

THÈSE

présentée à

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

pour obtenir le grade

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Jacques RICHARD

SUJET

PROPRIÉTÉS SUPRACONDUCTRICES
ET DYNAMIQUE DES ONDES
DE DENSITÉ DE CHARGE DANS NbSe_3

Soutenue le 25 Juin 1981

devant la commission d'Examen

Président	J. FRIEDEL
	J. BARDEEN
	J. LAJZEROWICZ
Examineurs	A. LIBCHABER
	P. MONCEAU
	M. RENARD
	J. ROUXEL

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

La présence de M. le Professeur J. BARDEEN est un très grand honneur pour moi et je l'en remercie vivement.

Je suis sensible à l'intérêt que M. A. LITCHABER, Directeur de Recherches au CNRS et M. le Professeur J. LAJZEROWICZ ont porté à ce travail et je leur en sais gré d'avoir bien voulu siéger dans ce jury.

Cette thèse n'aurait pu voir le jour si le Laboratoire de Chimie Minérale de Nantes n'avait pas le premier synthétisé ce composé. Je tiens à remercier le Professeur J. ROUXEL, Directeur de ce laboratoire, et son équipe pour cette collaboration fructueuse.

Ce travail a été effectué au Centre de Recherches sur les Très Basses Températures. Je remercie le Professeur A. LACAZE qui m'a accueilli et R. TOURNIER, Directeur de ce laboratoire, pour l'intérêt soutenu qu'il a porté à ce travail.

Je remercie tout particulièrement M. P. MONCEAU qui a initié et collaboré constamment à cette recherche. Ce travail a pu être mené à bien grâce à l'équipe que nous avons formée avec le Professeur M. RENARD que je remercie spécialement pour son aide théorique. Les conseils de M. M. PAPOULAR m'ont été très utiles. Qu'ils en soient tous remerciés.

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

Je tiens particulièrement à remercier P. HAEN qui m'a laissé si facilement utiliser ses appareillages de résistivité.

Je remercie vivement D. DEVILLERS qui a donné forme à ce mémoire avec beaucoup de gentillesse et d'efficacité.

TABLE DES MATIERES

	page
INTRODUCTION	1
<u>PARTIE I</u> : PRESENTATION DE QUELQUES RESULTATS THEORIQUES ET EXPERI- MENTAUX DES CORPS UNIDIMENSIONNELS	4
<u>CHAPITRE 1</u> : Résultats théoriques sur la physique des corps 1D	5
I - Introduction	5
II - Instabilité d'un système électronique 1D sans inter- action	6
III - Transition de Peierls - Anomalie de Kohn	9
IV - Fluctuations, effets tridimensionnels	14
V - Modes collectifs électrons-phonons	16
VI - Conductivité dépendant de la fréquence	23
<u>CHAPITRE 2</u> : Propriétés de quelques composés unidimension- nels	26
I - TTF-TCNQ ; KCP	26
II - Trichalcogénures des métaux de transition	33
<u>ANNEXE n° 1</u> : Rappel des propriétés de NbSe ₃	42
I - Etude aux rayons X et par diffraction électronique ..	42
II - Mesure des propriétés de transport	47
III - Mesures magnétiques	57
<u>REFERENCES</u>	59
 <u>PARTIE II</u> : PROPRIETES SUPRACONDUCTRICES DE NbSe ₃	 63
<u>CHAPITRE 1</u> : Coexistence supraconductivité - Onde de densité de charge	64
I - Introduction	64
II - Différents processus d'interaction pour un système 1D	65
III - Etat fondamental d'une seule chaîne 1D	67
IV - Conclusions	69
<u>CHAPITRE 2</u> : Supraconductivité de NbSe ₃ sous pression ...	71
I - Introduction	71
II - Mesures magnétiques	72
III - Transitions résistives	77
IV - Anisotropie de champ critique	79

V - Discussions	87
<u>CHAPITRE 3</u> : Supraconductivité sous pression normale ...	91
I - Introduction	91
II - Mesures résistives	91
III - Echantillons compactés ou dopés	95
IV - Mesures magnétiques	98
V - Discussions	100
<u>ANNEXE n° 2</u> (Compléments du chapitre 1)	104
I - Etat fondamental d'une chaîne 1D	104
II - Chaînes 1D couplées	105
III - Couplage bidimensionnel	109
<u>REFERENCES</u>	111
<u>PARTIE III</u> : PROPRIETES NON LINEAIRES DE NbSe ₃	114
<u>CHAPITRE 1</u> : Théorie sur le dépiégeage des ODC	115
I - Théorie de Lee et Rice	115
II - Conductivité due aux excitations non linéaires de 1'ODC	120
III - Théorie de J. Bardeen	125
<u>CHAPITRE 2</u> : Etude de $\sigma(E)$ et de dV/dI (publication) ...	129
I - Introduction	130
II - Experimental techniques	132
III - Experimental results	137
IV - Phenomenological model for CDW motion	151
V - Discussion et conclusions	167
<u>CHAPITRE 3</u> : Bruit périodique	169
I - Introduction	170
II - Experimental techniques	172
III - Experimental results	175
IV - Phenomenological model	194
V - Discussion	211
VI - Conclusions	218
<u>CHAPITRE 4</u> : Effets de la pression des impuretés et des défauts sur le champ critique	221
I - Introduction	221
II - Effet de la pression	222

III - Effet des impuretés	225
IV - Effet de l'irradiation	237
V - Conclusions	249
<u>CHAPITRE 5 : Bruit non périodique</u>	251
I - Introduction	251
II - Technique expérimentale	252
III - Densité spectrale	257
IV - Amplitude du bruit large bande	258
V - Discussions	264
<u>REFERENCES</u>	268
CONCLUSIONS	272

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

Les études expérimentales et théoriques réalisées sur les corps quasi-unidimensionnels furent principalement motivées par l'espoir de découvrir un composé supraconducteur à haute température critique. En particulier, les travaux de Little en 1964 relancèrent considérablement l'étude des matériaux organiques et des polymères quasi-unidimensionnels. Ces matériaux ne furent pas tous découverts récemment. C'est en effet en 1910 que F.P. BART synthétisa pour la première fois le polymère (SN)_x. Nous pouvons actuellement séparer en trois grandes familles les composés considérés comme quasi 1D.

Les composés à empilements organiques linéaires qui, avec les sels à transfert de charges comme TTF-TCNQ et les sels d'ions radicaux comme TTF₂I₃, forment actuellement la famille des composés 1D les plus étudiés. TTF-TCNQ qui, d'après certains auteurs, montre un pic de susceptibilité considérable autour de 50 K fut longtemps considéré comme un supraconducteur manifestant des fluctuations supraconductrices à haute température. Un grand nombre de ces composés subissent une transition de Peierls et deviennent donc isolants à plus basse température. Ce n'est que récemment avec la découverte de HMTSF-TCNQ que fut obtenu dans cette famille le premier composé métallique aux basses températures. Les récentes découvertes par Jérôme et al d'un composé organique supraconducteur sous pression (TMTSF)₂PF₆ et dernièrement, par Bechgaard et al, du composé (TMTSF)₂ClO₄ supraconducteur sans pression représentent l'aboutissement actuel des études menées sur cette famille.

La deuxième famille est composée de polymères tels (SN)_x et (Cl)_x qui sont métalliques à basse température, (SN)_x étant même supraconducteur à 0,3 K sous pression normale. L'étude de (CH)_x est encore en pleine évolution et l'utilisation possible de ce composé pour l'obtention de nouvelles batteries justifie s'il le fallait l'effort de recherche entrepris.

La troisième famille plus disparate est formée de corps non organiques à chaînes linéaires, comme KCP et les trichalcogénures de métaux de transition. KCP, qui fait partie d'une famille de sels de platine, fut très étudié vers les années 1970. Avec un rapport d'anisotropie de conductivité pouvant atteindre 10^5 , c'est un des composés les plus 1D que l'on connaisse. KCP subit également une transition de Peierls vers 100 K. Compte tenu de la taille importante de ses monocristaux, cette transition fut une des premières à être étudiée par diffraction neutronique.

L'étude de la famille des trichalcogénures de métaux de transition succéda à l'étude des dichalcogénures qui sont des composés en couches largement étudiés pour leur bidimensionnalité. Les trichalcogénures de part leur structure sont considérés comme plus unidimensionnels. Dans le sous groupe des trichalcogénures alliés avec des composés VB, nous distinguons NbS_3 , TaS_3 , $TaSe_3$ et $NbSe_3$.

NbS_3 est un semiconducteur assez classique. TaS_3 existe sous 2 formes monoclinique et orthorhombique. Il subit respectivement deux ou une transitions de Peierls. Seuls, $TaSe_3$ et $NbSe_3$ sont métalliques jusqu'aux plus basses températures.

$NbSe_3$ est certainement le composé le plus "attractif" de cette famille. Synthétisé par Meerschaut et Rouxel en 1975, il fut depuis largement étudié au Centre de Recherches sur les Très Basses Températures (CRTBT) et par quelques groupes américains et japonais. De toutes ses propriétés deux sont plus particulièrement intéressantes.

Supraconducteur massif sous pression, il présente un très faible diamagnétisme corrélé avec des chutes de résistivités partielles sous pression atmosphérique.

A 145 K et 59 K, il est le siège de deux transitions de Peierls nettement mises en évidence par diffraction aux neutrons, aux rayons X ou par diffraction électronique.

Soumis à des champs électriques modérés (de 10 mV/cm à 1 V/cm), il présente une non linéarité dans sa conductivité électronique. Ses propriétés non linéaires sont particulièrement spectaculaires et sont actuellement interprétées en terme de dépiégeage des ondes de densité de charge apparaissant à 145 K et 59 K. NbSe₃ serait alors le premier composé dans lequel aurait été mis en évidence le mode de Fröhlich sans toutefois obtenir la supraconductivité de Fröhlich.

Ce sont l'étude des propriétés supraconductrices et des propriétés non linéaires de NbSe₃ qui font l'objet du travail que nous décrivons dans cette thèse.

Cette étude comporte trois parties.

Dans la première, nous faisons un rappel de quelques résultats théoriques nécessaires à la compréhension de la physique des composés 1D (chap. 1). Ceci est ensuite illustré par les principales propriétés des corps 1D les plus connus comme KCP et TTF-TCNQ, suivi par la présentation de la famille des trichalcogénures de métaux de transition (chap. 2). L'étude des nombreuses propriétés de NbSe₃ autres que la supraconductivité et les propriétés non linéaires est reportée dans l'annexe.

Dans la 2ème partie, nous traitons des propriétés supraconductrices de NbSe₃, un chapitre sera consacré au problème théorique de la coexistence de la supraconductivité avec les ODC. Les deux autres chapitres traiteront de la supraconductivité sous pression et sans pression.

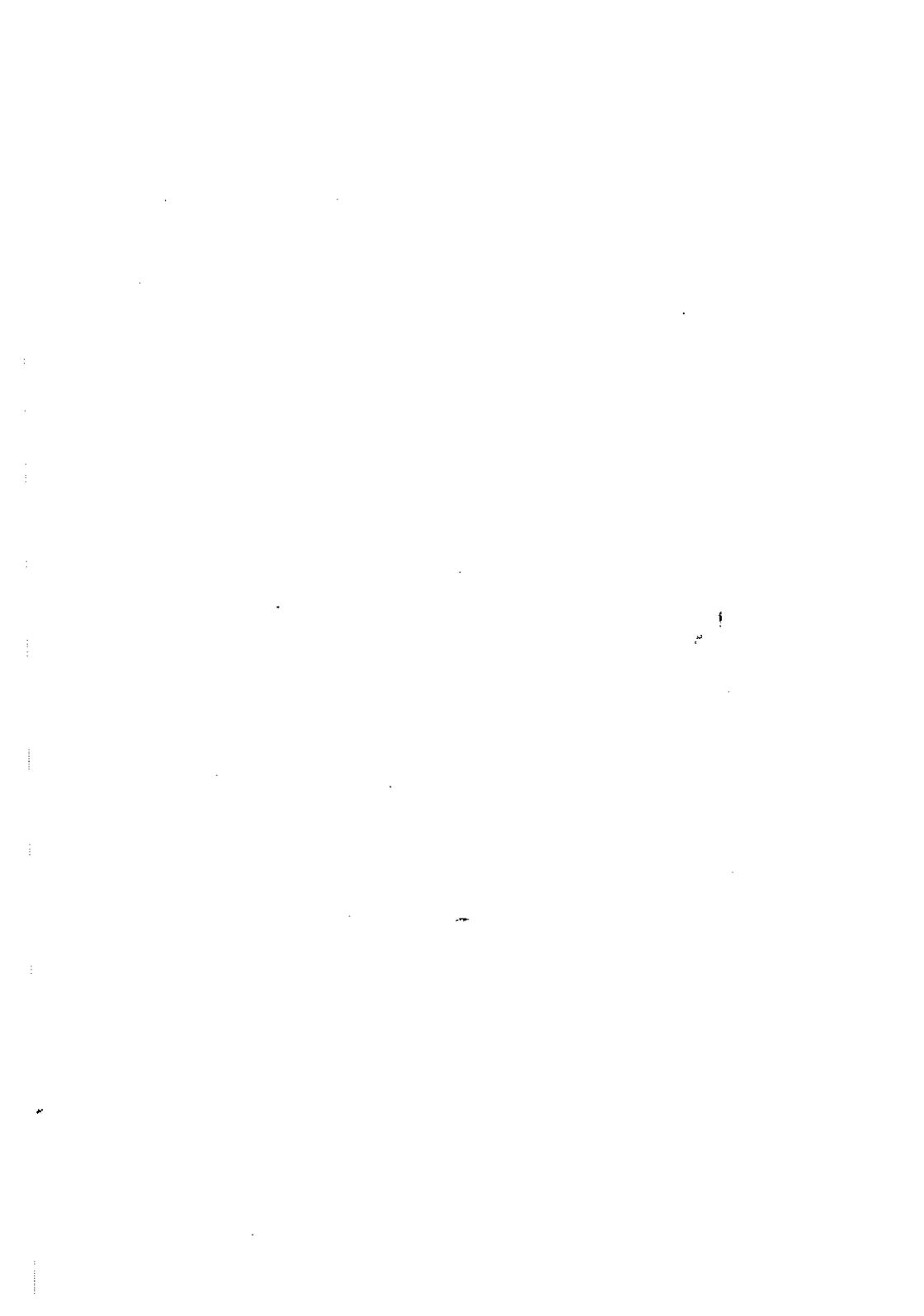
La 3ème partie traitera du problème de la dynamique des ODC dans NbSe₃. Un chapitre rappellera les théories existantes sur le dépiégeage des ODC. Deux chapitres traiteront à proprement parler des effets non linéaires dans NbSe₃. Le 4ème chapitre sera consacré à l'effet des impuretés des défauts et de la pression sur le champ critique et nous terminerons par l'étude de la densité spectrale du bruit non périodique.





