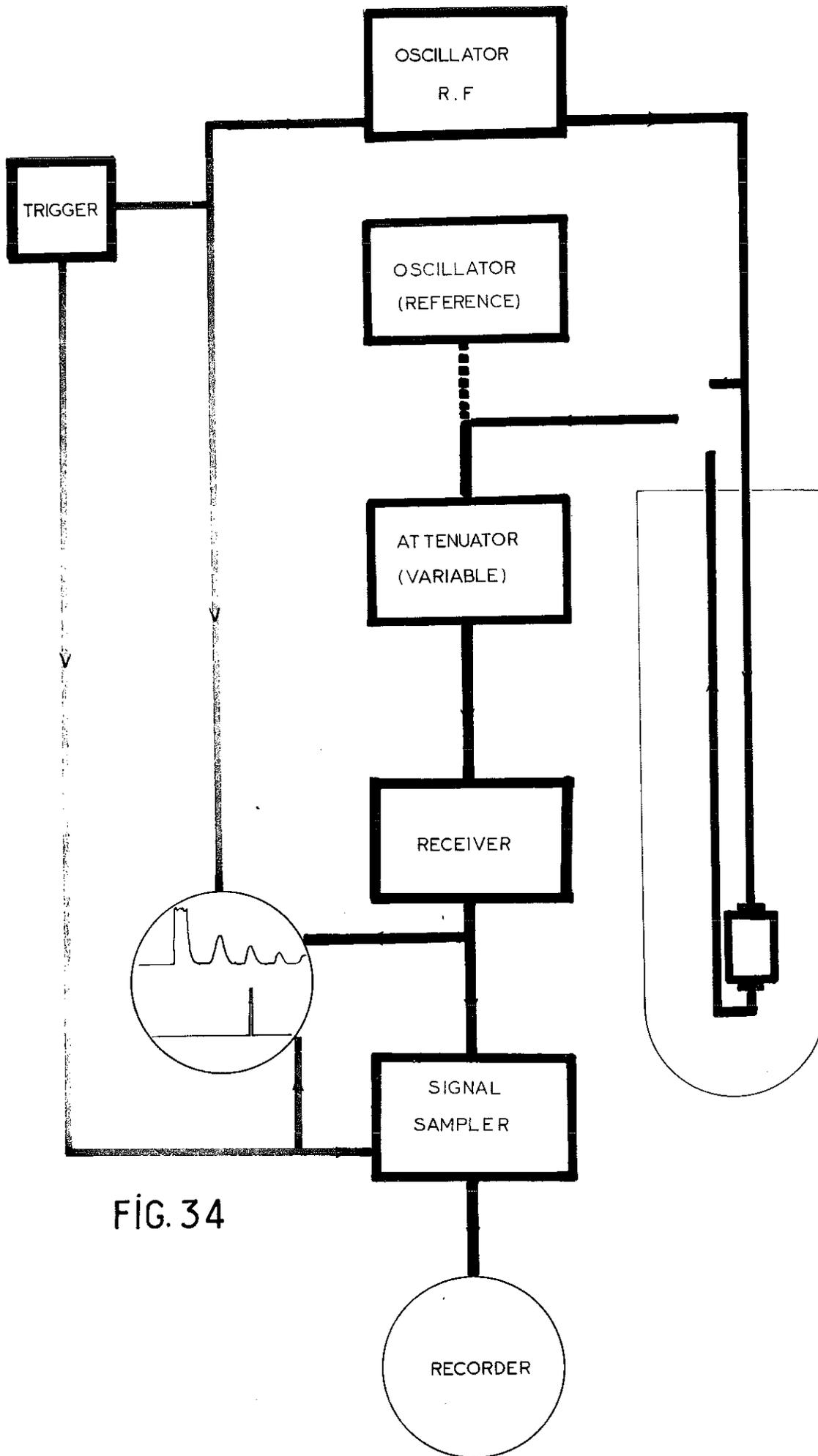


FIG. 34

variable. On peut éviter ce problème en mesurant un écho assez éloigné de l'impulsion saturante, lorsque c'est possible (valeurs d'atténuation pas trop grandes). Sinon il faut faire l'étalonnage de la chaîne de mesure par rapport au zéro variable.

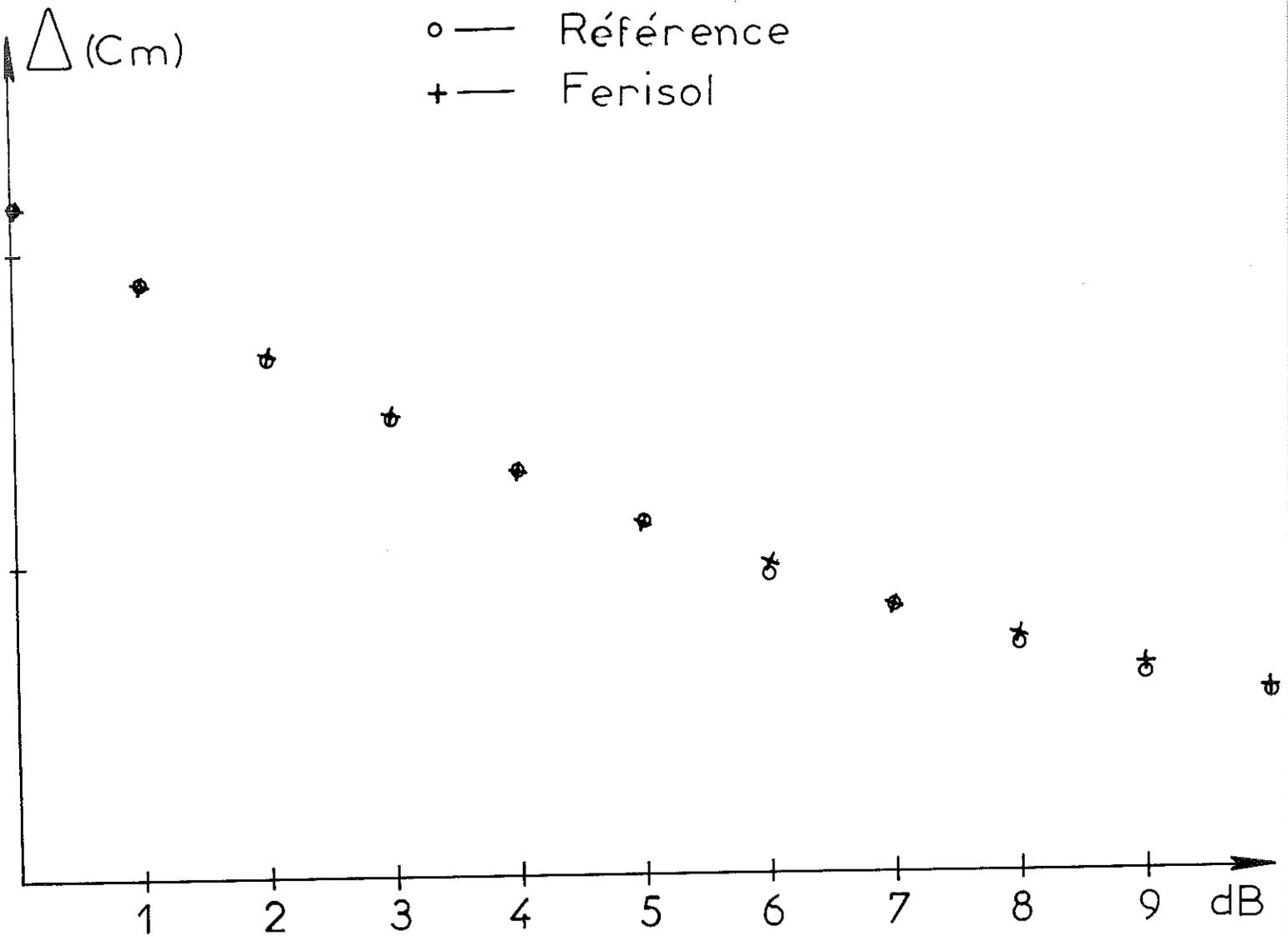
La validité de cette technique a été testée par MALLIE avec un générateur de référence (voir schéma). On égale la hauteur du signal du générateur de référence à celle d'un écho, et on compare les effets de l'atténuateur variable, sur l'écho, à l'effet d'un changement du pulse de référence, par un atténuateur intérieur. Le résultat de cet étalonnage est tracé figure (35). L'accord est de l'ordre de l'erreur expérimentale (précision sur les niveaux des signaux).

3°) Le problème de mauvaise adaptation d'impédances

Une mauvaise adaptation des impédances donne naissance à des ondes stationnaires, avec augmentation des pertes thermiques et abaissement du niveau des impulsions reçues. Ceci peut être une source d'erreurs importantes si le taux d'ondes stationnaires n'est pas constant pendant toute l'expérience (par exemple s'il dépend de la valeur affichée sur l'atténuation). Ces erreurs, qui auraient d'ailleurs été détectées par l'expérience avec le générateur de référence, étaient négligeables dans notre cas. A haute fréquence cependant elles sont plus importantes.

4°) Les effets d'amplitude : Il est également important de s'assurer que les variations de l'atténuation mesurée sont indépendantes de l'amplitude des ondes ultrasonores. De tels effets d'amplitude peuvent être associés aux dislocations dans les cristaux, ils constitueraient pour nous un effet parasite.

FIG. 35



Pour détecter ces erreurs il faut faire deux séries de mesures d'atténuation ultrasonore, avec des impulsions ayant 10 db de différence, par exemple, et comparer les résultats.

L'ensemble des problèmes associés aux mesures d'atténuation ultrasonore est traité très en détail dans le livre de CHICK, ELBAMM et TRIVELL (69).

2) L'APPAREILLAGE CRYOGENIQUE

Pour mesurer l'anisotropie du gap dans l'Al nous avons besoin de descendre à $T \approx 0,3 \text{ K}$ ($\frac{T_c}{T} \approx 4$). On pouvait penser atteindre ces températures soit avec un système de désaimantation adiabatique, soit avec un système de pompage sur l' He^3 . Nous avons choisi la première solution qui permet une plus large gamme de températures. Nous avons donc pris un montage existant construit par Monsieur PEYRARD (voir figure 36) avec un double dewar extérieur (pour un pré-refroidissement avec de l'azote liquide et un refroidissement à 4,2 K). A l'intérieur du calorimètre une boîte peut être remplie d' He^4 à partir de l' He^4 du bain (à l'aide d'une micro-vanne plongeant dans l' He^4 liquide du bain). Il est possible de pomper l' He^4 liquide de cette boîte, à l'aide d'une pompe mécanique (température finale atteinte $\approx 1,0 \text{ K}$) ou avec une pompe secondaire (BOOSTER température finale atteinte $\approx 0,8 \text{ K}$).