I PARTIE

PRÉSENTATION DE QUELQUES RÉSULTATS THÉORIQUES ET EXPÉRIMENTAUX
DES CORPS UNIDIMENSIONNELS



CHAPITRE I

CHAPITRE I

RESULTATS THEORIQUES SUR LA PHYSIQUE DES CORPS 1D

I - INTRODUCTION

L'originalité des systèmes unidimensionnels (1D) est l'existence d'états fondamentaux et de transitions de phase qui leur sont propres. Pour les expliquer, il faut introduire quelques concepts théoriques spécifiques de la physique des corps unidimensionnels ; c'est ce que nous nous proposons de faire dans ce chapitre en suivant en cela les très nombreux articles de revues parus sur le sujet (1 à 10).

Nous utiliserons pour un gaz d'électrons libres 1D une approche de champ moyen et définirons ainsi :

- La transition de Peierls à $T_P^{M.F.}$
- L'anomalie de Kohn

Pour un système purement 1D il n'y a de transition de phase qu'à $T = 0$ K. L'introduction des fluctuations et des effets tridimensionnels permettra de définir une véritable transition 3D). Nous considérerons également les modes collectifs (mode de Fröhlich), les excitations de l'onde de densité de charge (ODC) et la dépendance de ces excitations des mécanismes de piégeage. Nous terminerons par l'étude de la conductivité dépendant de la fréquence.

D'autres points importants seront abordés ultérieurement :

- Nous traiterons du problème de la coexistence de l'ODC et de la supraconductivité dans la 2ème partie.

- Les excitations non linéaires de l'ODC vues dans le modèle de la création de soliton-antisoliton seront introduites dans la 3ème partie avec les théories expliquant le dépiégeage de l'ODC.

Pour traiter du problème de l'état fondamental d'un système électronique 1D en interaction, on suppose généralement que le système est soumis à deux interactions :

- l'interaction électron-électron
- l'interaction électron-phonon

Une première approche consiste à calculer l'état fondamental en prenant comme hamiltonien perturbateur l'hamiltonien électron-électron, l'interaction électron-phonon est alors implicitement incluse dedans (modèle Tomonaga (11) et autres (12-13). Cette approche permet de bien définir les différents états de base possible (supraconductivité, ODC, onde de densité de spin) et nous l'utiliserons dans la 2ème partie pour traiter de la coexistence ODC-supraconductivité.

Une deuxième approche, plus simple, néglige l'interaction électron-électron pour ne considérer que l'interaction électron-phonon. Dans le cas simple où l'interaction électron-phonon est indépendante des vecteurs d'ondes k ($g(k) = g$) et où l'on néglige les processus Umklapp, les états de bases sont déterminés par l'hamiltonien de Fröhlich (14). Le problème est traité dans le cadre d'une approximation de champ moyen self-consistante, où les électrons forment un système presque libre en interaction avec les phonons acoustiques. C'est cette méthode que nous allons rappeler pour définir la transition de Peierls et l'anomalie de Kohn.

Avant de traiter le cas d'un système électronique 1D en interaction, il faut considérer celui d'un système sans interaction car, sous certaines conditions, il est totalement instable et cette instabilité a des conséquences cruciales lors de la détermination de la transition de Peierls.

II - INSTABILITE D'UN SYSTEME ELECTRONIQUE 1D SANS INTERACTION

sous l'action d'un potentiel extérieur

A un système d'électrons libres 1D sans interaction applications

un potentiel scalaire $V(\vec{r})$; sa densité électronique est alors modifiée et sa variation $\delta\rho(\vec{r})$ est donnée par la fonction de réponse χ^0 (également nommée susceptibilité électronique statique). Les composantes de Fourier sont reliées par l'équation

$$\delta\rho(q) = \chi_q^0 V(q)$$

et

$$\chi_q^0 = \sum_k \frac{f_{k+q}^0 - f_k^0}{\epsilon_k - \epsilon_{k+q}}$$

ϵ_k : énergie de l'état k

f_k^0 : fonction de distribution de Fermi

On démontre que, pour $T = 0$ (1)

$$\chi_q^0 \sim \text{Log} \left| \frac{2k_F + q}{2k_F - q} \right|$$

k_F : vecteur d'onde de Fermi

Il y a donc divergence à $T = 0$ pour $Q_0 = 2k_F$.

Pour $T \neq 0$, il existe un domaine d'énergie sur lequel ϵ_k est approximée par $\epsilon_k = \epsilon_F + \hbar (|k| - k_F) v_F$ (pour $-\epsilon_B < \epsilon < \epsilon_D$), alors $\chi(q)$ s'écrit

$$\chi(2k_F, T) = \frac{N(\epsilon_F)}{2} \text{Log} \frac{\epsilon_B}{k_B T}$$

$N(\epsilon_F)$: densité d'état au niveau de Fermi

Nous avons alors une divergence logarithmique avec la température. Ainsi, même pour une très faible perturbation de vecteur $2k_F$, $\delta\rho$ peut devenir très grand entraînant une forte instabilité. Par contre, le calcul de χ_q^0 dans le cas d'un système 2D ou 3D conduit à la suppression de la divergence comme on peut le constater sur la figure 1.

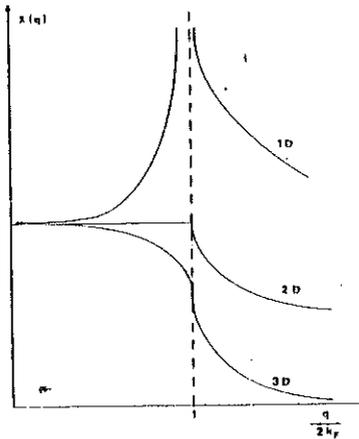


Figure 1 : Susceptibilité électronique statique χ_q^0 1D, 2D et 3D d'après (1).

L'origine de cette divergence provient de la sommation dans χ_q^0 sur des états k tel que le dénominateur s'annule. Pour $q = 2k_F$ cette divergence sera d'autant plus prononcée qu'il y aura un grand nombre d'états occupés proches de la surface de Fermi qui seront reliés à des états vides. Dans le cas 1D les surfaces d'énergies étant des plans, la divergence dans χ_q^0 est assurée pour tous les points du plan (cf. figure 2a). C'est ce qu'on appelle le "nesting" parfait des surfaces de Fermi. Par contre, dans les cas 2D ou 3D, le nesting n'est que partiel (cf. figure 2b) et la divergence est supprimée. Le cas de l'instabilité de Kohn suivant la dimensionalité est étudié en détail par Friedel (9).

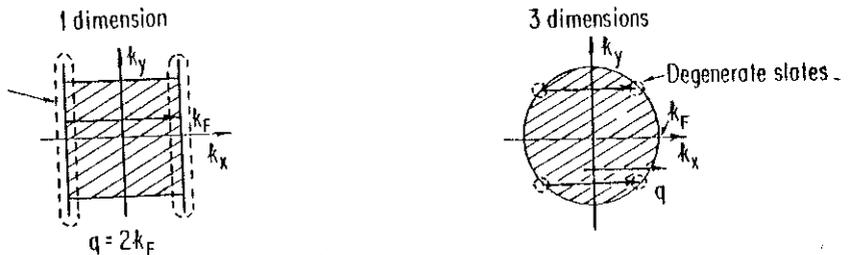


Figure 2
Surface de Fermi d'un gaz d'électrons libres.
2a) 1D $q = 2k_F$ couple un ensemble de plans.
2b) 3D $q = 2k_F$ couple seulement 2 états.
d'après (4)

III - TRANSITION DE PEIERLS-ANOMALIE DE KOHN

Prenons maintenant un système d'électrons 1D en interaction et considérons le couplé au réseau par une interaction électron-phonon. Cette interaction est sommée sur tous les vecteurs q . Elle inclut donc les termes $\pm 2k_F$ entraînant un mécanisme d'instabilité pour le système. Les conséquences sont doubles.

Dans le spectre des énergies électroniques, il y a ouverture de gaps à $k = \pm k_F$ avec une transition métal-semiconducteur, la transition de Peierls à $T = T_p^{M.F.}$ entraînant une distorsion statique du réseau.

Dans le spectre des phonons, il y a un "softening" pour le mode $Q_0 = 2k_F$. C'est l'effet dynamique dénommé anomalie de Kohn. Ce "softening" est total, c'est-à-dire $\omega_{2k_F} = 0$, pour $T = T_p^{M.F.}$.

A - Nouveau spectre d'énergie électronique

Considérons le cas simple d'une chaîne linéaire avec n atomes par unité de longueur. Soit u le déplacement d'un ion depuis sa position d'équilibre (dans la phase non distordue) et H_{int} l'hamiltonien d'interaction.

$$\left\{ \begin{array}{l} u = A \sin Q_0 x \qquad Q_0 = 2k_F \\ H_{int} \equiv 2C \frac{\partial u}{\partial x} = 2G \cos Q_0 x \text{ avec } G = CAQ_0 \\ \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad C = \text{constante d'interaction} \end{array} \right.$$

Cette dernière équation n'est valable que si le réseau est remplacé par un continuum. L'étude de l'instabilité d'un système électronique 1D nous a montré l'importance du vecteur $2k_F$. Ceci amène à approximer l'hamiltonien d'interaction par H_{int} . Nous devons résoudre maintenant :

$$H = \frac{p^2}{2m} + 2G \cos Q_0 x \quad \text{où} \quad \epsilon_k = \frac{p^2}{2m} : \text{Energie d'un état non perturbé}$$

Les solutions exactes sont difficilement calculables (Fonctions de Mathieu) mais elles peuvent être approximées de manière satisfaisante.

Seuls comptant les vecteurs $Q_0 = \pm 2k_F$, la perturbation H_{int} est décomposée en 2 parties, l'une prenant en compte k et $k-Q_0$, l'autre k et $k+Q_0$. Pour $k = \frac{Q_0}{2}$ les états sont dégénérés $\epsilon_k = \epsilon_{k-Q_0}$, la perturbation mélange les états k avec $k-Q_0$ (ou k avec $k+Q_0$) et lève la dégénérescence en ouvrant un gap à $+k_F$ (ou $-k_F$). Près du gap, les nouveaux états d'énergie sont donnés par un calcul de perturbation.

$$E(k)_{\pm} = \frac{1}{2}(\epsilon_k + \epsilon_{k-Q_0}) \pm \frac{1}{2} \left[(\epsilon_k - \epsilon_{k-Q_0})^2 + 4G^2 \right]^{1/2}$$

G représente donc la valeur du gap. Comme il est proportionnel à C , nous voyons que le gap est proportionnel à l'amplitude de la distorsion.

Deux termes restent à calculer :

- la modulation de densité de charge électronique $\delta\rho$
- la valeur du gap

$\delta\rho$ est obtenue à l'aide de la fonction χ_q^0 qui est elle-même déterminée par la connaissance des nouveaux états d'énergie.

Le calcul du gap se fait de façon self-consistante. Une valeur étant fixée à G , l'on en déduit $\delta\rho$, à $\delta\rho$ correspond une force s'exerçant sur les ions $F_{el-ions}$, la self-consistance du problème est obtenue en imposant aux ions de se déplacer en suivant la 2ème loi de Newton, c'est-à-dire :

$$M\ddot{u} = -M\omega_0^2 u + F_{el-ions}$$

M : masse d'un ion

ω_0 : fréquence du phonon non perturbé de vecteur d'onde $2k_F$

Pour $T = 0$ K, Fröhlich (14) en déduit un gap Δ_0 . Dès à l'ouverture de ce gap, nous avons à $T = 0$ K une transition métal-isolant.

Pour $T \neq 0$, des états au-dessus du gap sont excités, ce qui entraîne une diminution de $\delta\rho_e$ qui, par self-consistance, entraîne une diminution de la modulation du réseau, donc du gap, qui s'annule pour $T = T_p^{M.F.}$, la

température de transition de Peierls dans l'approximation de champ moyen.
C'est une transition du 2ème ordre.

A cette température, le réseau subit une distorsion statique. La signification physique de $T_P^{M.F.}$ est plus claire dans l'étude de l'anomalie de Kohn.

B - Anomalie de Kohn

En l'absence d'interaction les ions ont un mouvement déterminé par l'équation :

$$M\ddot{u} + M\omega_0^2 u = 0$$

En présence d'une interaction, nous avons vu que la nouvelle équation est :

$$M\ddot{u} + M\omega_0^2 u - F_{el-ions} = 0$$

Elle peut se mettre sous la forme :

$$M\ddot{u} + M\omega^2 u = 0$$

Le calcul correct est effectué non pas sur u_{2k_F} mais sur les modes normaux $Q(q)$, la valeur $\omega(q)$ déduite en incluant la réponse des électrons qui, aux fréquences de phonons est quasistatique :

$$\omega^2(q) = \omega_0^2 \left(1 - \frac{g^2 \chi(q)}{M\omega_0^2} \right)$$

g : constante d'interaction électron-phonon.