Un sel paramagnétique d'Alun de fer et Ammonium est relié à cette boîte par l'intermédiaire d'un interrupteur en étain. La désaimantation se fait de la façon classique⁽⁴⁹⁾, l'interrupteur en Sn est commandé par le champ de fuite de la bobine supraconductrice de désaimantation. Le porte-échantillon est relié rigidement au sel par une tige de cuivre et permet de mesurer deux échantillons à la fois. Chaque échantillon, sous forme de prisme, est placé dans un cylindre posé sur le porte-échantillon. Le contact avec l'extrémité du câble coaxial transportant les impulsions à haute fréquence est assuré par des ressorts.

Des résistances de Carbone Speer $220 \Omega \frac{1}{2}$ Watt servent de thermomètre. Chacune est en bon contact thermique avec un échantillon par l'intermédiaire d'une plaque de cuivre serrée

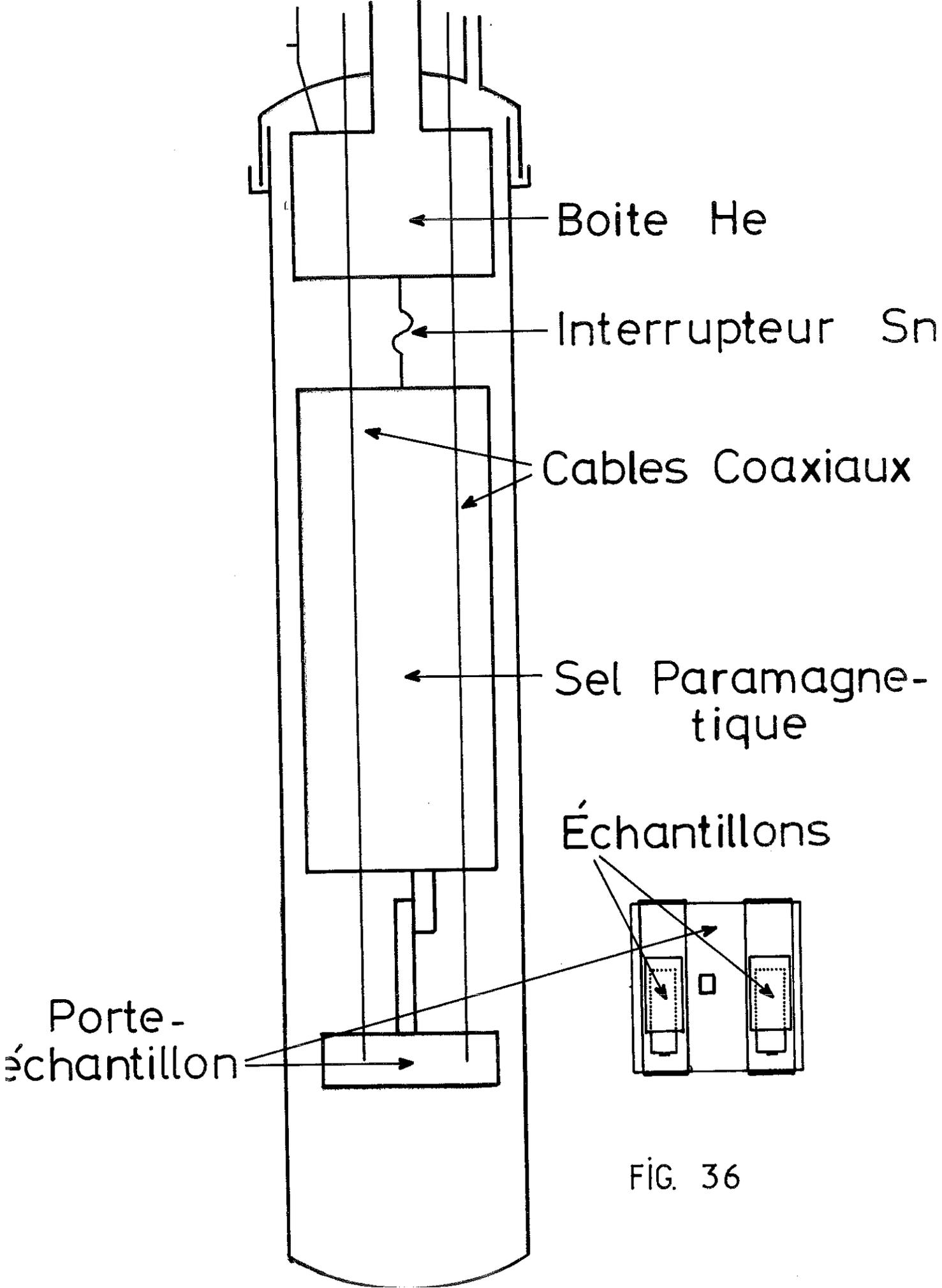


FIG. 36

contre la surface latérale de celui-ci. Les résistances sont mesurées par la méthode des trois fils. La température des échantillons a été déterminée à $\pm 1\%$ à l'aide de ces résistances de carbone, étalonnées entre 0,3 K et 1,2 K par rapport à une autre résistance étalonnée.

Les câbles coaxiaux (diamètre extérieur 4,4 mm, diamètre intérieur 1,5 mm) en acier inoxydable venant de l'extérieur sont refroidis à 4,2 K dans le bain d'He liquide. Au passage à l'intérieur du calorimètre leur section est diminuée (diamètre extérieur 1,5 mm et diamètre intérieur 0,4 mm) afin d'abaisser les pertes thermiques au niveau de la boîte (qui est traversée par les câbles coaxiaux) et de l'échantillon (voir figure 36). Les pertes par conduction au niveau de l'échantillon sont inférieures à 1 erg/sec.

Lors des premières expériences d'atténuation ultrasonore les échantillons restaient soumis à un champ $\approx 10 \text{ G}$ (rémanent de la bobine) pendant les mesures. On pouvait penser que l'effet de ce champ soit faible, car les ultrasons se propagent surtout dans un cylindre bien à l'extérieur de l'échantillon, et les effets de flux piégés sont surtout importants sur les bords. En fait, la présence de ce flux magnétique introduit des erreurs sur le gap supraconducteur de l'ordre de 15%. Les mesures que nous présenterons ici ont été faites dans un champ inférieur à 0,3 G :

Nous avons pu diminuer le champ sur l'échantillon :

- En éloignant la bobine supraconductrice de désaimantation de l'échantillon ;

- En écrantant après la désaimantation le champ de fuite de cette bobine au niveau de l'échantillon, par un cylindre de μ -métal.

Nous avons réchauffé l'échantillon au-dessus de T_c après la désaimantation, et puis nous l'avons laissé se refroidir jusqu'à $\approx 0,2$ K dans un champ résiduel inférieur à 0,3 Oe, ce qui assure un flux piégé négligeable.

Nous faisons varier la température de l'échantillon à l'aide d'une résistance de chauffage, en constante, placée sur le porte-échantillon. Les mesures d'atténuation ultrasonores ont été faites à l'état supraconducteur en régime dynamique en affichant une première fois de chauffage et en observant la variation de l'atténuation avec la température (nous avons vérifié que les résultats ne dépendaient pas de la vitesse de montée de la température).

Par cette façon de procéder, nous avons réduit au minimum le temps de mesure afin d'éviter les erreurs associées à une dérive de l'électronique.

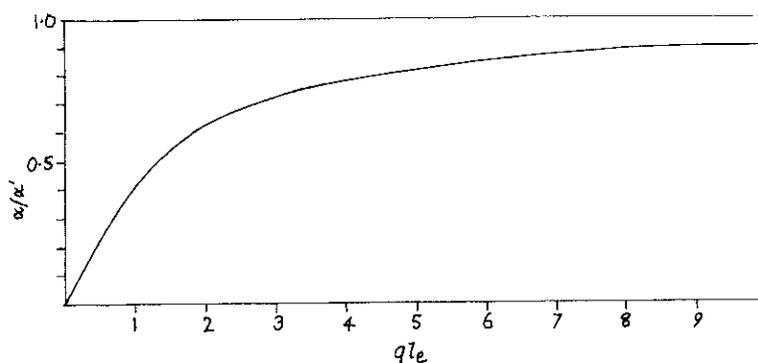


FIG. 37

3) L'ATTENUATION ULTRASONORE DANS LES METAUX ET SUPRACONDUCTEURS

a) ETAT NORMAL

Dans ce chapitre nous traiterons de l'atténuation électronique ultrasonore dans le contexte de la théorie de PIPPARD.

Les processus physiques intervenant dans l'atténuation électronique ne sont pas les mêmes pour les ondes longitudinales et transversales et nous allons nous centrer surtout sur les ondes longitudinales ou quasi-longitudinales, qui concernent directement les mesures que nous avons faites.

Il y a plusieurs sources physiques de l'atténuation ultrasonore ; tout processus dissipatif associé au passage de l'onde intervient dans l'atténuation :—En particulier les défauts de structure et les dislocations, qui donnent des contributions constantes dans notre gamme de mesures - l'atténuation électronique qui nous intéresse particulièrement.

Dans son analyse de l'atténuation ultrasonore électronique longitudinale, PIPPARD ⁽⁷²⁾ ⁽⁷³⁾ part du point de vue suivant : quand l'onde ultrasonore passe, il y a momentanément un déséquilibre des charges électriques (les électrons ne suivent pas immédiatement le mouvement du réseau).

Des champs électriques apparaissent dans la direction de propagation et accélèrent les électrons. Cet effet est contrarié par les collisions, et à partir d'un traitement mathématique du problème, PIPPARD a trouvé une expression générale pour l'atténuation ultrasonore longitudinale \propto , valable pour des fréquences

$\leq 10^9$ c/sec, et dans un modèle d'électrons libres pour la surface de Fermi.

$$\frac{\alpha}{\alpha'} = \frac{6}{\pi} \left[\frac{q l_e}{3} \frac{A}{1-A} - \frac{1}{q l_e} \right] \quad (11)$$

avec $A = (\tan^{-1} q l_e) / q l_e$

q : vecteur d'onde

l_e : libre parcours moyen électronique

$$\text{et } \alpha' = \frac{\pi}{12} \frac{N m v_0 \omega}{\rho_0 u_1^2}$$

où N nombre d'électrons par unité de volume

m masse de l'électron

v_0 vitesse de Fermi

ω fréquence de l'onde ultrasonore

ρ_0 densité

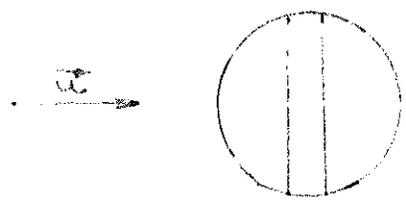
u_1 vitesse de l'onde ultrasonore

La fonction $\frac{\alpha}{\alpha'}$ est tracée figure (74). Nous remarquons qu'à basse fréquence ($q l_e \ll 1$) α varie avec le carré de la fréquence. Pour les hautes fréquences ($q l_e \gg 1$) la variation est linéaire et la pente indépendante de l_e .