$\omega(q)$ est une mesure de la force de rappel du réseau, elle doit donc toujours être positive, ceci pour tout q , pour assurer la stabilité du réseau. Le terme $\chi(q)$ qui provient de la réponse électronique a donc tendance à affaiblir la force de rappel, les électrons se déplaçant de façon à écranter le mouvement ionique. En fonction de la diminution de la tempéra-

ture il y a un affaiblissement de ω_{2k_F} . C'est le "softening" du mode Q_0 ou anomalie de Kohn (cf. fig. 3), ce dernier n'étant total ($\omega_{2k_F} = 0$) que pour $T = T_P^{MF}$. En effet, $\omega_{2k_F}^2$ s'écrit (2)

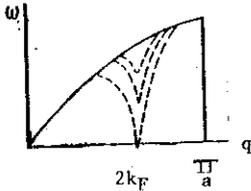


Figure 3 : Softening du mode $2k_F$ en fonction de la température d'après (4).

$$\omega_{2k_F}^2 \propto \omega_0^2 \ln \frac{T}{T_P^{MF}}$$

Pour $T < T_P^{MF}$ les termes anharmoniques redonnent une élasticité positive. Le calcul exact dans le cas d'un système électronique 1D (en utilisant la méthode des liaisons fortes) toujours dans le cadre de l'approximation de champ moyen conduit à une équation du gap similaire à celle donnant le gap dans la théorie BCS.

$$\Delta(T = 0 \text{ K}) = 4\epsilon_F e^{-\frac{1}{\lambda}} = \frac{g^2 N(\epsilon_F)}{N\omega_0}$$

$$\text{et } k_B T_P^{MF} = 0,57 \Delta_0$$

$\Delta(T)$ a donc la même variation en température que le gap BCS.

Pour $T \leq T_P^{MF}$ il y a une distorsion périodique statique du réseau (DPR) accompagnée par une onde de densité de charge électronique (ODC). Cette distorsion stabilise un état d'énergie minimum.

La stabilité résulte de la compétition entre l'augmentation de l'énergie élastique due à la distorsion et la diminution de l'énergie électronique due à l'ouverture du gap. Le critère de stabilité peut s'écrire :

$$\frac{4g^2}{N\omega_0} > \frac{1}{\chi_q}$$

Ainsi, l'apparition d'une DPR accompagnée par une ODC, est favorisée si

- Le couplage électron-phonon est élevé (g grand).
- Le "nesting" des surfaces de Fermi est important. C'est par ce terme qu'apparaît bien l'effet de la dimensionnalité sur l'existence d'une ODC.

Dans le traitement ci-dessus, les interactions Coulombienne et d'échange ont été complètement négligées. Chan et Heine (15), en prenant en compte ces interactions, arrivent à un nouveau critère de stabilité :

$$\frac{4g^2}{\hbar\omega_0} - (2U_q - V_q) > \frac{1}{X_q}$$

U_q : interaction coulombienne moyenne au vecteur q

V_q : interaction d'échange écrantée au vecteur q

Une des conséquences de cette relation est de montrer que l'interaction coulombienne a tendance à s'opposer à la formation d'une ODC, ce qui est expérimentalement bien le cas dans les sels à transfert de charge.

C - Conclusions

Une approche de champ moyen nous permet de définir la température de transition de Peierls T_P^{MF} .

$T \geq T_P^{MF}$ "Softening" du mode $Q_0 = 2k_F$: Effet dynamique : anomalie de Kohn
 $\omega_{2k_F} = 0$ pour $T = T_P^{MF}$

$T < T_P^{MF}$ Distorsion périodique du réseau : Effet statique
 Ouverture de gaps à $k = \pm k_F$

Dans cette description, l'ouverture du gap est la conséquence de la distorsion périodique du réseau. Les électrons pour écranter le potentiel dû aux ions créent une onde de densité de charge. Comme le montre Friedel (9) l'ODC, conséquence non obligatoire de la distorsion de réseau, a tendance à s'opposer au "softening" du mode de phonon $Q_0 = 2k_F$.

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

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

IV - FLUCTUATIONS, EFFETS TRIDIMENSIONNELS

L'établissement d'un ordre à longue portée dans les conducteurs quasi 1D résulte généralement d'un couplage transverse entre les différentes chaînes. Plusieurs types de couplage sont possibles :

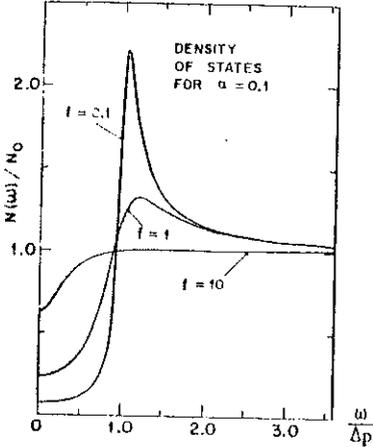
- Couplage par effet tunnel (ou tight binding lateral)
- Couplage dû à l'interaction coulombienne interchaînes
- Couplage dû aux contraintes

Les effets de ces couplages et des fluctuations furent calculés par de nombreux auteurs (16 à 19).

Nous pouvons en tirer deux points importants :

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

Rice et Strässler (16) introduisent un faible couplage interchaines. Ils en déduisent un pseudo-gap dont l'évolution est déterminée par les deux paramètres α et f (voir figure 4).



$$\alpha \propto \frac{1}{\xi}$$

où ξ est la longueur de cohérence à l'intérieur d'une chaîne.

$$f \propto C_{\perp}$$

constante de couplage interchaines fixant le degré de dimensionnalité.

Δ_p est une énergie fonction de C_{\perp} et g la constante de couplage électron-phonon.

Figure 4 : Evolution du pseudo-gap suivant Rice et al (16).

Pour ξ fixé, nous voyons sur la figure 4 que le pseudo-gap est de plus en plus développé quand f diminue, c'est-à-dire quand le couplage interchaines s'affaiblit. En effet, pour un fort couplage, l'effet des fluctuations sera faible.

Pour C_{\perp} donné, si nous diminuons ξ (ou augmentons T), le pseudo-gap sera de moins en moins net.

La température de transition obtenue dans ce modèle est T_p où $T_p \approx 0,28 \left(\frac{C_{\perp}}{\lambda}\right)^{1/4} T_p^{MF}$ valable pour $\frac{C_{\perp}}{\lambda}$ petit. λ : constante de couplage.

Dans cette limite, $T_p < T_p^{MF}$.

Lee et al (17) calculent une température de transition T_{3D} de l'ordre $T_p^{MF}/4$. Nous pouvons donc représenter la variation du gap avec la température suivant le diagramme de la figure 5.

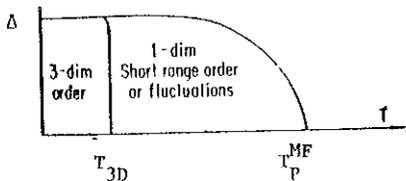


Figure 5
Evolution du gap d'après (4).

Ainsi, pour $T > T_P^{MF}$, il n'existe pas d'ODC. Puis, lorsque nous refroidissons en dessous de T_P^{MF} , des ODC apparaissent temporairement dans des régions isolées, de longueur ξ . Le refroidissement entraîne corrélativement augmentation de l'amplitude des distorsions, augmentation de l'amplitude de l'ODC et également augmentation de la longueur de corrélation ξ . Pour $T = T_{3D}$ les faibles interactions interchaines permettent un couplage en phase des ODC sur différentes chaînes conduisant à une véritable transition de phase 3D.

V - MODES COLLECTIFS ELECTRONS-PHONONS

A - Supraconductivité de Fröhlich

Fröhlich en 1954 (14) donnait une explication possible de la supraconductivité pour un gaz d'électrons libres 1D interagissant avec les déplacements du réseau. Le calcul de Fröhlich est un calcul de champ moyen identique à celui effectué pour la détermination de T_P^{MF} . Mais, il se place dans le cas où les électrons sont déplacés dans l'espace des k , c'est-à-dire qu'ils ont une vitesse V_g . Fröhlich détermine alors l'état de base de système global (électrons + déplacements du réseau). De son calcul original, nous pouvons tirer à $T = 0$ K.

- ψ = état propre du système

$$P = N(m + m_1)V_g \quad ; \text{moment total} \quad (a)$$

$$E_o = N \left[\frac{1}{3} \epsilon_F - \Delta_o + \frac{1}{2}(m+m_1)V_g^2 \right] \quad ; \text{énergie totale} \quad (b)$$

$$J = NeV_g \quad ; \text{Courant total}$$

avec $\left\{ \begin{array}{l} N : \text{nombre total d'électrons} \\ m : \text{masse de l'électron} \\ m_1 : \text{"masse de Fröhlich" telle que} \end{array} \right. \quad \frac{m_1}{m} = 1 + \frac{4|\Delta|^2}{\lambda\omega_o^2}$

m_1 est une masse effective qui prend en compte la réponse lente des phonons comparée à celle des électrons. J est en fait le courant porté par les N électrons se déplaçant en bloc à la même vitesse V_g que les déplacements du réseau. Les mouvements de déplacement du réseau conduisent les ions à osciller autour de leur position moyenne et ils ne portent pas de courant. Nous avons ainsi un mouvement collectif portant le courant J; la supraconductivité ne sera possible que si les processus dissipatifs sont négligeables.

Pour cela, il faut évidemment V_g petit.

Même si $V_g = 0$, il peut exister des états excités de tout le système, avec un électron déplacé à travers le gap. En considérant la conservation du moment total, l'énergie de ces états sera très faible par rapport à l'énergie de l'état fondamental. En effet, pour déplacer un électron à travers le gap il faut fournir au minimum Δ_0 , le gain maximum pour le moment étant $2\hbar k_F$. Un état de type ψ ayant le même moment aura alors une vitesse V et une énergie E compte tenu de (a) et (b).

$$V = \frac{2\hbar k_F}{N(m + m_1)}$$
$$E = \frac{N}{2}(m + m_1)V^2 = \frac{2\hbar k_F^2}{(m+m_1)N}$$

E_0 est pris pour origine des énergies.

Du fait des valeurs élevées de m_1 et surtout de N , E est certainement inférieure à Δ_0 , ainsi donc le gap empêche bien la diffusion des électrons par les impuretés ou par les vibrations du réseau, ceci à $T = 0$ K. Il faut remarquer que, dans ce cas, l'énergie est une fonction quadratique de k . Il peut donc y avoir une dissipation si l'ODC interagit avec les phonons, contrairement à ce qui se passe dans l'hélium superfluide où, d'après le critère de Landau, il n'y a pas de dissipation avant une certaine vitesse critique. Mais, d'après Chester (50), le critère de Landau ne s'applique pas aux corps macroscopique en mouvement. Ces réserves faites la supraconductivité paraît possible. Kuper (20) considère le cas où $T \neq 0$ mais à $V_g = 0$.

Allender, Bray et Bardeen (21) étendirent ce calcul dans le cadre d'une approximation des liaisons fortes. L'évolution du gap dans ce modèle est visible sur la figure 6.

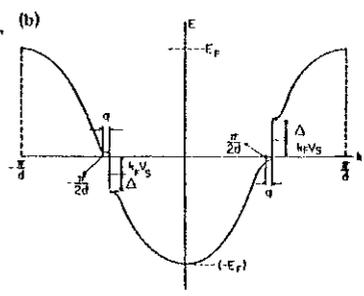
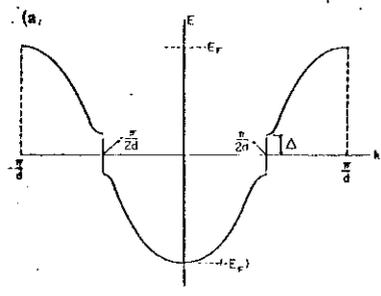


Figure 6a : Gap de Peierls pour $V_S = 0$.

Figure 6b : Gap de Peierls pour $V_S \neq 0$

d'après (21).

Si les électrons sont déplacés d'un petit vecteur q , alors la distribution de Fermi s'étend de $-k_F+q$ à $+k_F+q$. Il existe des états porteurs de courant si les gaps d'énergie sont déplacés avec les électrons en suivant la distribution de Fermi (contrairement à un semi-conducteur où le gap est attaché au réseau). Ceci implique que le gap Δ (pris comme paramètre d'ordre dans une théorie de Ginzburg-Landau) varie à la fois dans l'espace et dans le temps

$$\Delta = |\Delta| e^{2ik_F(x - v_S t)}$$

Pour $\hbar k_F v_S < \Delta$, seuls les états en dessous du gap sont occupés, nous avons un courant $Ne v_S$. Mais, lorsque la température augmente, des électrons sont diffusés dans des états d'énergie supérieure, diminuant ainsi le courant jusqu'à l'annuler à T_C .

Cette théorie repose sur plusieurs approximations.

- Les ions sont considérés comme un jellium, entraînant ainsi que la phase de l'ODC n'ait pas de valeur privilégiée (on parle alors d'invariance translationnelle de la phase). ODC et DPR peuvent alors se déplacer librement ensembles à l'intérieur du réseau. Si nous n'avons plus un modèle de jellium, l'invariance translationnelle est maintenue si l'ODC est de période incommensurable avec celle du réseau. Dans le cas de piégeage dû, soit à des impuretés, soit à la commensurabilité, l'invariance translation-

nelle est alors brisée. La supraconductivité de Fröhlich n'est plus possible. L'importance du piégeage va être abordée dans le paragraphe suivant.

- Les processus Umklapp et les interactions électron-électron sont négligées.

Les conditions d'obtention de la supraconductivité de Fröhlich sont très restrictives, ce qui explique sans doute qu'elle n'a encore jamais été observée.

B - Excitations de l'onde de densité de charge

Nous avons montré que, pour $T < T_p$, la distorsion périodique du réseau entraîne l'existence de nouveaux états électroniques. Son effet sur le spectre des phonons est très similaire. La dégénérescence des modes $\pm 2k_F$ est levée et l'on obtient un nouveau spectre des excitations. Nous verrons également l'importance du piégeage sur ce spectre.

Le mode de Fröhlich correspond à un mode uniforme ($q = 0$). Nous allons maintenant considérer les modes non uniformes ($q \neq 0$). Les nouvelles excitations du système couplé DPR-ODC sont :

- Les phasons (mode normal δQ^- auquel correspond $\omega_-(q)$ qui correspondent à une modulation périodique de la phase de la distorsion.