Cette expression permet en particulier de déterminer la valeur de l_e , à partir des mesures d'atténuation en fonction de la fréquence pour un échantillon : dans la mesure où la théorie de PIPPARD est suivie, la région où on a un changement de régime de variation de α avec la fréquence correspond

$$\text{à } q l_e \approx 1 \Rightarrow l_e = \frac{1}{q}$$

Pour des valeurs de $q\ell \gg 1$, ce processus est sélectif, dans le sens où il n'y a qu'une partie de la surface de Fermi qui participe à l'atténuation. Effectivement on peut démontrer que seuls, les électrons dont la vitesse fait un angle $\varphi < \frac{1}{q\ell}$ avec le plan perpendiculaire à la direction de propagation des ultrasons interviennent. On pourra ainsi définir, pour chaque direction de propagation des ceintures (zones effectives) de porteurs qui interviennent dans l'atténuation. Par exemple, pour une surface de Fermi sphérique, c'est une ceinture équatoriale qui intervient quand $q\ell \gg 1$.



Dans cette gamme de fréquences on peut donc s'attendre à voir un comportement différent de l'atténuation suivant les directions dans lesquelles les mesures sont faites.

Ces conclusions, valables pour les ondes ultrasonores longitudinales dans les métaux, peuvent se généraliser aux ondes quasi-longitudinales, dans le cas où l'angle entre vecteur de polarisation et vecteur de propagation est très faible. Pour les ondes transversales le mécanisme physique de l'atténuation (α_t) est différent. Néanmoins les variations de α_t avec la fréquence ne sont pas très différentes du cas des ultrasons longitudinaux. Par exemple, dans le régime $q\ell \gg 1$, nous avons

$$\frac{\alpha_t}{\alpha_l} = \frac{8}{\pi^2} \left(\frac{C_l}{C_t} \right)^2$$

- C_l vitesse des ondes longitudinales
- C_t vitesse des ondes transversales

ce qui montre que les effets d'atténuation sont du même ordre de grandeur dans les deux cas.

Du point de vue sélectivité : - Dans la limite $\omega \gg 1$, l'atténuation des ondes ultrasonores transversales dépend de la somme de deux termes, le premier dépend seulement de la zone effective et le deuxième correspond à des contributions de toute la surface de Fermi. Ce deuxième terme est nul dans le modèle d'électrons libres.

b) ETAT SUPRACONDUCTEUR

D'après la théorie de B.C.S. nous avons pour $\omega \ll \Delta$ et pour des ondes ultrasonores longitudinales :

$$\frac{\alpha_{es}}{\alpha_{en}} = \frac{2}{e^{\frac{\Delta(T)}{kT}} + 1}$$

α_{es} AH.US. à l'état supraconducteur

α_{en} AH.US. à l'état normal

$\Delta(T)$ gap supraconducteur

Dans le cas où une anisotropie dans le gap est présente, on peut généraliser en posant :

$$\frac{\alpha_{es}}{\alpha_{en}} = \int \frac{2}{e^{\frac{\Delta(T)}{kT}} + 1} P(a) da,$$

où $P(a) da$ est défini comme pour la chaleur spécifique, mais seulement pour les régions de la surface de Fermi qui interviennent sur α_{en} . Effectivement à l'état supraconducteur la sélectivité de α_{es} en ce qui concerne la surface de Fermi

est la même que pour $\langle \alpha_n \rangle$.

Malheureusement pour la valeur d'anisotropie de l'A1, cette technique n'est pas assez sensible pour permettre de déterminer la fonction $P(\alpha)$: on pourra tout au plus connaître le gap moyen $\bar{\Delta}$ autour de la ceinture considérée. Il faudra comparer les résultats de gap moyen dans différentes directions pour connaître l'anisotropie du gap. Il faut donc faire les mesures à une fréquence telle que $q\ell \gg 1$. La comparaison avec les modèles théoriques pourra être faite en calculant les gaps moyens dans les différentes ceintures du modèle théorique et en comparant aux valeurs mesurées du gap moyen.

Dans le cas général d'une onde de polarisation quelconque on a :

$$\alpha_n = A + B$$

$$\alpha_s = 2A f(A)$$

A est la contribution qui ne dépend que de la zone effective (définie avant). Nous avons donc un saut d'atténuation de B au passage à l'état supraconducteur. On peut calculer A à partir de l'extrapolation des valeurs d'atténuation α_n à $T = T_c$, et obtenir le gap moyen dans la ceinture concernée, à partir de

$$\frac{\alpha_s}{\alpha_n} = 2 f(A).$$

Aux très hautes fréquences ($\approx 10^{10}$ Hz) ($\beta\ell \gg \Delta$) le processus physique à la base de l'atténuation n'est pas le même. Pour les basses fréquences, ce sont les excitations B.C.S. qui participent à l'atténuation. Pour les très hautes fréquences, on peut observer un excès d'atténuation par rapport au régime

de basse fréquence, lorsque des excitations directes du gap entrent en jeu. En particulier, si $h\nu \approx 2\Delta(T)$ (pour un certain T) on s'attend à ce que la transition vue en atténuation ultrasonore ait lieu pour cette température $T < T_c$ et non pour T_c , comme pour le régime de basse fréquence. Ce comportement a été vérifié sur le Cd par GARFUNKEL⁽⁴⁹⁾ et al, qui ont remarqué un déplacement de la transition par rapport à T_c de 2 %, pour des vs à 10 G Hz.

c) TYPE DE REPRESENTATION POUR OBTENIR LE GAP

Expérimentalement nous mesurons

$$\alpha_s + \alpha_{so} \quad \text{et} \quad \alpha_n + \alpha_{no}$$

α_s atténuation ultrasonore électronique à l'état supraconducteur

α_{so} atténuation ultrasonore à l'état supraconducteur provenant d'autres processus

α_n atténuation ultrasonore électronique à l'état normal

α_{no} atténuation ultrasonore à l'état normal provenant d'autres processus

On suppose que α_{so} et α_{no} sont égaux et constants dans la gamme de températures étudiée.

Pour avoir des renseignements sur le gap il suffit de descendre aux plus basses températures, où l'atténuation n'est plus d'origine électronique, et de mesurer les variations d'atténuation par rapport à α_{so} : on a alors $\alpha_s(T)$ et α_n .

Etant donné que l'atténuation ultrasonore électronique à l'état supraconducteur varie extrêmement vite avec la température (pour des valeurs de $\frac{T_c}{T} \approx 3$ on a ≈ 100 fois moins d'atténuation qu'à l'état normal). Le choix du type de représentation utilisée pour le dépouillement de nos résultats est très important. Par exemple une représentation

$$\frac{\alpha_s}{\alpha_n} = 2f(\Delta) \quad \frac{\alpha_s}{\alpha_n} \text{ vs } \frac{T}{T_c}$$

risque de donner beaucoup plus d'importance aux points à haute température, puisque les autres se confondent avec zéro dans cette représentation.

Si nous posons $G(t) = \frac{\Delta(T)}{\Delta(0)}$ et $\Delta_0 = AKT_c$
 $t = \frac{T}{T_c}$

à partir de $\frac{\alpha_s}{\alpha_n} = \frac{2}{e^{\frac{\Delta(T)}{kT}} + 1}$

nous obtenons : $\ln\left(2 \frac{\alpha_n}{\alpha_s} - 1\right) = AG(t) \frac{T_c}{T}$
 $\ln\left(2 \frac{\alpha_n}{\alpha_s} - 1\right) \text{ vs } G(t) \frac{T_c}{T}$

doit être une droite de pente A définie pour chaque direction de l'espace, (A: le gap dans des unités KT_c).

C'est la représentations que nous avons utilisée. Elle a le désavantage d'être très sensible à une erreur sur α_s (atténuation résiduelle d'origine non électronique par rapport à laquelle nous faisons nos mesures) ce qui peut donner des écarts importants

au comportement linéaire prévu. Néanmoins les valeurs pour $\frac{T_c}{T} \approx 2$ dépendent peu d'une erreur sur α_{sc} . On peut alors (75) extrapoler cette droite aux plus basses températures et déterminer d'une façon plus précise l'atténuation α_{sc} , à partir de laquelle on recalcule les points aux plus hautes températures.

Ce type de correction n'est possible que pour une représentation tenant compte de $G(t)$: sinon, dans la région où il faut prendre les points pour l'extrapolation le gap ne serait pas constant, ce qui donnerait une valeur faussée de la pente A. Nous n'avons pas tenu compte des points à $T \approx T_c$, parce que d'une part nous craignons l'effet d'un état intermédiaire dû à un champ magnétique rémanent de $\approx 0,3$ Oe, d'autre part nous n'étions pas sûrs que la variation théorique de $G(t)$ soit suivie dans toute la gamme de températures, dans le cas de l'aluminium.

4) L'ATTENUATION ULTRASONORE DANS L'Al

a) LES ECHANTILLONS

Nos échantillons ont été obtenus à partir de plaquettes monocristallines orientées d'Al 5 N, fournies par M. GOULT, du Laboratoire de Métallurgie de l'Ecole des Mines de Saint-Etienne. Des prismes de hauteur entre 9 et 11 mm, et de côté variant entre 4 et 6 mm ont été découpés à la scie-acide dans ces plaquettes. Les deux bases ont été polies à $\lambda/5$ (λ étant la longueur d'onde du Na) et le parallélisme était meilleur que 1'. L'ensemble de ces opérations a été fait à Cristaltec, au Centre d'Energie Nucléaire de Grenoble. Les axes des prismes, perpendiculaires aux faces polies, sont les suivants :

Nous avons collé sur une des bases un transducteur de quartz générateur d'ondes longitudinales (coupe X) se présentant sous la forme d'un disque de diamètre $d = 3$ mm, fourni par VALPEY, FISHER CORP., HOLLISTON, Mass, U.S.A. Nous avons utilisé l'araldite pour le collage transducteur-échantillon. Celle-ci pouvait être dissoute après chaque expérience avec du trichloréthylène chaud ($T = 40^{\circ}\text{C}$).