- Les amplitudons (mode normal δQ^+ auquel correspond $\omega_+(q)$ qui sont, eux, une modulation de l'amplitude de la distorsion.

Les résultats qui suivent proviennent de calculs effectués par de nombreux auteurs (22-23).

Ils sont valables dans l'approximation de petits q et pour une ODC incommensurable.

Ecrivons le déplacement du réseau

$$u^{\circ}(x) = \frac{1}{\sqrt{N}} |Q(2k_p)| \cos(2k_p x + \phi)$$

où Q : coordonnée normale

ϕ : phase de l'ODC.

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

$$\phi(x,t) = \phi + \phi_q^{\circ} \sin(qx - \omega t)$$

Nous nous plaçons dans le cas où $\phi_q^{\circ} \ll 1$, nous pouvons alors faire une approximation linéaire.

Les amplitudons proviennent du remplacement de $|Q(2k_p)|$ par

$$|Q(2k_p)| (1 + u_q^{\circ} \cos(qx - \omega t))$$

Ces deux excitations peuvent être en fait considérées comme la superposition cohérente de modes de phonons de vecteurs $q \pm 2k_p$. Les nouveaux modes normaux sont alors δQ^- et δQ^+ et les nouvelles relations de dispersion des excitations.

$$\omega_-^2(q) = v_F^2 \left(\frac{m}{m_1}\right) q^2 = S^2 q^2 \text{ pour le mode } \delta Q^-$$

$$\omega_+^2(q) = \lambda \omega_0^2 + \frac{4}{3} \frac{m}{m_1} v_F^2 q^2 \text{ pour le mode } \delta Q^+$$

A basse température, les amplitudons sont négligeables et c'est surtout les phasons qui sont excités. Au-dessus de T_p , δQ^+ et δQ^- sont dégénérés. Par contre, en dessous de T_p , ils sont distincts (cf. figure 7).

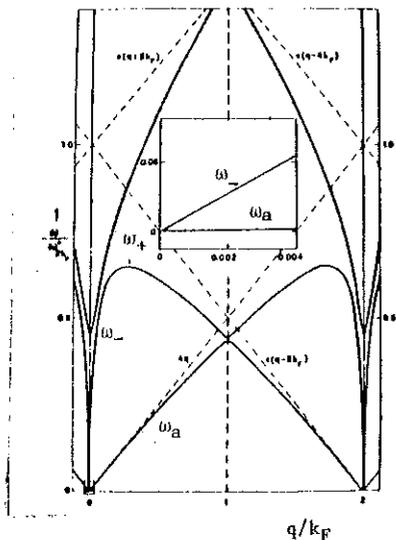


Figure 7a : Nouveau spectre des excitations pour $T < T_p^{MF}$ d'après (24).

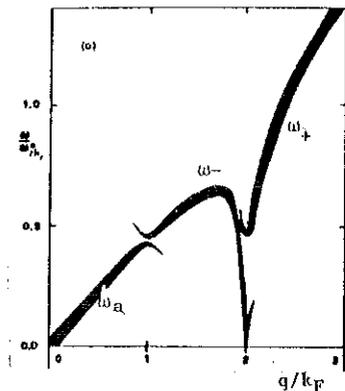


Figure 7b : Loi de dispersion "effective" d'après (24).

G. Giuliani et al (24) ont étendu le calcul du spectre de phonons longitudinaux pour toutes les valeurs de q , ceci dans le cas d'une ODC incommensurable, à $T = 0$ K et en utilisant une approche de champ moyen. Ce calcul conduit au spectre de la figure 7a, qui permet de bien distinguer entre mode acoustique ω_A , mode de phasons ω_- et mode d'amplitudes ω_+ . (Le spectre non perturbé est supposé linéaire avec $\omega = S_0 q$). Pour approcher de plus près la réalité, il faut tenir compte du facteur de structure de diffusion des neutrons $S(q+2nk_F, \omega)$ qui permet de calculer la loi de dispersion "effective".

C - Effets du piégeage

Le piégeage, en imposant à la phase des positions énergétiquement favorables, modifie les modes normaux de vibrations et leurs relations de dispersion. On ne s'intéresse habituellement qu'aux modes de phasons. Nous distinguerons deux types de piégeage, celui par impuretés et celui par commensurabilité.

a) Piégeage par impuretés

Si nous prenons le cas d'impuretés diluées, du fait de l'importance du potentiel de piégeage, l'ODC pour minimiser son énergie ajustera sa phase à chaque site d'impuretés.

Le mode collectif est bloqué par les impuretés. Il en résulte un gap dans le spectre de fréquences. Nous avons alors, toujours dans la limite des petits q ,

$$\omega_-^2 = \left(\frac{1}{2} c_i\right)^{1/2} \omega_{imp}^2 + S^2 q^2 \quad \text{cf. (25)}$$

c_i : concentration d'impuretés

ω_{imp} : potentiel de piégeage

Piégeage par commensurabilité

Si la périodicité du réseau et celle de l'ODC sont dans un rapport $\frac{p}{m}$ (p et m entiers), alors $Q = \frac{2\pi p}{a m}$. Nous aurons alors une nouvelle super-structure qui conduira à la réduction de la 1ère zone de Brillouin d'un facteur $\frac{1}{m}$ si par exemple le remplissage de bande est de $\frac{1}{m}$, de sorte que chaque branche de phonons est décomposée en m branches. L'énergie de l'ODC est augmentée d'un terme de commensurabilité $E_{C_m} \sim \Delta^m \cos m\phi$ (Δ : gap) et dans l'approximation linéaire des petits q le spectre des phonons possède à nouveau un gap

$$\omega_-^2 = \lambda m^2 \omega_0^2 \left(\frac{\Delta}{E_F}\right)^{m-2} + S^2 q^2 \quad \text{cf. (23)}$$

Comme $\frac{\Delta}{E_F} < 1$, pour de grandes valeurs de m , nous voyons que la distinction entre commensurable et incommensurable devient illusoire. Par contre, pour $m = 2$ qui correspond au cas d'une bande à demi-remplie, nous avons existence d'un gap très important, et l'énergie qu'il faut fournir pour dépiéger l'onde est très élevée. Dans le cas où l'onde est presque commensurable avec le réseau, il peut arriver qu'en diminuant la température le système

électrons-réseau ait énergétiquement intérêt à subir une transition vers un état commensurable. Ceci provient de la compétition entre l'énergie électronique qui a tendance à favoriser le vecteur d'onde qui donnera le meilleur "nesting" et l'énergie de commensurabilité. Ceci a été décrit par Mc. Millan ⁽²⁶⁾ et fort bien vu dans certains composés en couches. Piégé ou non le mode de Fröhlich peut donc donner une contribution importante à la conductivité et c'est ce que nous allons montrer maintenant.

VI - CONDUCTIVITE DEPENDANT DE LA FREQUENCE

Nous allons donner l'expression de la conductivité $\sigma(\omega)$ pour une ODC piégée par un mécanisme quelconque et voir plus particulièrement quelques cas particuliers importants (7).

En l'absence de champ extérieur, soit X_0 la position de l'ODC par rapport au réseau. Appliquons maintenant un champ uniforme ($q = 0$) $E = E_0 e^{-i\omega t}$ le long de la direction des chaînes. L'onde va alors osciller autour de sa position moyenne comme un oscillateur harmonique amorti et son équation sera :

$$M\ddot{X} + \gamma\dot{X} + kX = e^*E \quad (c)$$

- où M : masse totale de l'ODC
 e^* : charge totale de l'ODC
 γ : constante de la force de viscosité
 k : constante de la force de rappel

Si N_g est le nombre d'électrons condensés et n_s la densité, nous avons

$$M = N_g m_1 \quad m_1 : \text{masse de Fröhlich}$$

$$e^* = N_g e$$

La fréquence de pinning ω_T est alors définie par :

$$\omega_T^2 = \frac{k}{m_1 n_s} \quad \text{avec } \Gamma = \frac{\gamma}{m_1 n_s}$$

D'où l'équation (C) devient :

$$\chi + \Gamma \chi + \omega_T^2 \chi = \frac{eE}{m \mathbf{x}}$$

La conductivité qui en est déduite pour $q = 0$ est :

$$\sigma(\omega) = \frac{n_s e^2}{4\omega m_1} \left(\frac{\omega^2}{-i\omega\Gamma + (\omega_T^2 - \omega^2)} \right) \quad (d)$$

Etudions quelques cas particuliers.

$\omega_T \neq 0$

Nous sommes dans le cas d'un mode piégé, l'onde oscillant de part et d'autre de sa position d'équilibre. C'est un mode optiquement actif.

$\omega_T = 0$
$$\sigma(0) = \frac{n_s e^2}{m_1 \Gamma}$$

Nous avons une conductivité qui est encore finie car il existe un terme d'atténuation Γ qui interdit la supraconductivité de Fröhlich.

$\omega_T = 0 \quad \Gamma = 0$
$$\sigma(\omega) = - \frac{n_s e^2}{im_1 \omega}$$

Cette équation, identique à l'équation de London pour la conductivité d'un supraconducteur classique, entraîne bien à $\omega = 0$ une conductivité infinie, c'est le mode de Fröhlich.

L'équation (d) ne tient compte que des modes collectifs. Lee, Rice et Anderson (23) ont calculé $\sigma(\omega)$ en faisant intervenir la contribution à une particule et la contribution des modes collectifs. Heeger et Garito (27) rajoutent dans l'expression de $\sigma(\omega)$ de Lee et al un terme d'atténuation Γ identique au terme Γ de l'équation (d). Ils obtiennent alors :

$$\sigma(\omega) = \frac{\omega}{4\pi i} \left[\frac{2}{3} \frac{\omega_p^2}{\omega_g^2} + \frac{\Omega_p^2}{\omega_T^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma} \right]$$

où $\omega_p^2 = \frac{4\pi N e^2}{m^*}$ fréquence de plasma à une particule où m^* est la masse de la bande.

$\hbar\omega_g$ = gap à une particule

$\Omega_p^2 = \frac{4\pi N_g e^2}{m_l}$ fréquence de plasma du mode collectif où m_l est la masse de Fröhlich

ω_T = fréquence de pinning du mode collectif

On peut alors tracer le diagramme de $\sigma_1(\omega)$ (figure 8).

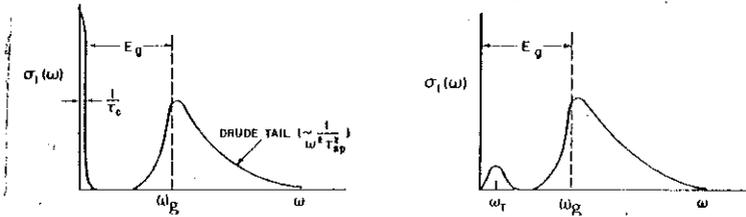
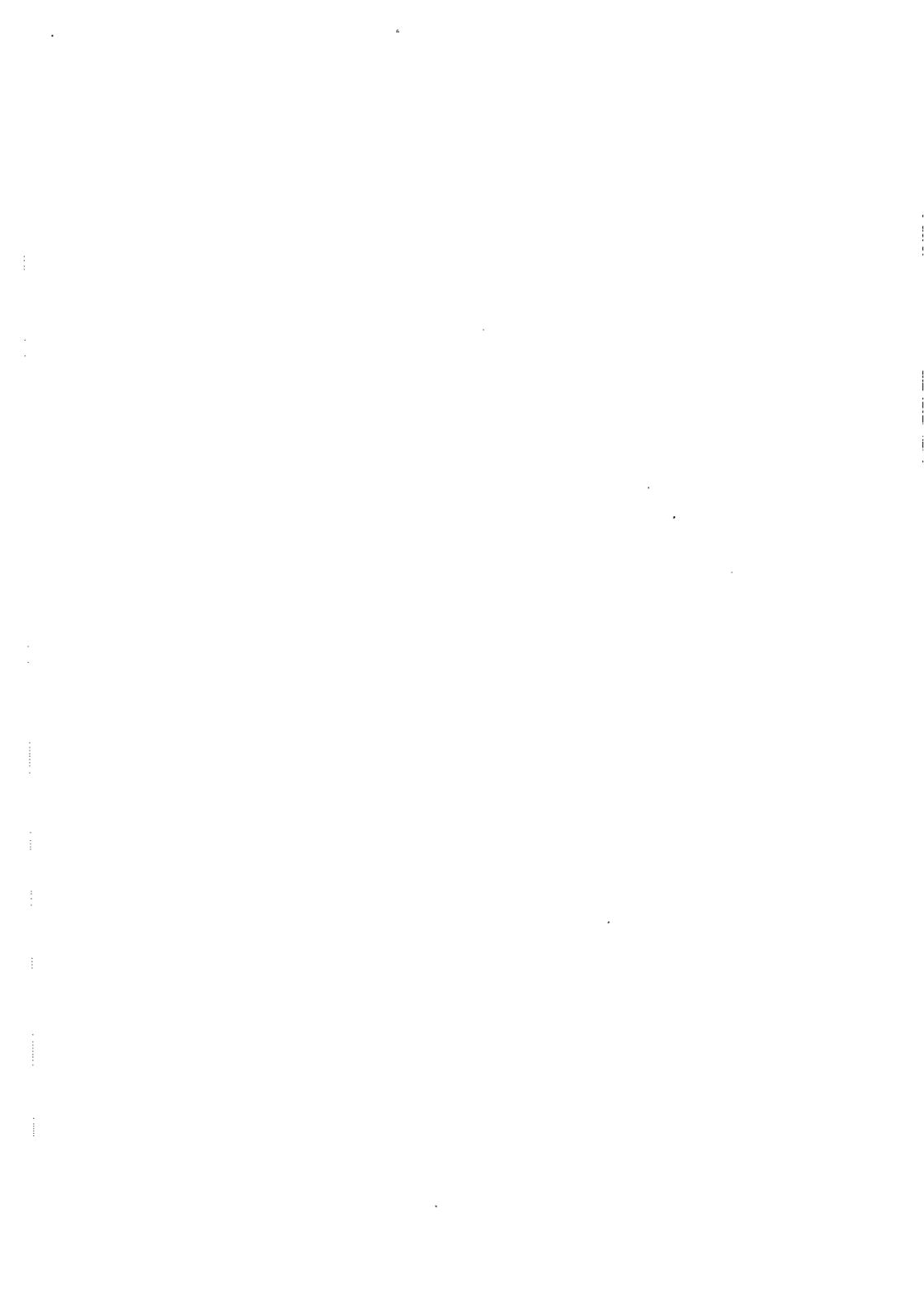


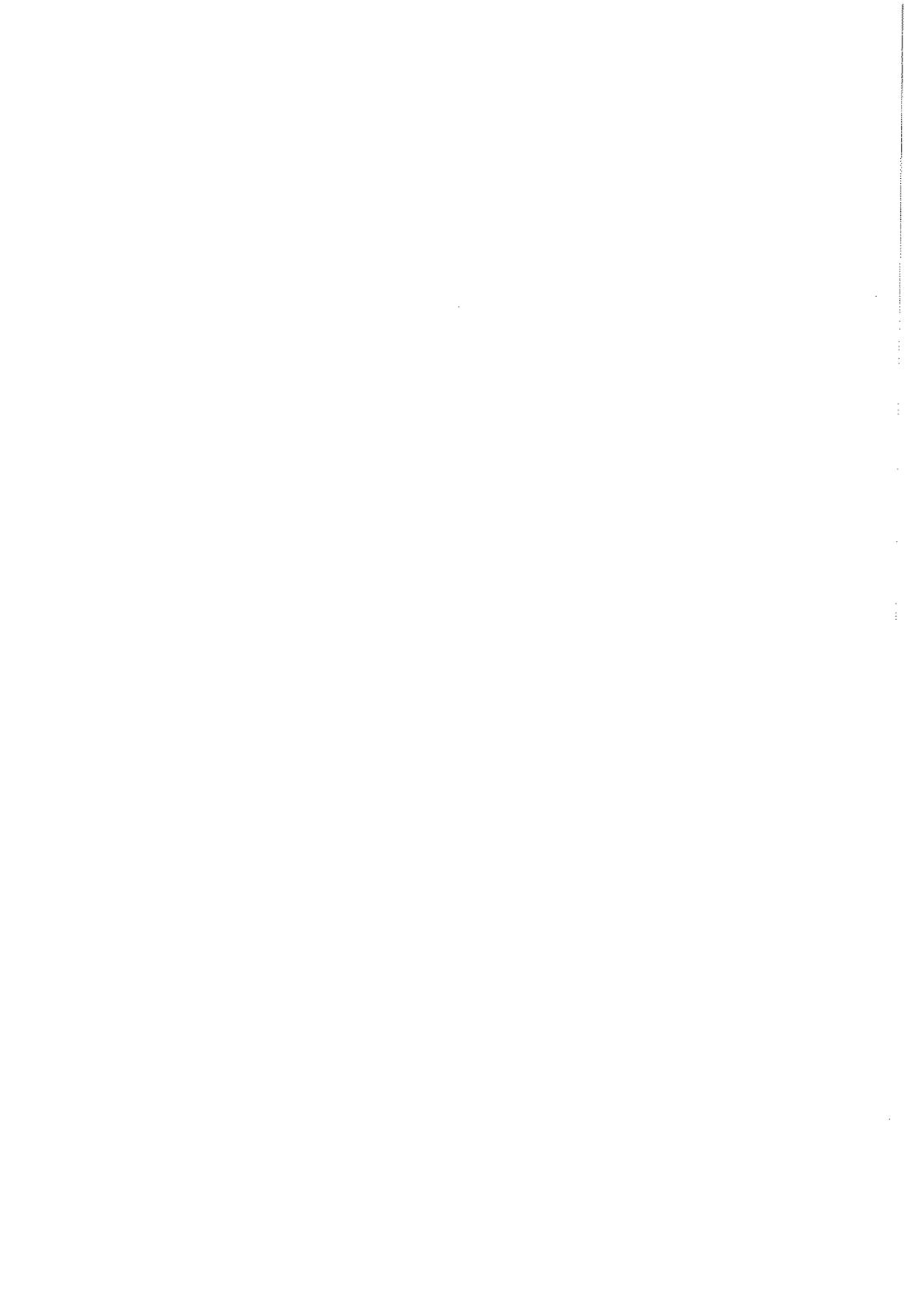
Figure 8 : Conductivité dépendant de la fréquence avec $\omega_T = 0$ a) et $\omega_T \neq 0$ b) d'après (27).

Pour $\omega_T = 0$, le mode collectif est centré sur $\omega = 0$ et Γ représente le temps de vie de ce mode. L'allure de la courbe pour $\omega < \omega_g$ provient du pseudo-gap, et pour $\omega > \omega_g$ nous trouvons un comportement du type électrons libres (Drude, tail) (cf. fig. 8a).

Pour $\omega_T \neq 0$, le mode collectif est alors centré sur ω_T .

Bien que très général, ce type de diagramme permet une bonne compréhension des résultats expérimentaux. C'est d'ailleurs de cela que nous voulons parler maintenant. Après avoir traité succinctement de la physique des composés 1D, nous allons maintenant essayer d'illustrer ce chapitre par quelques résultats expérimentaux importants tirés de l'étude de deux composés KCP et TTF-TCNQ.





CHAPITRE II

CHAPITRE II

PROPRIETES DE QUELQUES COMPOSES UNIDIMENSIONNELS

I - TTF-TCNQ, KCP

Parmi les composés quasi 1D étudiés ces dernières années, deux le furent plus particulièrement : KCP : $K_2 [Pt(CN)_4] Br_{0,3} \cdot 3H_2O$

TTF-TCNQ : Tetrathiofulvalène tétracyanoquinodiméthane.

Nous présentons d'abord les structures de ces composés puis introduisons quelques unes de leurs propriétés.

A - Structure

KCP est un composé inorganique formé de chaînes de platine parallèles. Le caractère métallique s'explique par l'étude de la structure de bande de $K_2Pt(CN)_4$. Ce dernier est isolant, mais l'apport dans des conditions non stoechiométriques d'halogène, enlevant quelques électrons à la dernière bande, donne à KCP son caractère métallique. Son unidimensionnalité résulte de la faible distance Pt-Pt dans la chaîne (2,8 Å) par rapport à l'espacement des chaînes (10 Å). Ceci entraîne que le recouvrement des orbitales atomiques dz^2 est important uniquement dans la direction de la chaîne (cf. Fig. 1). L'anisotropie qui en résulte (10^4 à 10^5) est l'une des plus élevées que l'on ait actuellement observées.

TTF-TCNQ est un conducteur organique formé de molécules de TTF qui donnent des électrons et des molécules TCNQ qui en acceptent. Il se produit alors un transfert de charge partiel, donnant à ce corps son caractère métallique, contrairement aux cristaux organiques habituellement isolant. La structure représentée Fig. 2a est constituée d'empilements

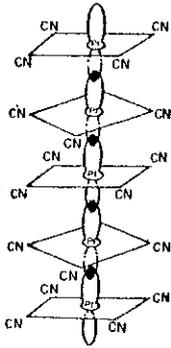


Figure 1 : Cellule unité de KCP d'après (1).

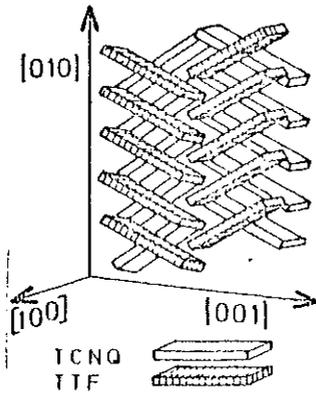


Figure 2a : Empilement des molécules de TTF-TCNQ d'après (3).

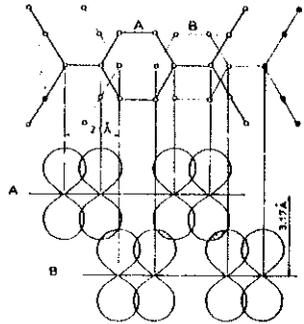


Figure 2b : Recouvrement des orbitales p_z entre 2 molécules consécutives de TCNQ d'après (1).

parallèles de molécules planes. Le recouvrement intermoléculaire (cf. Fig. 2b) donne des largeurs de bande qui, en l'absence de répulsions électron-électron, entraînent une structure de bande de type métallique. L'anisotropie de conductivité à 300 K est de l'ordre de $5 \cdot 10^2$ à 10^3 .

B - Transition de Peierls - Anomalie de Kohn

Les cristaux de KCP étant d'un volume important ($\sim 1 \text{ cm}^3$) permettent de faire des mesures précises de diffraction neutroniques. KCP a une température de transition de champ moyen supérieure à 300 K ($\sim 800 \text{ K}$) et une température d'ordre $3D$ d'environ 100 K. Sur la figure 3a nous voyons le spectre d'énergie des phonons pour les températures de 90 K et 295 K.

Ces résultats proviennent de mesures de diffusion inélastique de neutrons réalisées par Renker et al (28). L'anomalie de Kohn est nettement visible à 300 K par le "softening" du mode de phonon à $Q_0 \pm 2k_F$. En dessous de T_{3D} , du fait de l'ouverture du gap de Peierls, le "softening" est fortement réduit. Par contre, les mesures de diffusion élastique mettent alors nettement en évidence la surstructure due à la distorsion statique (cf. fig. 3b).

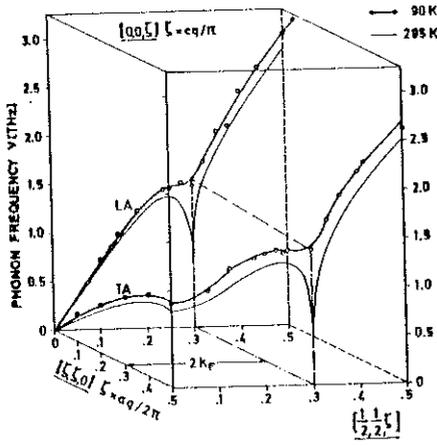


Figure 3a : Modes de phonon acoustiques dans KCP pour $T = 90$ K et $T = 295$ K d'après (28).

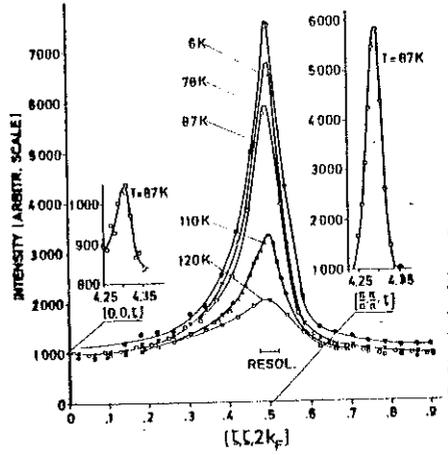


Figure 3b : Dépendance en température des pics d'intensités dans la diffusion élastique de KCP d'après (28).

C - Fluctuations, effets tridimensionnels

Malgré les fluctuations, les couplages transverses entraînent l'existence d'une véritable transition 3D qui, comme nous l'avons dit, se produit à $T_{3D} < T_p^{MF}$. Pour T compris entre T_{3D} et T_p^{MF} , nous avons un régime de fluctuations 1D. Soient $\xi_{//}$ et ξ_{\perp} qui représentent les longueurs de corrélation parallèlement et perpendiculairement aux directions des chaînes. ξ devrait diverger à $T = 0$ K et avoir à T_{3D} de très fortes valeurs. La figure 4 illustre ce phénomène tout en montrant ses limites. $\xi_{\perp} = \Gamma^{-1}$ où Γ est la demi-largeur d'une raie d'intensité de diffusion élastique. Les valeurs de Γ portées figure 4 proviennent de l'analyse de la figure 3b. Si ξ_{\perp} augmente de $T = 300$ K à $T = 100$ K, elle sature à 33 \AA pour $T < 100$ K contrairement à l'extrapolation de Γ qui conduirait à un ξ_{\perp} infini pour $T = 100$ K. On constate donc dans KCP une absence d'ordre à longue distance dans la phase 3D, même à très basse température.

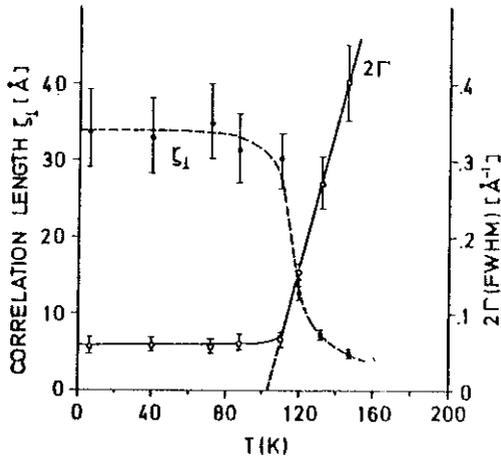


Figure 4 : Evolution avec la température de la longueur de corrélation transverse dans KCP d'après (28).

Température de Peierls et pseudo-gap sont bien mis en évidence par des mesures de conductivité optique. Pour KCP la figure 5 montre un pic à 1600 cm^{-1} . Cette valeur permet de déterminer la valeur de T_P^{MF} (car $\Delta = 3,51 kT_P^{MF}$) qui est de l'ordre de 800 K. Sur cette même figure on remarquera également l'évolution du pseudo-gap avec la température.

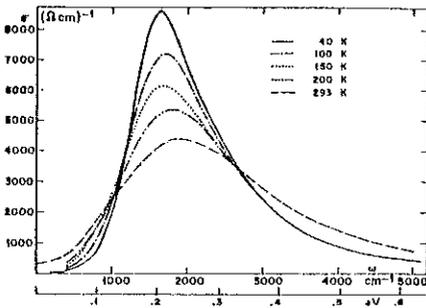


Figure 5
Conductivité optique dans KCP d'après des calculs de Kramers-Kronig (tiré de (1)).