B) LES RESULTATS

Nous avons mesuré l'atténuation ultrasonore longitudinale (ou quasi-longitudinale) des 6 échantillons d'Al à 30 MHz. Pour l'échantillon orienté suivant la direction $[110]$ nous avons aussi fait des mesures à une fréquence de 150 MHz. L'atténuation ultrasonore pour l'échantillon à l'état normal étant trop grande à cette fréquence, nous n'avons pu faire que des mesures à l'état supraconducteur. Le transducteur utilisé avait des fréquences de résonance à $30 \times (2n + 1)$ MHz. Nous avons aussi observé des échos ultrasonores correspondant à 15 MHz et à 45 MHz lorsque le quartz était excité à ces fréquences.

Après avoir vérifié qu'ils correspondaient bien à des modes longitudinaux (ou quasi-longitudinaux) nous avons étudié l'atténuation ultrasonore correspondant à ces fréquences dans tous nos échantillons.

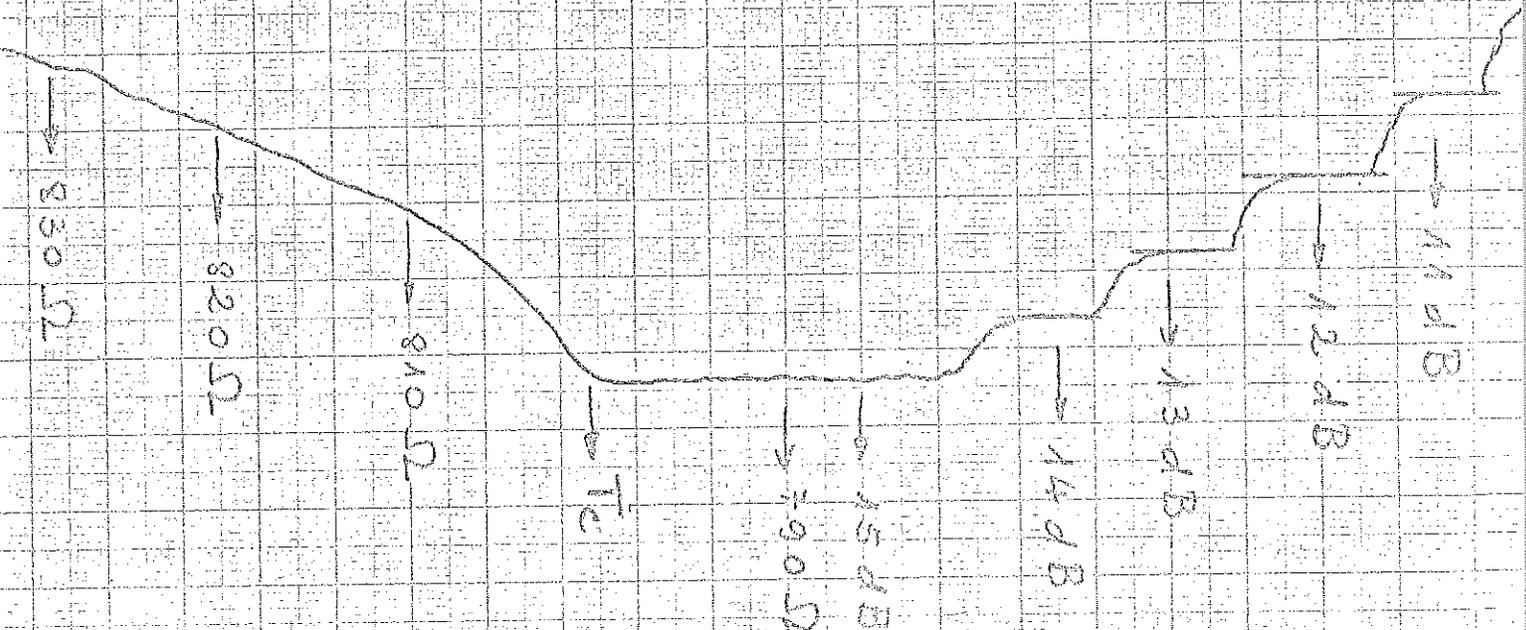
Les résultats à 30 MHz sont les plus précis, puisque l'amplitude de l'onde ultrasonore générée est beaucoup plus grande que pour les autres fréquences, et c'est ceux-ci que nous utiliserons pour notre interprétation en termes d'anisotropie du gap.

Les résultats pour les autres fréquences sont surtout importants pour le calcul du libre parcours moyen électronique dans les échantillons, à partir de la théorie de PIPPARD et pour la détermination de la sélectivité de l'atténuation ultrasonore. Pour ces fréquences les erreurs pour Δ peuvent atteindre $0,1 K T_0$ ce qui empêche une détermination précise de l'anisotropie. A la précision des mesures près nous avons la valeur B.C.S. pour le gap : $2\Delta \approx 3,5 k T_0$.

Dans la figure (39) nous représentons un enregistrement de la variation de l'amplitude d'un écho avec la température (région 1). La discontinuité correspond à la température critique ($T_0 = 1,175 \pm 0,01 K$). La région 2 correspond à l'étalonnage avec l'atténuateur variable monté en série. On se fixe sur un écho aux plus basses températures ($T/T_0 \approx 3,5$) pour une valeur d'atténuation affichée sur l'atténuateur assez grande (20 dB). A ces températures l'atténuation dans l'échantillon n'est pas d'origine électronique. On chauffe ensuite jusqu'à l'état normal en enregistrant la diminution d'amplitude de l'écho avec la température. A l'état normal, où l'atténuation est constante (indépendante de T pour $T < 7 K$) on fait un étalonnage en diminuant les valeurs d'atténuation affichées ce qui permet de dépouiller les résultats.

La contribution électronique à l'atténuation est obtenue par différence entre l'atténuation mesurée et l'atténuation résiduelle

FIG. 38



Dans les figures (39-44) nous traçons les résultats de l'atténuation ultrasonore électronique longitudinale à l'état supraconducteur sous la forme :

$$P_m \left(\frac{2\alpha_n}{\alpha_s} + 1 \right) \approx \frac{G(t)}{t} \quad \text{ou} \quad t = \frac{G(t)}{P_m \left(\frac{2\alpha_n}{\alpha_s} + 1 \right)}$$

$$G(t) = \frac{\Delta(T)}{\Delta(0)}$$

α_n atténuation à l'état normal

α_s atténuation à l'état supraconducteur

Pour les modes quasi-longitudinaux (figures 42-44) nous avons utilisé une expression identique où α_n n'est plus l'atténuation à l'état normal, mais la limite de α_s à $T = T_c$. La pente des droites expérimentales donne directement le gap Δ_c en unité de KT_c pour chaque ceinture. Il faut noter qu'une erreur systématique de l'ordre de 1 % sur la température peut s'ajouter aux erreurs indiquées sur les figures.

Nous constatons que les points s'alignent bien, ce qui montre que pour la faible valeur d'anisotropie de l'Al nous "voyons" le gap moyen dans chaque ceinture et non une distribution de gaps.

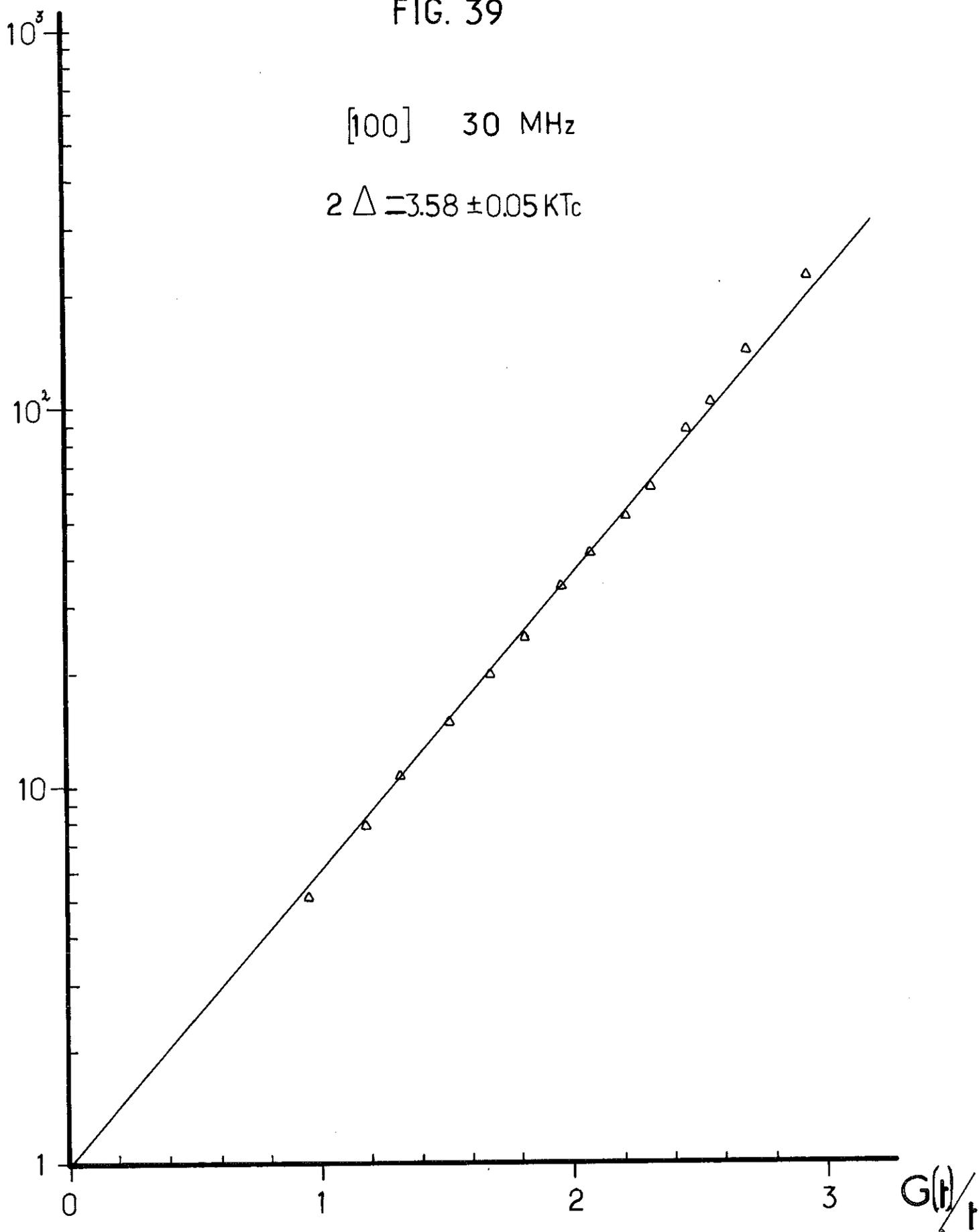
L'anisotropie est visible à partir de nos résultats car les gaps moyens mesurés dans différentes directions de l'espace sont différents.

$$2\alpha_n/\alpha_s - 1$$

FIG. 39

[100] 30 MHz

$$2\Delta = 3.58 \pm 0.05 K T_c$$

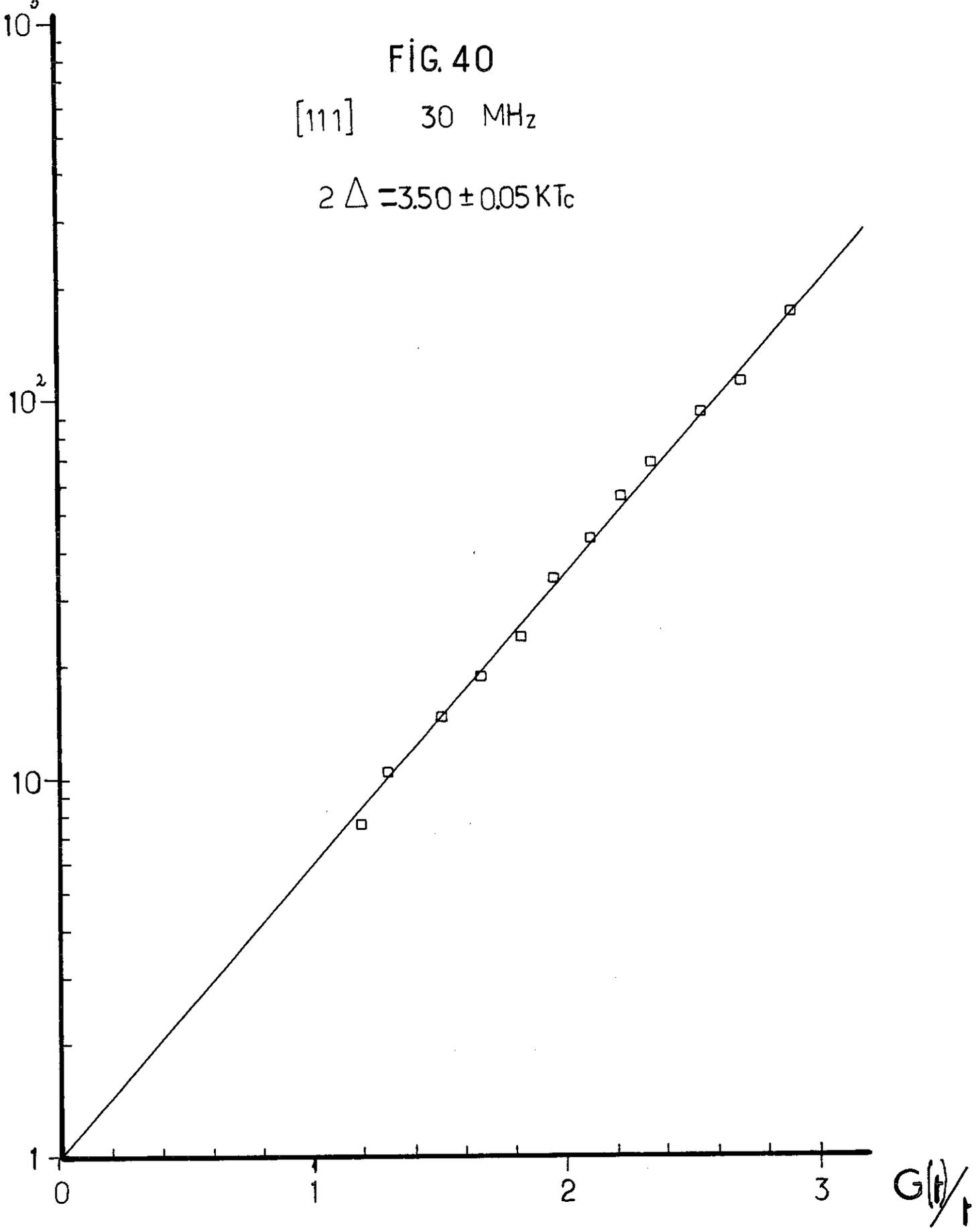


$$2 \frac{\alpha_n}{\alpha_s} - 1$$

FIG. 40

[111] 30 MHz

$$2 \Delta = 3.50 \pm 0.05 K T_c$$

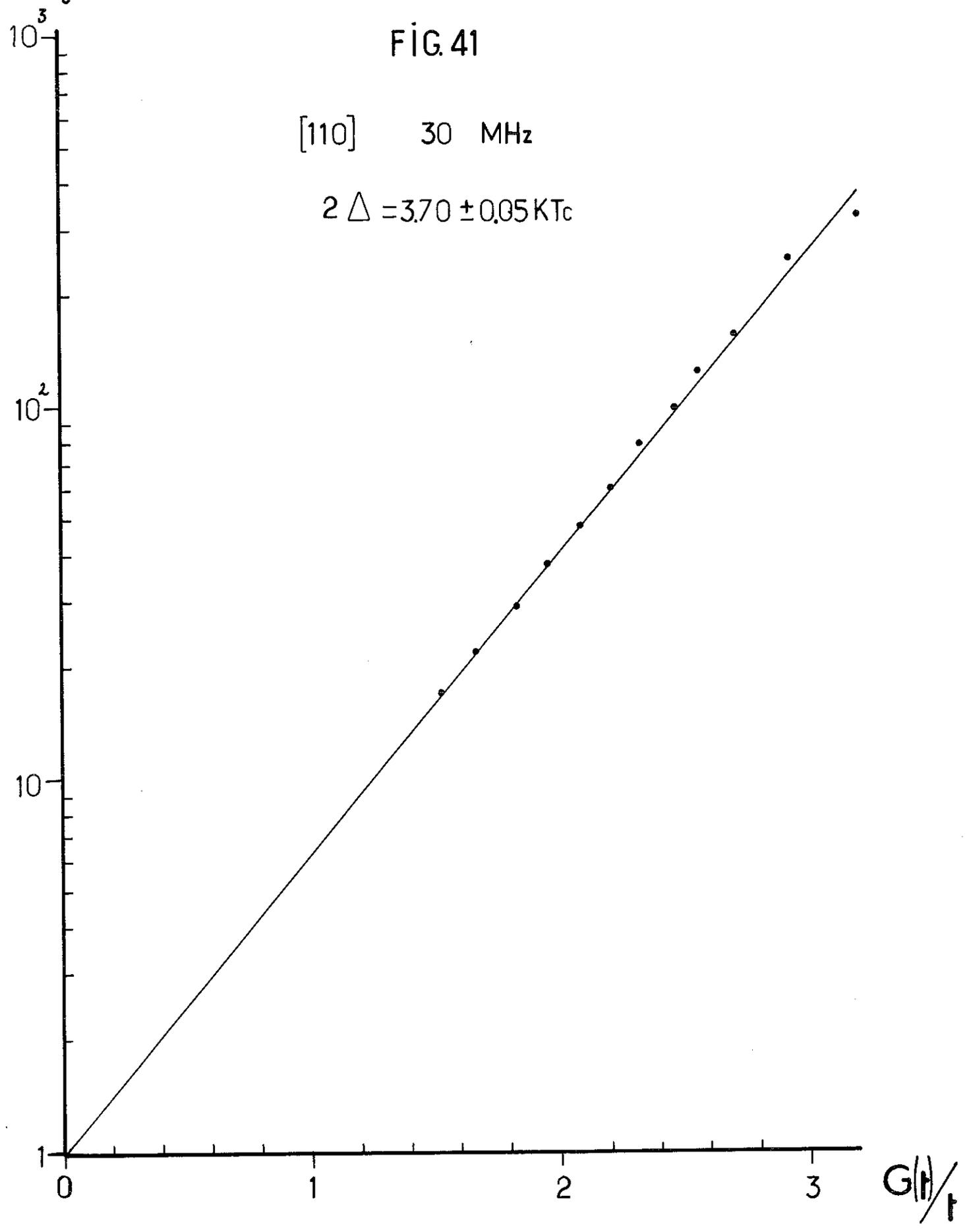


$$2a_n/a_s - 1$$

FIG. 41

[110] 30 MHz

$$2\Delta = 3.70 \pm 0.05 K T_c$$



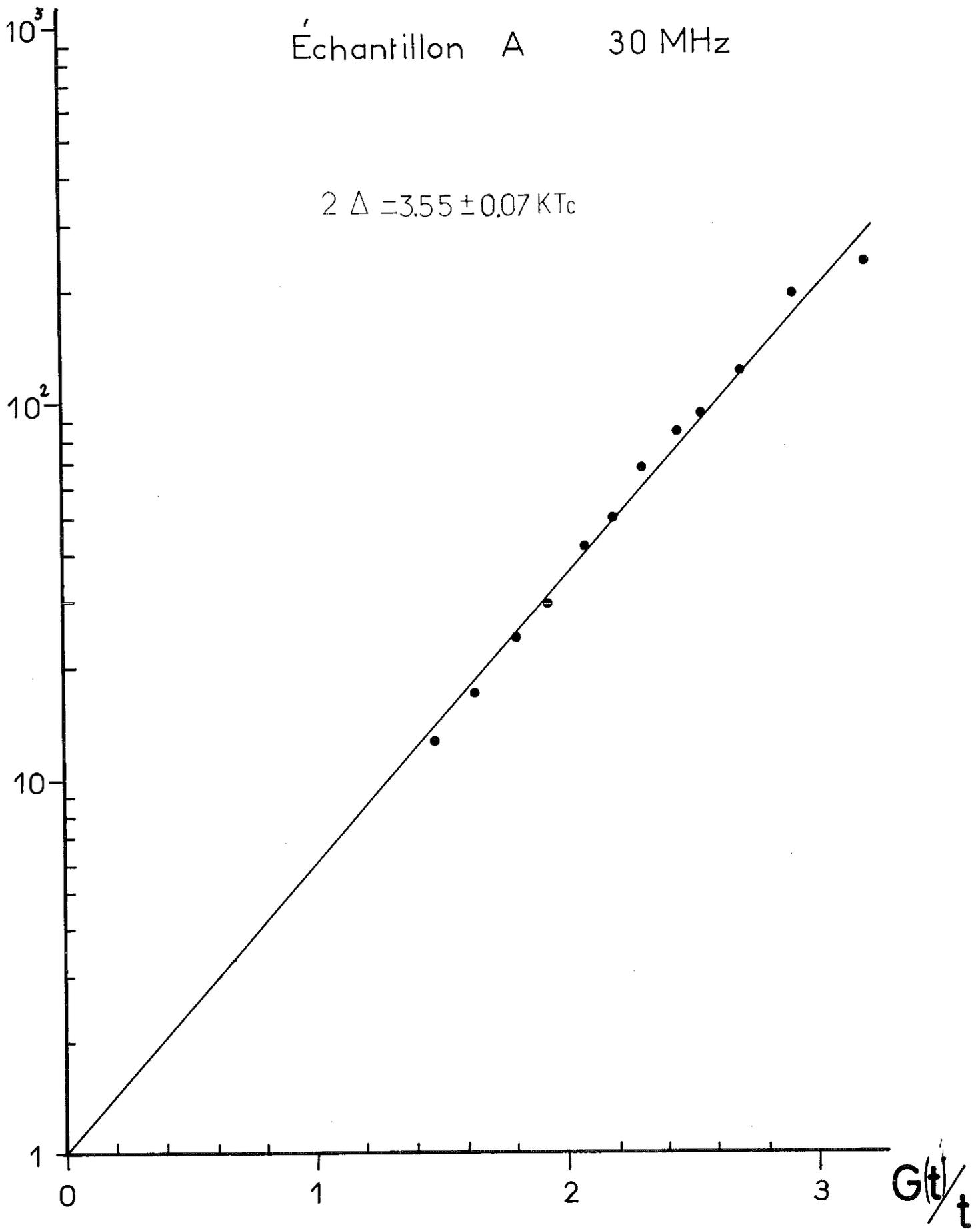