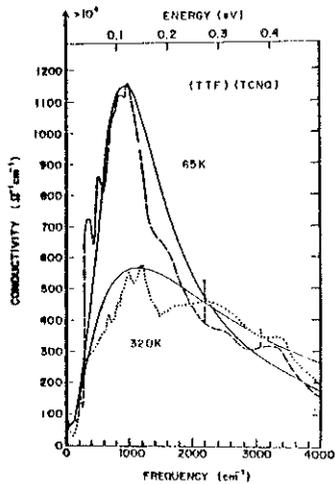


Figure 6 : Conductivité optique de TTF-TCNQ d'après (27).

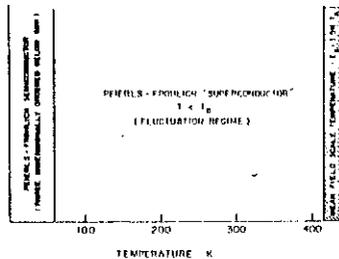


Figure 7 : Diagramme expérimental montrant les divers régimes en fonction de la température d'après (27).

Pour TTF-TCNQ, $\sigma(\omega)$ est montré figure 6. Le pic à 1000 cm^{-1} donne une température T_p^{MF} de l'ordre de 450 K, la température d'ordre 3D étant de l'ordre de 50 K. Nous pouvons alors, suivant Heeger et Garito (27), tracer pour TTF-TCNQ un diagramme expérimental (cf. fig. 7) qui est à rapprocher de celui montré figure 5 ch. 1).

D - Modes collectifs

1 - Spectre des excitations

Le calcul de Giuliani et Tosatti (24) sur le spectre de phonons longitudinaux d'une ODC incommensurable est, de leur avis même, trop simple pour être précisément relié à l'expérience. Néanmoins, l'allure générale du spectre de la figure 7b du chapitre précédent est assez conforme à celle présentée pour KCP à $T = 90 \text{ K}$ (figure 3a). Pour l'instant, les phonons au voisinage de $Q_0 \approx 2k_F$ ne paraissent pas avoir été mis en évidence, pas plus que le petit gap théorique à $q = k_F$.

2 - Effets du piégeage

Le piégeage de l'ODC est un mécanisme important qui empêche en particulier le mode de Fröhlich de se développer. Les vecteurs de la distorsion observées dans KCP et TTF-TCNQ sont en général incommensurables. Néanmoins, Andrieux et al (29) ont montré que, sous pression, TTF-TCNQ avait une transition commensurable pour $T \approx 74$ K et $P \approx 19$ kbar. La commensurabilité qui se produit dans un étroit domaine de pression autour de 19 kbar provient de l'augmentation du transfert de charge due à la pression.

Ce type de transition est du 1er ordre contrairement à la transition incommensurable qui est du 2ème ordre. Andrieux et al (29) mettent également en évidence dans TTF-TCNQ une chute de la conductivité sous pression, ceci dans l'état métallique (voir figure 8). La conséquence qu'ils

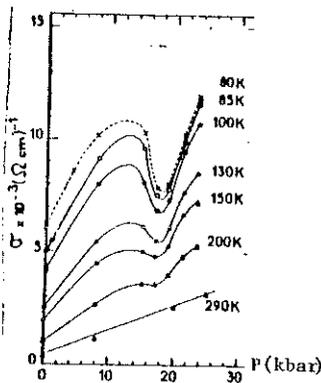


Figure 8 : Chute de conductivité dans TTF-TCNQ en fonction de la pression et de la température d'après (29).

en tirent est qu'une partie de la conductivité est due aux fluctuations du mode collectif de l'ODC. En effet, dans l'état incommensurable, des translations de fluctuations de l'état collectif de l'ODC sont possibles, l'énergie des fluctuations étant indépendante de la phase. Par contre, dans le cas commensurable, la phase est alors bloquée à une certaine position d'équilibre. L'énergie des fluctuations dépend maintenant de la phase et les translations de ces dernières ne sont plus permises supprimant ainsi à la conductivité la contribution du mode collectif. Ces mesures avec celles de conductivité dans l'infra-rouge sont les seules qui mettent en évidence la contribution du mode collectif de l'ODC à la conductivité.

E - Conductivité dépendant de la fréquence

Les mesures de conductivité continue et celles effectuées dans le domaine des micro-ondes sur TTF-TCNQ mettent en évidence des pics très

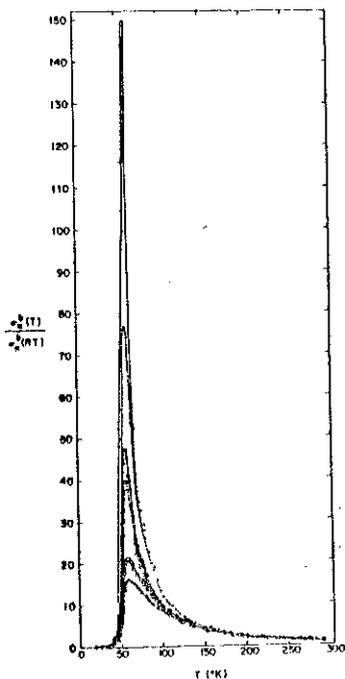


Figure 9 : Pic de conductivité dans TTF-TCNQ d'après (27).

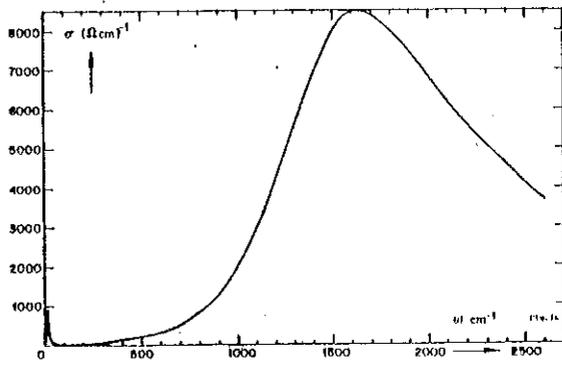


Figure 10 : Conductivité optique dans KCP montre le mode piégé à 15 cm^{-1} d'après (30).

élevés au voisinage de la température de transition métal-isolant à 58 K (voir figure 9) ; ils furent d'abord interprétés comme de la supraconductivité, puis de la para-conductivité de Fröhlich (21). Si un mode de Fröhlich piégé existe dans ce composé, il aurait une fréquence de piégeage de $\omega_T < 1\text{ cm}^{-1}$. L'évidence expérimentale d'un tel mode n'est pas encore très nette. Par contre, les mesures de conductivité dans l'infrarouge lointain ont permis d'observer dans KCP un mode collectif piégé à $\omega_T \approx 15\text{ cm}^{-1}$. Les mesures de $\sigma(\omega)$ sont présentées figure 10.

Il apparaît donc que les principaux faits expérimentaux de KCP et TTF-TCNQ sont relativement bien compris dans le cadre des théories

générales des corps 1D. La contribution à la conductivité du mode de Fröhlich piégé a été mise en évidence. Par contre, le mode en mouvement entraînant la supraconductivité de Fröhlich n'a encore jamais été vu. Néanmoins, nous pensons avoir observé dans $NbSe_3$, sous certaines conditions expérimentales, le glissement de l'ODC, mais sans supraconductivité. Ce composé appartient à la famille des trichalcogénures. C'est cette famille de composés que nous allons maintenant étudier.

II - TRICALCOGENURES DES METAUX DE TRANSITION

L'étude de ces composés succéda à celle des dichalcogénures des métaux de transition qui sont des composés en couches au caractère 2D très marqué et qui sont le siège également d'ODC.

Les trichalcogénures des métaux de transition du groupe VB sont de la forme MX_3 avec M : Nb, Ta

X : Se, S.

Après présentation de leur structure, nous décrivons les propriétés de NbS_3 , TaS_3 , $TaSe_3$ et pour finir de $NbSe_3$. Nous avons développé dans l'annexe N°1 les nombreux résultats expérimentaux obtenus sur ce composé.

A - Structure

Les caractéristiques principales de la structure des trichalcogénures proviennent de chaînes infinies formées par la superposition de prismes trigonaux de chalcogène. Au centre de chaque prisme se trouve un atome du métal de transition (fig. 11a). D'une chaîne à l'autre les atomes sont déplacés d'un demi paramètre de maille le long de l'axe de la chaîne. Ceci entraîne que le nombre de coordinations pour les atomes des métaux de transition est 8 et non 6. Dans le plan perpendiculaire à l'axe de la chaîne, la cellule unité contient un nombre variable de chaînes suivant le composé ; 2 pour $ZrSe_3$ et NbS_3 , 4 pour $TaSe_3$ et enfin six pour $NbSe_3$ (cf. figure 11b). Les liaisons Nb-Se, symbolisées par des pointillés sur la figure 11b, tendent à donner un caractère plutôt 2D. Les faces triangulaires des prismes

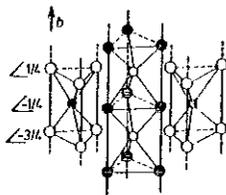


Figure 11a : Structure des chaînes de $NbSe_3$ selon l'axe b , d'après (31).

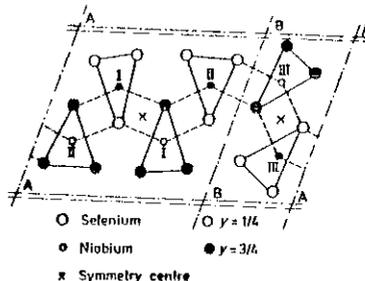


Figure 11b : Cellule unité de $NbSe_3$ dans le plan (a,c) d'après (31).

sont des triangles isocèles légèrement distordus, avec 2 côtés presque identiques et le dernier nettement plus petit. De la comparaison entre la plus petite distance Se-Se et la distance Se-Se dans le sélénium pur, nous pouvons tirer des informations intéressantes sur l'inégalité chimique des différentes chaînes (cf. Wilson (32)). Nous reparlerons de ce problème lors de l'étude de $NbSe_3$.

B - NbS_3

La structure cristalline fut déterminée récemment (33). Elle est très proche de celle de $ZrSe_3$. Le déplacement des atomes de Nb le long de l'axe b de la chaîne entraîne un doublement de b et une diminution de la symétrie qui est ici triclinique. NbS_3 est un semi-conducteur diamagnétique, avec une résistivité due aux processus d'activation thermique classiques. Son énergie d'activation est de 0,44 eV.

C - TaS₃

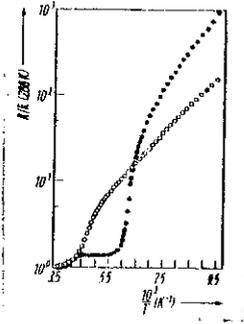


Figure 12 : Résistivité de TaS₃

● maille monoclinique
○ maille orthorhombique
d'après (37).

Il est maintenant clairement établi que ce composé existe sous 2 formes, l'une orthorhombique et l'autre monoclinique. La forme la plus courante (orthorhombique) fut découverte la première (34). Sambongi et al ont trouvé une transition métal-insolant à 210 K qui peut s'expliquer par une transition de Peierls commensurable, comme l'ont montré des mesures de diffraction électronique (35) et de rayons X (36).

Pour T légèrement supérieur à 300 K, Sambongi et al (35) observèrent des lignes diffuses caractéristiques de l'unidimensionnalité de ce composé. Quand l'échantillon est refroidi en dessous de 210 K, on trouve une coexistence de lignes diffuses et de taches de surstructure. Des mesures de spectroscopie Ramán (38) mettent en évidence le gap de l'ODC. Sa valeur $2\Delta(0)$ entre 500 et 600 cm^{-1} est conforme à la valeur de $T_c = 210$ K, ceci dans une approche de champ moyen ($2\Delta(0) = 3,51 T_p^{MF}$). La dépendance en température de la résistivité suggère que la conductivité est due à des mécanismes d'activation thermique avec des énergies d'activation différentes suivant les zones de température $120 \text{ K} < T < 180 \text{ K}$ et $40 \text{ K} < T < 80 \text{ K}$.

La nouvelle phase de TaS₃ avec une maille monoclinique a été découverte récemment par Meerschaut et al (39). Dans ce composé, deux transitions apparaissent, l'une métal-insolant à 210 K (transition de Peierls), l'autre à 160 K. Ceci est montré figure 12.

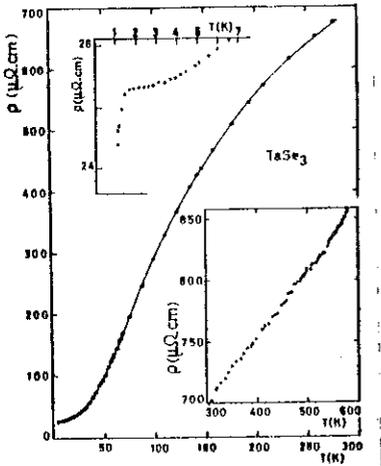


Figure 13 : Résistivité de TaSe₃ d'après (40).

D - TaSe₃

Ce composé comporte 4 chaînes dans la cellule unité, orientées parallèlement à l'axe b. Sa résistivité montre avec la température une variation monotone jusque vers 1,5 K où il devient supraconducteur (figure 13).

J.V. Acrivos et al (41) semble avoir vu une légère anomalie dans la résistivité au voisinage de 200 K.

L'anomalie est renforcée par l'intercalation de N₂H₄ (41).

Ces mesures n'ont pas encore été confirmées et sont actuellement les seules qui suggèrent l'existence d'une ODC dans TaSe₃. Autrement, entre 2 et 80 K, $\rho(T) - \rho_0$ peut être bien approximé par une loi en $T^{2,2}$ (ρ_0 : résistivité résiduelle). Haen et al (40) observèrent de très fortes chutes de résistance au voisinage de 1,5 K, et ceci pour de nombreux échantillons. L'augmentation des densités de courant entraîne progressivement une suppression de la chute de résistivité. La disparition totale se produit pour une densité de courant $J \approx 0,35 \text{ A mm}^{-2}$. Sambongi et al (42) observèrent une chute presque totale pour $T \approx 2,1 \text{ K}$. Leurs mesures en présence d'un champ magnétique montrent que, pour H perpendiculaire à b et T de l'ordre de 1,25 K (avec $H \approx 1,3 \text{ kG}$), on restaure la résistivité de l'état normal. Cette transition est bien interprétée comme une transition supraconductrice bien qu'aucun effet Meissner ait pu être observé. Sous pression, la T_C diminue avec un taux assez élevé de $- 7,5 \cdot 10^{-2} \text{ K/kbar}$ (43). Des mesures de champ critique effectuées par Yamamoto (44) montrent une large anisotropie dans le plan contenant b et normal au plan (a,c) plan (201), mais également une forte anisotropie pour H dans le plan normal à b. Ils en déduisent un très fort rapport de masse effective $m_{(201)}/m_{\parallel b} \approx 700$.