$2 \alpha_n / \alpha_s^{-1}$

FIG.42

Échantillon A

30 MHz

$2 \Delta = 3.55 \pm 0.07 K T_c$



$$2a_w/a_s - 1$$

FIG 43

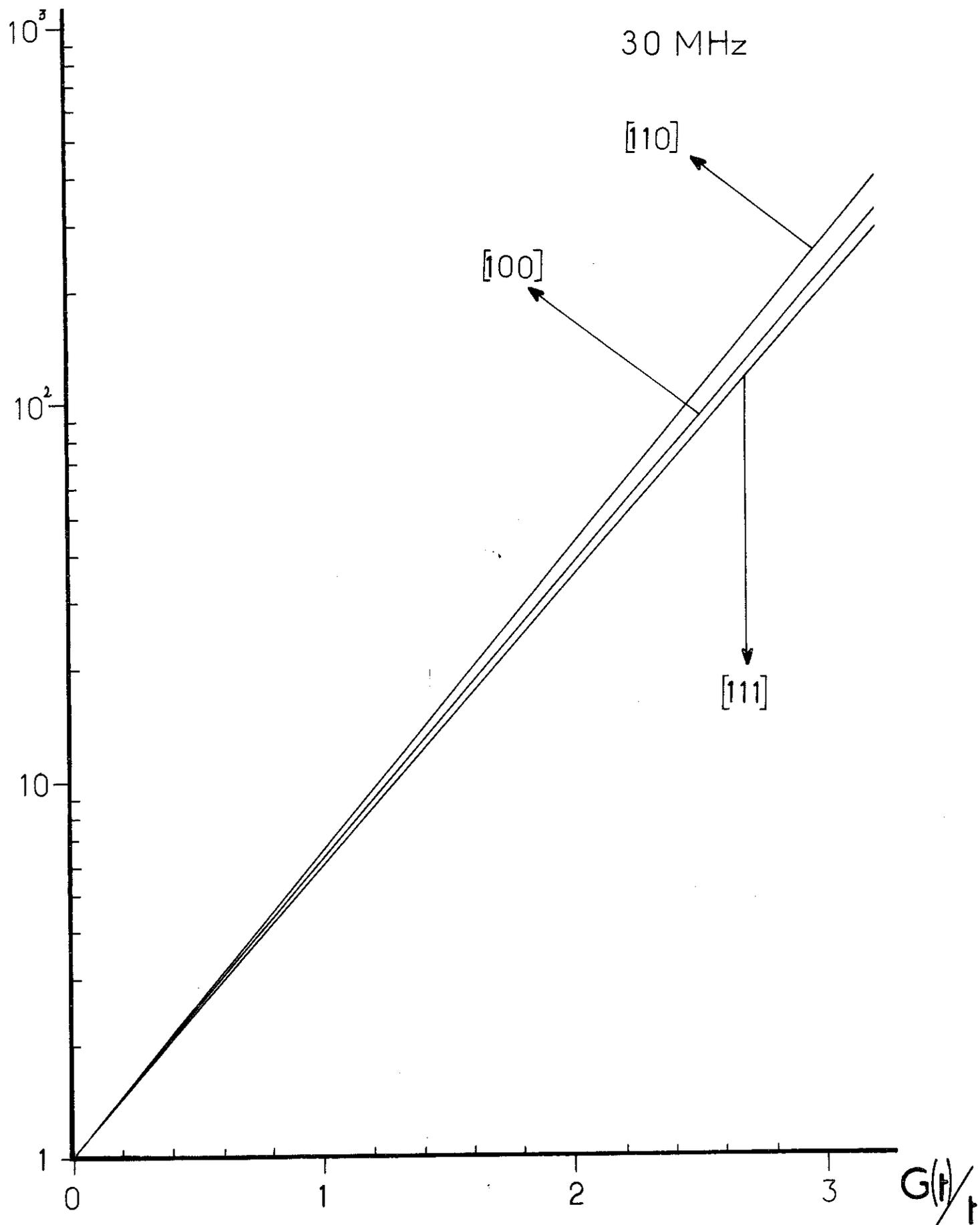
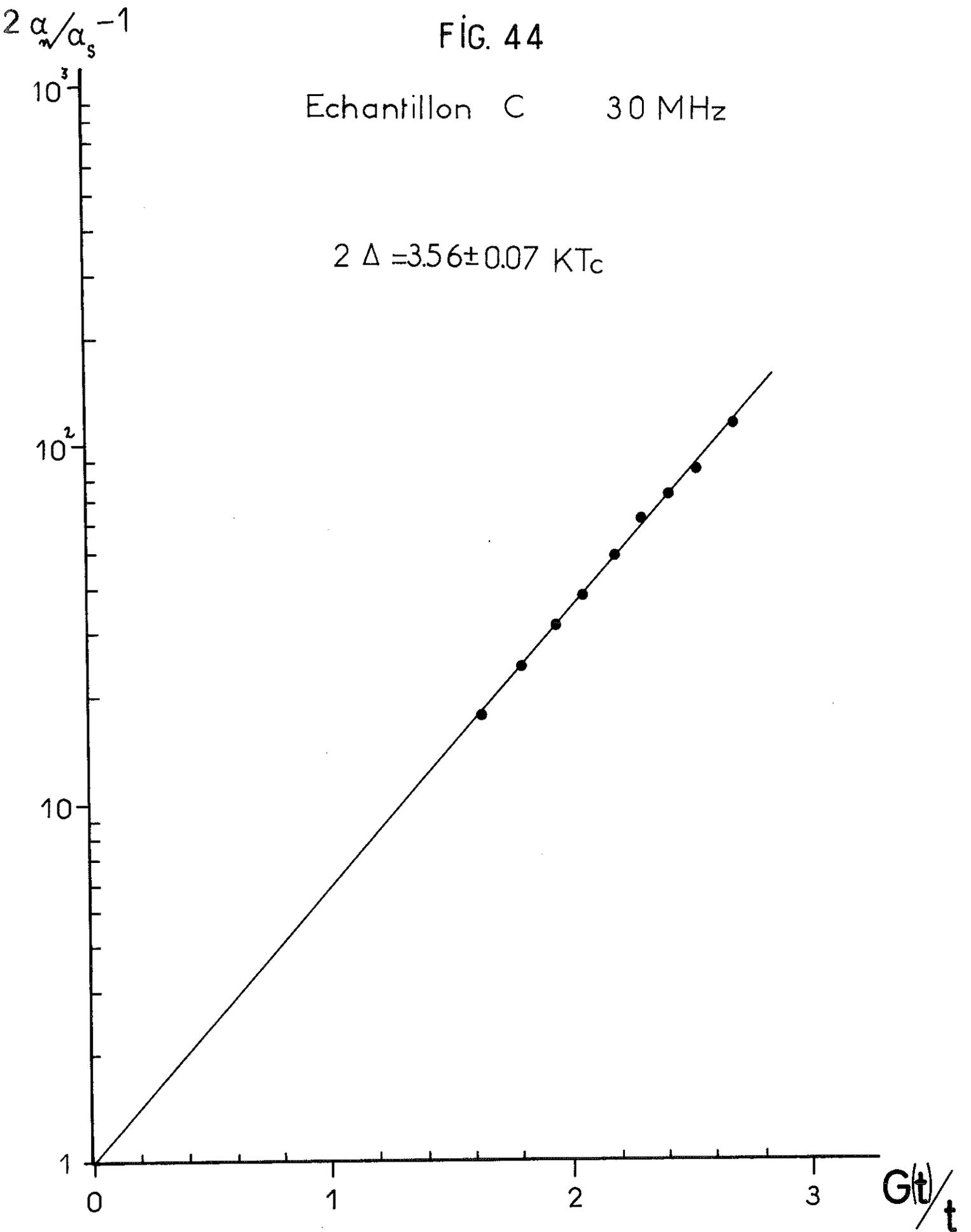


FIG. 44

Echantillon C 30 MHz

$$2 \Delta = 3.56 \pm 0.07 \text{ K}T_c$$



Les valeurs de α_n sont indiqués dans le tableau qui suit pour les différentes fréquences.