Une explication possible de ses propriétés est que $TaSe_3$ soit formé de filaments très fins d'où la forte anisotropie et l'absence d'effet Meissner.

E - $NbSe_3$

Ce composé, dont la structure fut faite par Meerschaut et Rouxel en 1975 (45), est certainement "l'enfant prodige" de la famille. C'est donc lui qui fut le plus étudié. Nous résumons ici ses principales propriétés en reportant dans l'annexe n° 1 une description plus détaillée.

1 - Structure

La maille est monoclinique et la cellule unité contient six chaînes parallèles à l'axe b. Du fait des liaisons Nb-Se, il y a formation de blocs infinis parallèles au plan b,c et d'épaisseur de l'ordre a. Ces blocs sont eux-mêmes reliés entre eux par de faibles liaisons de Van-der Waals entre atomes de sélénium, parallèlement à a^* (cf. fig. 11). A l'intérieur de la cellule Hodeau et al (31) considèrent deux types d'unité, l'une comprenant 4 chaînes et l'autre 2 chaînes. Les mesures de diffraction électronique et de diffraction X mirent en évidence à 145 K et 59 K deux transitions du type Peierls, incommensurables. A chaque transition, il y a donc apparition d'ODC de vecteur d'onde $(0; 0,243; 0)$ pour $T = 145 K = T_1$ et $(0; 0,263; 0)$ à $T = 59 K = T_2$ (31, 46, 47). Hodeau et al associèrent à chaque type d'unité une ODC. A part la contraction thermique, la symétrie du réseau n'est pas affectée à la première transition (31).

2 - Propriétés de transport

- La résistivité à 300 K varie suivant les auteurs entre 600 $\mu\Omega.cm$ et 150 $\mu\Omega.cm$ ce qui indique un net caractère métallique.
- L'anisotropie de conductivité $\frac{\sigma_b}{\sigma_c}$ est actuellement considérée comme proche de 20, ce qui est donc faible pour un composé dit quasi 1D.
- Les mesures de résistivité entre 4 K et 300 K montrent l'existence de deux pics, consécutifs aux deux transitions à 145 K et 59 K (49) (fig. 14).

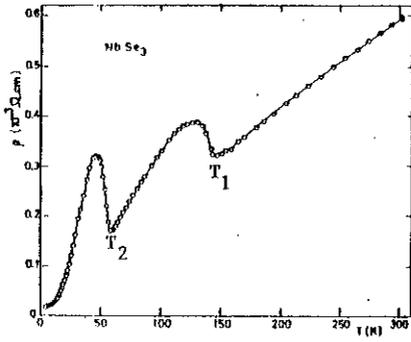


Figure 14 : Anomalie de résistivité dans NbSe_3 d'après (49).

Ces anomalies sont fortement affectées par la pression, les impuretés, l'amplitude du champ continu, et la fréquence.

Influence de la pression

T_C décroît linéairement avec la pression avec une variation de l'ordre de $\frac{dT_C}{dp} \approx 4 \text{ K/kbar}$, ceci pour les 2 transitions, l'amplitude des anomalies tendant également à disparaître. Il faut environ 6 kbar pour supprimer l'anomalie à T_2 . (48)

Influence des impuretés et des défauts

Les impuretés et les défauts ont un effet similaire sur la résistivité (51,52). Ils déplacent les températures de transition et affaiblissent l'amplitude des pics. Aux basses températures, un nouveau mécanisme de diffusion entraîne une augmentation de la résistivité quand la température diminue ; cet effet, d'autant plus important que la concentration en impuretés ou en défauts est élevée, peut effacer totalement le pic de résistivité basse température .

L'influence du champ électrique continu ou de la fréquence nous amène à aborder le problème de la non-linéarité de la conductivité dans NbSe_3 . Ce problème étant l'objet d'études de la 3ème partie, nous signalons simplement que, lors de mesures de conductivité continue, on observe pour des valeurs de champ supérieures à un champ seuil E_c une augmentation de la conductivité de telle façon que les pics de résistivité tendent à disparaître. La résistivité perd son caractère ohmique. L'étude de la conductivité en fonction de la fréquence $\sigma(\omega)$ montre, pour les très hautes fréquences ($\nu = 10 \text{ GHz}$), le même effet de suppression des anomalies.

- Des mesures de magnétorésistance effectuées entre 4,2 K et 300 K montrent la continuité de la mobilité au passage de T_2 , tendant à montrer que c'est le nombre de porteurs qui est altéré aux transitions T_1 et T_2 . Les mesures d'oscillations de magnétorésistance (Schubnikov-de Haas (53)) à 4,2 K sont difficilement interprétables en l'absence de véritable calcul de bande. Elles mettent principalement en évidence une surface ellipsoïdale avec un grand axe parallèle à l'axe c et une anisotropie de 7, et suivant les orientations H deux masses cyclotroniques $m_c = 0,3 m_0$ et $m_c \approx m_0$.

- De l'effet Hall (54) on peut tirer une concentration de porteurs à 300 K $n = 1,4 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. De ces mesures et de celles sur le pouvoir thermoélectrique nous constatons deux choses :

- les porteurs sont de type n à 300 K et deviennent de type p en dessous de 25 K,
- la concentration des porteurs est affectée à T_1 et T_2 .

- Les mesures d'effet Hall (55) et de pouvoir thermoélectrique (56) sous un champ électrique supérieur au champ seuil sont contradictoires. Pour l'effet Hall, si R_H diminue sous fort champ électrique, $R_H \sigma_c$ est constant, ce qui est conforme à l'existence du mouvement de l'ODC uniquement suivant l'axe b. Mais dans ce cas on s'attendrait à ce que le pouvoir thermoélectrique tende vers zéro comme dans un supraconducteur. Or, sous champ électrique, le pouvoir thermoélectrique augmente

Aux deux transitions une anomalie est observée en chaleur spécifique (57) avec $\frac{\Delta C_p}{C_p} \approx 2,5\%$ à T_1 et $1,5\%$ à T_2 . L'existence d'hystérésis à T_2 et de chaleur latente à T_1 et T_2 semble plutôt impliquer une transition du 1er ordre. A basse température, Lasjaunias et Monceau (58) mesurèrent récemment un γ de $25 \text{ erg.g}^{-1}.\text{k}^{-2}$. Entre 50 mK et 6 K la chaleur spécifique est décrite par $C_p = \gamma T + \beta T^{2,8}$. Ce terme en $T^{2,8}$ serait dû à une forte anisotropie du réseau. Les mesures de conductivité thermique sont jusqu'à présent contradictoires (59) mais deux faibles anomalies sont observées à T_1 et T_2 (60).

3 - Propriétés magnétiques et supraconductivité

NbSe_3 a une susceptibilité totale à 4,2 K de l'ordre de $-1,0.10^{-7}$ emu/g (61). Kulick et al (62) observèrent aux deux transitions deux anomalies dans la susceptibilité dont l'amplitude varie, suivant les hypothèses faites sur le diamagnétisme de coeur, de 8 % à 29 % à T_1 et de 3 % à 13 % à T_2 . La densité d'états déduite de ces mesures est 2 à 3 fois plus forte que celle déterminée à partir de la dernière mesure de γ ($25 \text{ erg.g}^{-1}.\text{k}^{-2}$) (58).

Nos mesures de résistivité en dessous de 4,2 K font apparaître une chute vers 2 K (63). Elle est supprimée par l'augmentation du courant ou l'action d'un champ magnétique (63). Cette chute semble indicatrice d'une supraconductivité partielle mais, compte tenu de la sensibilité de nos appareillages, nous n'avons pas pu mettre en évidence d'effet Meissner.

Murman et al (64) montrèrent l'existence d'un tel effet mais avec des valeurs de χ de l'ordre de quelques pourcents de $-\frac{1}{4\pi}$. Par contre, sous pression, NbSe_3 est totalement supraconducteur. Nous avons en fait deux types de supraconductivité dans NbSe_3 et ces problèmes de supraconductivité seront étudiés en détail dans la 2ème partie.

Nous terminons ce chapitre par le rappel des mesures de Fleming et Grimes (65) qui furent les premiers à mettre en évidence les deux notions de champ seuil et de bruit.

Le champ seuil, c'est le champ électrique continu au-delà duquel la conductivité n'est plus ohmique.

Le bruit, qui est un bruit de tension, apparaît également à partir du champ seuil mais il est formé de deux composantes: Un bruit large-bande au niveau assez élevé, peu étudié avant nos mesures, et un bruit quasi-périodique formé de fréquences discrètes.

Les problèmes de non-linéarité et de bruit donnèrent lieu à de nombreuses études que je n'évoque pas ici car, dans la 3ème partie, je traite en détail ces deux points.

ANNEXE N° I

RAPPEL DES PROPRIETES DE NbSe_3 I - ETUDE AUX RAYONS X ET PAR DIFFRACTION ELECTRONIQUEA - Structure

Le triséléniure de niobium NbSe_3 fut préparé pour la première fois par Meerschaut et Rouxel (45) en 1975.

Les mesures de diffraction aux rayons X sur des monocristaux mettent en évidence une maille monoclinique. La structure est formée de chaînes infinies, constituées d'empilements de prismes trigonaux de sélénium, avec les atomes de niobium au centre (cf. fig. 1a). Ces chaînes sont parallèles à l'axe b. La figure 1b montre la structure dans le plan ac perpendiculairement à l'axe b. Les dimensions des paramètres de maille sont les suivantes :

$$\begin{array}{ll} a = 10,009 \text{ \AA} & \alpha = \gamma = 90^\circ \\ b = 3,4805 \text{ \AA} & \beta = 109,47^\circ \\ c = 15,629 \text{ \AA} & \end{array}$$

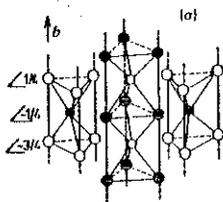


Figure 1a : Empilements des prismes le long de l'axe "b" dans NbSe_3 d'après (31).

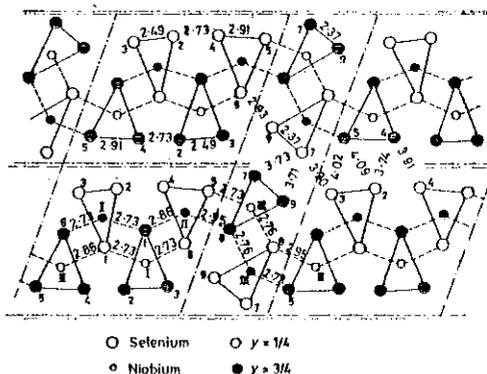


Figure 1b : Projection de la structure de NbSe_3 perpendiculairement à l'axe b. Les distances interchaines Nb-Se et les plus courtes distances Se-Se sont indiquées, d'après (31).

La cellule unité comprend donc 6 chaînes d'où la complexité de la structure de bande de NbSe_3 (TaSe_3 ne comprend que 4 chaînes dans sa cellule unité, ZrSe_3 deux).

Si ce corps était vraiment 1D, ces chaînes seraient indépendantes, ce qui n'est pas le cas. Il y a en effet des liaisons Nb-Se qui entraînent la formation de blocs infinis parallèles au plan bc et d'épaisseur de l'ordre de a. Ces blocs sont eux-mêmes reliés entre eux par de faibles liaisons de Van der Waals entre atomes de sélénium parallèlement à l'axe a* . Hodeau, Marezio et al (31) montrèrent que les 6 chaînes ne sont pas équivalentes. Ils considèrent deux types d'unité à l'intérieur de la cellule, l'une comprenant 4 chaînes avec un centre de symétrie (X) et l'autre incluant les 2 chaînes restantes avec un autre centre de symétrie (cf. fig. 1b). La face triangulaire d'un prisme quelconque est un triangle isocèle légèrement distordu, avec 2 côtés, presque égaux et le troisième nettement plus petit. Les différentes valeurs du plus petit côté sont :

$$\begin{array}{l} 2,37 \text{ \AA} \\ 2,49 \text{ \AA} \\ 2,91 \text{ \AA} \end{array}$$

Il est intéressant de les comparer à la distance Se-Se dans le sélénium solide qui est de 2,32 \AA. Ceci amène Wilson (32) à considérer 3 types de colonnes :

- Une colonne R avec de faibles liaisons Se-Se. Il considère alors qu'il se trouve 2 atomes ionisés Se^{--} distants ici de 2,91 \AA.
- Une colonne O avec une liaison Se-Se de force moyenne. Nous pouvons alors avoir un ion moléculaire ionisé $(\text{Se}_2)^{2-}$, les deux atomes étant ici distants de 2,49 \AA.
- Une colonne J avec une forte liaison Se-Se. Comme ci-dessus, nous avons un ion moléculaire $(\text{Se}_2)^{2-}$ dont les 2 atomes sont cette fois distants de 2,37 \AA.

Avec ce type de liaison, on peut écrire NbSe_3 comme $\text{Nb}^{5+}(\text{Se}_2)^{2-}\text{Se}^{2-}$.

L'intérêt du calcul de Wilson sera repris par la suite lors de l'étude du calcul de bande.

Les mesures de diffraction aux rayons X furent effectuées à basses températures (de 300 K à 100 K) et il n'y a pas de distorsion détectable de la structure.

B - Etude des transitions

NbSe_3 est le siège de 2 transitions à 145 K et 59 K qui se manifestent en résistivité électrique par deux pics. Haen et al (49) donnaient comme interprétation possible l'apparition d'ondes de densité de charge (ODC).