Dans la figure (45) nous traçons aussi nos résultats de α_n pour l'échantillon [110]. Pour cet échantillon on peut calculer q^l pour 30 MHz, à partir de la théorie de PIPPARD⁽⁷²⁾. Il est évident que nous ne sommes pas encore dans la gamme $q^l \gg 1$ (où la variation de α_n vs ω est linéaire). Une comparaison détaillée avec l'expression (22) donne $q^l \approx 2.5$.

Comparons nos résultats à ceux d'autres auteurs :

1°) Les résultats de DAVID⁽⁷¹⁾ (76) sur des monocristaux d'Al orientés dans les directions [110] et [100] donnent

une valeur de gap :

$$2\Delta = (3.5 \pm 0.1) kT_c$$

pour les deux directions. L'anisotropie du gap (à partir de nos mesures $\delta \Delta = 0,06 kT_c$) est noyée dans une telle erreur expérimentale. Cette erreur sur le gap est probablement due au fait que les expériences n'ont été faites que pour $T \gtrsim 0,5 K$. Ces résultats à l'état normal semblent indiquer que ces échantillons sont plus purs que les nôtres.

Il semble que les valeurs de libre parcours moyen q'il détermine à partir de ses mesures sur les ondes transversales sont plus grandes d'un facteur 1,5 par rapport à celles que nous pouvons déduire de ses mesures sur les ondes longitudinales. En effet, les ondes transversales sur les mêmes échantillons, aux mêmes fréquences, correspondant à des valeurs de α plus grandes ($v_L > v_T$), le comportement linéaire de α apparaît à des fréquences inférieures à celles qu'on aurait dans le cas d'ondes longitudinales. La détermination du libre parcours moyen est plus valable dans le cas des ondes transversales, $q^l \gg 1$ ce qui peut expliquer le rapport 1,5 entre les deux déterminations.

Pour nos échantillons, à 30 MHz, nous avons la valeur $q^l \approx 2.5$ d'après les ondes longitudinales. Cette valeur est peut être trop faible, on a plutôt $2.5 \lesssim q^l \lesssim 3.5$. Pour la comparaison avec les modèles théoriques nous poserons $q^l \approx 3$ l'erreur sur q^l n'ayant que peu d'effets sur les conclusions auxquelles on aboutit.

2°) Il faut citer aussi les résultats de FIL et al⁽⁷⁸⁾ obtenus à plus basse température ($T_c/T \lesssim 3.5$) et à plus haute fréquence ($\omega \approx 150$ MHz) que ceux de DAVID⁽⁷¹⁾. Le gap moyen pour les directions principales, dans l'hypothèse où c'est bien lui qu'on mesure (faibles anisotropies) a les valeurs suivantes :

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \\ 3,7 \pm 0,2$$

$$\begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 \end{bmatrix} \\ 3,8 \pm 0,2$$

$$\begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 \end{bmatrix} \\ 3,7 \pm 0,2 \quad K T_c$$

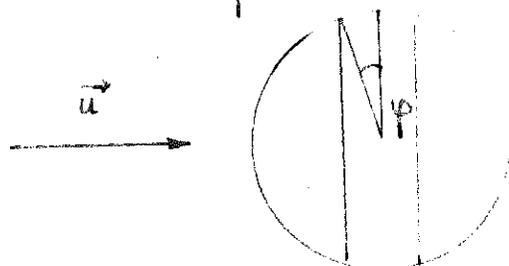
Ces valeurs sont en accord avec les nôtres compte-tenu des erreurs expérimentales. La sélectivité est néanmoins beaucoup plus grande dans ce cas, puisque les expériences ont été faites avec des échantillons plus purs que les nôtres, à des fréquences plus élevées.

FIL et al⁽⁷⁸⁾ considèrent aussi l'hypothèse d'une grande anisotropie dans l'Al ($\frac{T_c}{T} \lesssim 5 \Delta \gg 1$) ce qui impliquerait qu'ils ne mesurent pas le gap moyen, mais surtout les gaps plus faibles.

Néanmoins il ne semble pas que l'anisotropie dans l'Al soit telle qu'on puisse voir le gap minimum dans chaque ceinture : d'une part les résultats de la chaleur spécifique qui donnent $\langle a^2 \rangle = 0,010$, d'autre part les calculs de LEAVENS et CARBOTTE donnent des variations maximales de Δ autour de la surface de Fermi ≈ 25 %.

En ce qui concerne l'interprétation microscopique de nos résultats, comme nous l'avons déjà indiqué, il n'est pas possible de détecter une "structure" de gap dans chaque ceinture. On

pourra tout au plus mesurer le gap moyen dans chaque ceinture, et le comparer à la moyenne correspondantes calculée dans le modèle théorique. Nous connaissons les valeurs de gap dans beaucoup de directions de l'espace, dans le modèle de CARBOTTE. Pour calculer la moyenne dans chaque ceinture (moyenne qui en principe est pondérée par le tenseur de déformation), nous avons pris une surface de Fermi sphérique et pour le cas de l'atténuation longitudinale nous avons donné à chaque point dans la surface une pondération ne dépendant que de ψ



(ψ est l'angle entre la vitesse de l'électron et le plan perpendiculaire à \vec{u}) : les électrons pour lesquels $\psi \gg 30^\circ$ auront une participation nulle et celle-ci augmentera linéairement jusqu'à $\psi = 0$. Ce modèle est plus réaliste que celui qui consisterait à donner le même poids à tous les électrons de la ceinture.

Dans l'esprit de la théorie de PIPPARD ⁽⁷³⁾, en ce qui concerne les ondes longitudinales, il ne suffit pas de considérer la ligne $\psi = 0$ sur la surface. Cette ligne est dans un plan de symétrie et les variations des valeurs de gap pour $\psi = +\delta$ et $\psi = -\delta$ ne s'annulent pas, puisque $\psi = 0$ est nécessairement un extremum. Il est alors indispensable de considérer la moyenne en détail.

Ce sera différent dans le cas des ondes quasi-longitudinales (qui ne sont pas perpendiculaires aux plans de symétrie), où nous pouvons penser que la ligne $\psi = 0$ donne une moyenne proche de la moyenne pondérée dans la ceinture.

Ci-dessous nous comparons nos résultats expérimentaux aux calculs dans ce modèle simple

Dans la figure (46) nous représentons ces points. L'accord est très bon. Il faut noter néanmoins que les variations totales ne sont pas très grandes ($\approx 10\%$) et que donc la précision de 1,5 % sur nos valeurs de gap est $\approx 15\%$ de l'écart entre les valeurs extrêmes du gap.

Ces valeurs montrent néanmoins d'une façon très claire que l'accord du modèle de LEAVENS et CARBOTTE avec nos résultats est très bon, les écarts entre la théorie et l'expérience étant de l'ordre de l'erreur expérimentale.

Nous pouvons donc affirmer que les conclusions des mesures de la chaleur spécifique sont confirmés, à savoir que la source fondamentale de l'anisotropie du gap est l'anisotropie du spectre des phonons. Il est néanmoins toujours possible que les écarts au modèle des électrons libres introduisent d'autres contributions à l'anisotropie du gap, elles seraient alors très faibles devant celles dues aux spectre des phonons.

C O N C L U S I O N

La chaleur spécifique et l'atténuation ultrasonore électronique à l'état supraconducteur sont un moyen très efficace pour étudier l'anisotropie du gap.

La chaleur spécifique est une des techniques dont les résultats sont les moins contestables et la plus puissante des techniques non directionnelles, à condition de s'assurer que les écarts à la théorie de B.C.S. sont bien dus à l'anisotropie du gap. Nous avons fait cette vérification à partir de l'effacement de l'anisotropie par des impuretés non magnétiques (théorie d'Anderson). Même si la limite isotrope n'est pas exactement celle que prévoit la théorie de B.C.S., la comparaison du comportement d'un supraconducteur pur à celui d'un supraconducteur impur permet de connaître l'anisotropie du gap.

L'atténuation ultrasonore est une des techniques directionnelles les plus puissantes et elle permet d'avoir des renseignements plus précis que la chaleur spécifique sur l'anisotropie du gap. Néanmoins ces deux techniques, de sélectivités différentes, sont complémentaires : pour l'interprétation des résultats de l'atténuation ultrasonore il faut savoir, au départ, si l'anisotropie est grande ou faible pour en déduire si on mesure un gap moyen ou s'il y a en plus une sélectivité thermique, (les

contributions les plus importantes à l'atténuation venant des gaps les plus faibles dans la ceinture concernée).

Avec la chaleur spécifique électronique à l'état supraconducteur nous avons pu détecter une structure de gap dans les métaux hexagonaux très anisotropes ($\langle a^2 \rangle = 0,050$ pour le Cd et 0,020 pour le Zn) constituée d'un gap assez peuplé et de l'ordre du gap prévu par la théorie de B.C.S., et un deuxième gap plus petit et peu peuplé. Nous avons suggéré l'association de ce deuxième gap à une ceinture équatoriale de la deuxième zone de trous de la surface de Fermi, dans le cas du Cd. Des mesures de magnéto-résistance à l'état normal avaient détecté dans ce métal une interaction électron-phonon différente dans cette ceinture. L'analogie des propriétés électroniques pour le Zn et le Cd étant très marquée, il est possible que la source de l'anisotropie du Zn soit la même. Il n'y a pas encore d'indication expérimentale d'une anisotropie dans l'interaction électron-phonon pour le zinc.

Notre hypothèse doit être pondérée par le fait que ce n'est pas le même ensemble de phonons qui intervient dans les deux processus (magnéto-résistance et supraconductivité). D'ailleurs l'interaction électron-phonon n'est pas très bien connue pour ces deux métaux hexagonaux.

Nos résultats de chaleur spécifique sur l'Al ont permis à LEAVENS et CARBOTTE de tester leur hypothèse microscopique attribuant l'anisotropie du gap à l'anisotropie du spectre des phonons. Nos mesures d'atténuation ultrasonore ont montré d'une façon beaucoup plus détaillée que cette hypothèse est correcte, et que dans l'Al, l'anisotropie de la densité d'états

électroniques a une importance secondaire dans l'anisotropie du gap supraconducteur.

L'Al est, avec le Pb⁽⁷⁹⁾ et le Sn⁽⁸⁰⁾, le seul système pour lequel l'anisotropie du gap a été comparée aux résultats des calculs à partir des premiers principes (détails des propriétés du système à l'état normal). Nos mesures de la chaleur spécifique électronique et de l'atténuation ultrasonore ont fourni l'information nécessaire pour une telle comparaison.

Nous pensons que les expériences sur le Zn et Cd devraient être poursuivies de façon systématique à plus haute fréquence pour qu'on puisse faire des comparaisons détaillées avec les résultats théoriques. Peut être faudrait-il continuer ces études pour des supraconducteurs extrêmement anisotropes (comme le composé de graphite interlamélaire C₈K) où le problème théorique est peut être plus simple à traiter que dans le cas des métaux hexagonaux, et où les effets physiques de l'anisotropie seraient beaucoup plus importants.

Si on considère le cas où $N_s = N_d$, avec des valeurs convenables pour V_{ss} et V_{dd} , on aura :

$$T_{c_1} = T_{c_0} (1 - a_0)$$

$$T_{c_2} = T_{c_0} (1 + a_0)$$

Ce modèle est un modèle à 2 gaps avec $\langle a^2 \rangle = a_0^2$. Quand on introduit l'interaction V_{sd} la température critique T_{c_1} disparaît, c'est le changement fondamental par rapport au modèle sans interaction intrabande. On aurait alors :

$$\tilde{\epsilon}_0 = \frac{A+B}{2} = 3.5 k T_c (1 - a)$$

alors que dans le modèle de MARKOWITZ et KADANOFF

$$\epsilon_0 = 3.5 k T_c \left(1 - \frac{3}{2} \langle a^2 \rangle \right)$$

Ce cas, un peu extrême (avec $V_{sd} \neq 0$) illustre bien les limitations du modèle de M - K, qui reste néanmoins un outil important pour l'étude semi-quantitative de l'anisotropie du gap.

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

- (1) J. BARDEEN, L.N. COOPER and J.R. SCHRIEFFER - Phys. Rev. 108, 1175 (1957)
- (2) P.W. ANDERSON - J. Phys. Chem. Solids 11, 26 (1959)
- (3) D. MARKOWITZ and L.P. KADANOFF - Phys. Rev. 131, 563 (1963)
- (4) J.R. CLEM - Ph. D. Thesis, Univ. Illinois (1965)
- (5) J.R. CLEM - Phys. Rev. 148, 392 (1966)
- (6) J.R. CLEM - Phys. Rev. 153, 449 (1967)
- (7) J.R. CLEM - Annals Phys. 40, 268 (1966)
- (8) C.R. LEAVENS and J.P. CARBOTTE, to be published
- (9) D. FARREL, J.G. PARK and B.R. COLES - Phys. Rev. Letters 13, 328 (1964)
- (10) E.P. HARRIS and D.E. MAPOTHER, Phys. Rev. 165, 522 (1968)
- (11) R. FASSNACHT and J.R. DILLINGER - Phys. Rev. 164, 565 (1968)
- (12) L.Y.L. SHEN, N.M. SENOZAN and N.E. PHILLIPS - Phys. Rev. Letters 14, 1025 (1965)
- (13) J.M. PERZ and E.R. DOBBS, - Proc. Roy. Soc. 297 A, 408 (1967)
- (14) E.R. DOBBS and J. PERZ - L.T. 8, p. 196 (1964)
- (15) N.V. ZAVARITZKII, - Soviet Physics J.E.T.P., 18, 1260 (1964)
- (16) N.V. ZAVARITZKII - Soviet Physics J.E.T.P. 21, 557 (1965)
- (17) S. MARCUCI - Thèse Univ. - Grenoble (1966)
- (18) V.P. PESHKOV and A. Ya. PARSHIN - Soviet Physics J.E.T.P. 21, 258 (1965)
- (19) D. THOULOZE - Thèse Univ. Grenoble (1968)
- (20) J.R. KEYSTON, A. LACAZE and D. THOULOZE - Cryogenics 8, 295 (1968)
- (20) Ensemble de mesure et de régulation pour basses températures type BT 1 (SEIN)

- (21) R.P. HUDSON and R.S. KAESER, *Physica*, 3, 95 (1967)
- (22) J.C. MICHEL, Thèse, Université de Grenoble (1968)
- (23) G. MARTIN, J. DELAPLACE, J. HILLAIRET, Note C.E.A. n° 585
- (24) C.P. BEAN, R.W. DE BLOIS and L.B. NESBITT, *J. Appl. Phys.* 30, 12 (1959)
- (25) G.M. ELIASBERG, *Soviet Physics J.E.T.P.* 11, 696 (1960)
- (26) E. FAWCETT, in the *Fermi surface* edited by W.A. HARRISON and M.B. WEBB (John Wiley and Sons, Inc. N.Y. 1960) p. 197
- (27) N.V. ZAVARITZKII, *Soviet Phys. J.E.T.P.* 34, 773 (1958)
- (28) N.E. PHILLIPS, *Phys. Rev.* 134, 385 (1964)
- (29) D.L. MARTIN, *Proc. Phys. Soc.* 78, 1482 (1961)
- (30) G. BOATO, G. GALLINARO and C. RIZZUTO, *Phys. Rev.* 148, 353 (1966)
- (31) T. CLAESON, H.L. LUO and M.F. MERRIAM, *Phys. Rev.* 141, 412 (1966)
- (32) N.E. PHILLIPS, *Phys. Rev. Letters* 1, 363 (1958)
- (33) G. SEIDEL and P.H. KEESOM, *Phys. Rev. Letters* 2, 261 (1959)
- (34) D.F. GIBBONS and L.M. FALICOV, *Phil. Mag.* 8, 177 (1963)
- (35) W.A. HARRISON, *Phys. Rev.* 126, 497 (1962)
- (36) P. KUMBARE, P.M. TEDROW and D.M. LEE, *Phys. Rev.* 180, 519 (1969)
- (37) Y. MASUDA, *I.B.M. Journal*, Jan 24 (1962)
- (38) N.V. ZAVARITZKII, *Soviet Physics J.E.T.P.* 12, 831 (1961)
- (39) G. BOATO, G. GALLINARO and C. RIZZUTO, *Phys. Rev.* 148, 353 (1966)
- (40) J.B. EVANS, M.P. GARFUNKEL and D.A. HAYS, *Phys. Rev. B*, 1 3629 (1970)

- (60) Y. MASUDA, Phys. Rev. 126, 1271 (1962)
- (61) Y. MASUDA and A.G. REDFIELD, Phys. Rev. 125, 159 (1962)
- (62) L.C. HEBEL and C.P. SLICHTER, Phys. Rev. 113, 1504 (1959)
- (63) M.A. BIONDI, M.P. GARFUNKEL and W.A. THOMPSON, Phys. Rev. 136, 1471 (1964)
- (64) M.A. BIONDI, M.P. GARFUNKEL and W.A. THOMPSON, Proc. LT 9, p. 387
- (65) G.L. WELLS, J.E. JACKSON and E.N. MICHEL, Phys. Rev. 1, 3636 (1970)
- (66) C.R. LEAVENS and J.P. CARBOTTE, Sol. State Com. 9, 75 (1971)
- (67) C.R. LEAVENS and J.P. CARBOTTE, Can. Journ. Phys. 49, 724 (1971)
- (68) J.D.N. CHEEKE, Colloque Franco-Allemand sur la supraconductivité, AUSSOIS, Savoie (1971)
- (69) R. TRUEL, C. ELBAUM and B.B. CHICK, Ultrasonic methods in Solid State Physics Ac. Press
- (70) C. KITTEL, Introduction to Solid State Physics 3^{ème} ed., p. 124 (John Wiley)
- (71) R. DAVID, Philips Res. Reps. 19, 524 (1964)
- (72) A.B. PIPPARD, Phil. Mag. 48, 1104 (1955)
- (73) A.B. PIPPARD, Proc. Roy. Soc. A 257, 165 (1960)
- (74) R.W. MORSE, Progress in Cryogenics (Heywood), 1, p. 219
- (75) J.M. PERZ, Journal of Physics, C 3, 438 (1970)
- (76) R. DAVID and POULIS, Proc. LT 8
- (77) J.M. PERZ, Can. Journ. Phys. 44, 1765 (1966)
- (78) V.D. FIL', O.A. SHEVCHENKO and P.A. BEZUGLYI, Sov. Physics J.E.T.P., 27, 223 (1968)
- (79) A.J. BENNETT, Phys. Rev. 140, 1902 (1965)
- (80) J.F. BALSLEY, Ph D. Thesis Indiana, Univ. LT 12 (KYOTO) (1970)

- (41) D.A. HAYS, Phys. Rev. B, 1, 3631 (1970)
- (42) M.J. LEA and E.R. DOBBS, Phys. Letters 27 A, 556 (1968)
- (43) M.J. LEA, J.D. LLEWELLYN, D.R. PECK and E.R. DOBBS, Proceed. Eleventh Intern. Conf. Low Temperature Physics (St Andrews) Vol. II, B 1, 9, p. 733
- (44) D.P. KATYAL and A.N. GERRITSEN, Phys. Rev. 178, 1037 (1969)
- (45) R.A. YOUNG, Phys. Rev. 183, 611 (1969)
- (46) R.A. YOUNG, J. RUVALDS and L.M. FALICOV, Phys. Rev. 178, 1043 (1969)
- (47) D.C. TSUI and R.W. STARK, Phys. Rev. Letters 19, 1317 (1967)
- (48) H. SUHL, B.T. MATHIAS and L.R. WALKER, Phys. Rev. Letters 3, 552 (1959)
- (49) M.P. GARFUNKEL, J.W. LUE and G.E. PIKE, Phys. Rev. Letters 25, 1649 (1970)
- (50) J.D.N. CHEEKE and E. DUCLA-SOARES, Phys. Letters 27 A, 264 (1968)
- (51) R. GEISER and B.B. GOODMAN, Phys. Letters 5, 30 (1963)
R. GEISER, Thèse Université de Grenoble (1963)
- (52) N.E. PHILLIPS, Phys. Rev. 114, 676 (1959)
- (53) N.E. PHILLIPS, Proc. Low Temp. Calorimetry Conference Helsinki (1966), p. 69
- (54) T.E. FABER and A.B. PIPPARD, Proc. Roy. Soc. A 231, 336 (1955)
- (55) H.J. BLYTHE, T.M. HOLDEN, M. DIXON and F.E. HOARE, Phil. Mag. 11, 235 (1955)
- (56) B. BONIN, Thèse Université de Grenoble (1965)
- (57) G. CHANIN, E.A. LYNTON and B. SERIN, Phys. Rev. 114, 719 (1959)
- (58) E.P. HARRIS and D.E. MAPOTHER, Phys. Rev. 165, 522 (1968)
- (59) E. DUCLA-SOARES and J.D.N. CHEEKE, Proc. LT 12 (to be published)