La formation d'une ODC peut être mise en évidence par diffraction aux rayons X, par diffraction électronique ou par diffraction aux neutrons. La taille des cristaux (1 mm x 20 μm x 50 μm) interdit toute mesure aux neutrons, où un volume d'un mm^3 est déjà minimal. Par contre, ils sont facilement mesurables par diffraction électronique. C'est par cette technique que Tsutsumi et al (46) mirent les premiers en évidence l'existence d'une ODC à 145 K. Ils ont également observés au-dessus de 145 K des lignes diffuses aux mêmes positions que les taches de surstructure caractéristiques de l'unidimensionnalité de NbSe_3 . Néanmoins d'autres mesures réalisées par différents groupes (31,47) confirmant l'existence de l'ODC à 145 K avec un vecteur d'onde Q_1 (0 ; 0,243b* ; 0) n'ont pas mis en évidence l'existence de lignes diffuses au-dessus 145 K. Récemment Pouget (66), par mesures de Rayons X diffus ; paraît avoir observé des lignes diffuses à 300 K, mais sur le même échantillon Roucau (67) par diffraction électronique n'en observe pas. Le point est donc controversiel. Il en fait possible que les lignes soient dues à une dégradation de l'échantillon causé par le faisceau de rayons X ou simplement à un problème de sensibilité de l'appareillage.

La deuxième ODC à 59 K a d'abord été mise en évidence aux rayons X par Fleming et al (47). Ils obtiennent pour Q_2 vecteur de la distorsion Q_2 : (0,5a* ; 0,263b* ; 0,5 c*).

$\pm 0,005$

Le développement de la 2ème onde à 59 K ne paraît en rien modifier l'intensité mesurée pour la 1ère onde, ce qui implique une indépendance des 2 ondes.

Les dernières mesures de Roucau et al (37) confirment les mesures de Fleming avec néanmoins un léger décalage pour Q_2 mais qui se trouve dans la limite de l'erreur expérimentale.

$$Q_2 = (0,5a^* ; 0,259b^* \quad 0,5c^*) \\ \pm 0,003$$

Roucau et al (37) observent également une très légère diminution dans Q_1 qui passe de 0,243 à 0,241 pour $T < 59$ K tel qu'alors $Q_1 + Q_2$ soit parfaitement commensurable.

Deux points importants ont également été mis en évidence par Fleming and al (47).

- D'une part, grâce à des mesures de diffusion de rayons X à des températures légèrement supérieures à T_1 et T_2 , ils ont déterminé, par la valeur de la largeur des raies d'intensité, un ordre de grandeur pour l'anisotropie des longueurs de corrélation, $\xi_{//} / \xi_{\perp} \approx 5$, ce qui montre bien la faible unidimensionnalité du système.

- D'autre part ils ont effectué des mesures d'intensité pour la deuxième onde, en surimposant un champ électrique tel qu'il diminue fortement l'anomalie de résistance basse température. Il est montré que les mesures d'intensité ne sont pas affectées, donc l'ODC n'est pas détruite par des champs électriques supérieurs au champ seuil. Ni son amplitude, ni son vecteur d'onde ne sont affectés.

Fung et Steeds (68) ont réalisé des mesures de microscopie électronique en "dark field". Ce type de mesure leur permet de n'observer qu'une tache de surstructure, l'image résultant révèle l'existence de

bandes parallèles sombres ou brillantes parallèlement à l'axe b de l'échantillon, avec des modulations d'intensité à l'intérieur même de ces bandes. L'image physique qui ressort, d'après ces auteurs, semble être un échantillon décomposé en bloc de dimensions de l'ordre de $20 \text{ nm} \times 20 \text{ nm} \times 2 \text{ }\mu\text{m}$ (cf. fig. 2). A l'intérieur de chaque bloc l'ODC aurait un vecteur d'onde déterminé q_i variant légèrement en amplitude et en direction de blocs à blocs et entraînant ainsi, pour une superposition de 2 blocs (cela représente dans leur cas à peu près l'épaisseur de l'échantillon) un effet de franges de Moiré qui donnerait cette modulation de l'intensité. L'effet le plus spectaculaire est la variation avec le temps de l'intensité de ces images, entraînant un effet de scintillement. Est-ce la visualisation du mouvement de l'ODC dû aux champs électriques intenses présent dans le microscope électronique, telle que l'annoncent les auteurs ? Le problème est pour l'instant simplement ouvert.

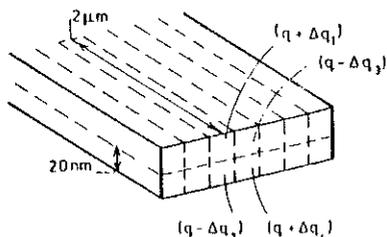


Figure 2 : Diagramme schématique illustrant un modèle qui prend en compte les observations expérimentales, d'après (68).

Résumons les apports de l'étude diffractométrique de NbSe_3 :

- Mise en évidence d'une structure complexe avec 6 chaînes dans la cellule unité qui paraissent chimiquement avoir un rôle différent.
- Obtention de très nettes taches de surstructures à 145 K et 59 K, montrant l'existence de 2 ODC indépendantes.
- Mesure de la faible anisotropie des longueurs de corrélation.
- Détermination de l'existence de l'ODC sous des champs électriques nettement supérieurs au champ seuil.
- Enfin, par l'étude d'une tache de surstructure, détermination d'une longueur caractéristique ($L \approx 2 \text{ }\mu\text{m}$) sur laquelle le vecteur d'onde d'une transition serait à peu près constant.

II - MESURES DES PROPRIETES DE TRANSPORT

1 - Mesure de résistivité haute température

Les premiers résultats des mesures de résistivité furent publiés par Haen et al en 1975 (69). Ils mettent alors en évidence 2 pics dans la courbe $\rho(T)$ (cf. fig. 3) consécutifs à 2 transitions de phases à 145 K et 59 K. Ces transitions, comme l'ont montré les mesures postérieures de diffraction électronique, sont considérées maintenant comme des transitions de Peierls avec donc coexistence de 2 ondes de densité de charge.

L'amplitude des anomalies est nettement plus importante que celles habituellement observées lors d'une transition de Peierls dans les dichalcogénures de métaux de transition.

Pour l'anomalie haute température $\Delta\rho/\rho_{300\text{ K}} = 10\%$.

Pour l'anomalie basse température $\Delta\rho/\rho_{300\text{ K}} = 30\%$.

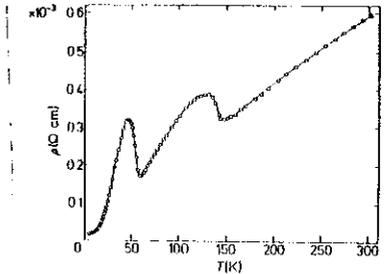


Figure 3 : Résistivité de NbSe₃ montrant les 2 transitions à 145 K et 59 K d'après Haen et al (49).

La résistivité à température ambiante pour des échantillons purs varie suivant les auteurs de 600 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ à 150 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ (85), montrant ainsi le caractère relativement métallique du composé. C'est le seul avec TaSe₃ à avoir dans sa "famille" ce caractère métallique jusqu'au plus basses températures.

L'anisotropie de conductivité σ_b/σ_c est considérée actuellement comme de l'ordre de 20 (70). La mesure délicate de σ_c (par la technique de Montgomery) montre également 2 anomalies aux mêmes températures.

Quatre processus physiques altèrent l'amplitude des pics dont deux seulement modifient la température de transition.

a) Influence de la pression

T_c décroît linéairement avec la pression, avec une variation de l'ordre de $dT_c/dp \approx 4$ K/kbar pour les deux transitions (48). Simultanément l'amplitude des 2 pics est fortement réduite. 5,5 à 6 kbar supprime complètement l'anomalie basse température (cf. figures 4a et 4b). Ceci s'explique par de simples considérations énergétiques. La température critique est déterminée par l'équilibre (cf. CHI) entre l'augmentation de l'énergie de contrainte due à la distorsion et la diminution de l'énergie électronique due à l'ouverture du gap à la surface de Fermi. Cette dernière est d'autant plus importante que nous sommes à basses températures ; lors de l'application de la pression l'énergie de contrainte est renforcée et l'équilibre ne peut se produire qu'à une température inférieure.

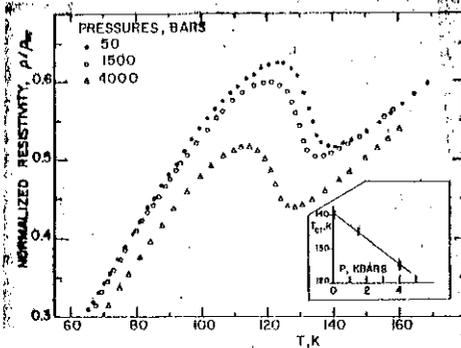


Figure 4a : Influence de la pression sur la 1ère transition ($T_1=145$ K) pour $NbSe_3$ (48).

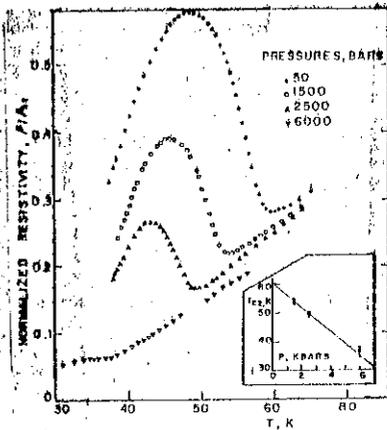


Figure 4b : Influence de la pression sur la 2ème transition ($T_2=59$ K) d'après (48).

b) Influence des impuretés et des défauts

- Influence des impuretés

Comme il sera discuté dans la 3ème partie, Lee et Rice (71) considèrent deux types de piégeage de l'ODC, l'un provenant d'impuretés isoélectriques comme le tantale, l'autre d'impuretés non isoélectroniques comme le titane. Nous montrons (86) sur la figure 5 des courbes de $R(T)$ pour des échantillons impurs. De ces courbes nous tirons trois informations.

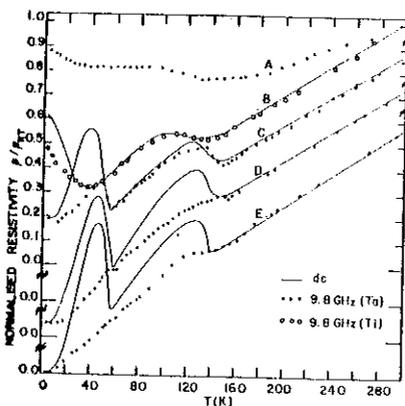


Figure 5 : Dépendance en température de la résistivité pour des échantillons dopés avec du tantale et du titane. En trait plein la résistivité continue. Les points correspondent à la résistivité à 9,8 GHz (A : 50 000 ppm Ta ; B : 1000 ppm Ti ; C : 5000 ppm Ta ; D : 1900 ppm Ta ; E : 300 ppm Ta) (86).

- Pour de fortes doses d'impuretés (variable suivant l'impureté) T_C est diminuée.
- L'amplitude des pics et l'étroitesse des transitions sont également affectées.
- A basse température, un nouveau mécanisme de conduction paraît se faire jour qui peut faire complètement disparaître la 2ème anomalie.
- Influence des défauts

Monceau et Richard (52) par irradiations aux électrons à basse température et Füller (72) par irradiation aux protons produisent des types de défauts différents (cf. partie n° III) mais les courbes de résistivité sont très similaires à celles obtenues avec des impuretés. Signalons également que M. Nunez-Regueiro (51), qui a mesuré les résistivités d'échantillons frittés (avec divers diamètres des particules), observe également le même type de comportement de $\rho(T)$ (cf. fig. 6).

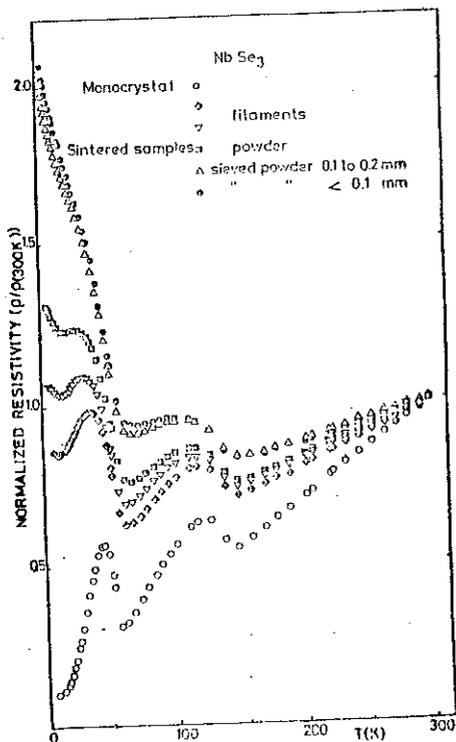


Figure 6 : Courbe R(T) d'échantillons frittés de diamètre différent, d'après (51).

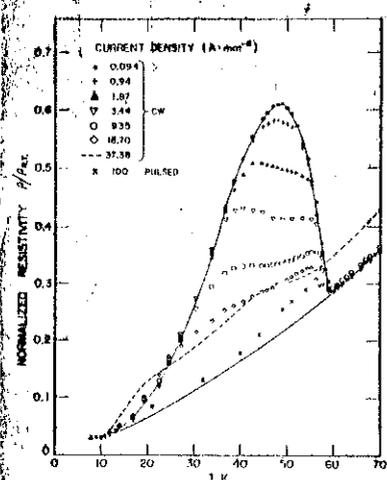


Figure 7 : Effet du champ électrique sur le pic de résistivité de la 2^e transition, d'après (48).

Impuretés, défauts créés par irradiation, échantillons frittés paraissent avoir un point commun : l'interruption de la continuité des chaînes. Un même mécanisme physique est-il en jeu pour expliquer la conduite de la résistivité basse température ? Ceci n'est pas clair.

c - Influence du champ électrique continu

(73)

Ong et Monceau ont mis en évidence la non linéarité de la conductivité dans NbSe₃. Au-dessus d'un certain champ seuil continu, dont l'existence fut mis en évidence plus tardivement par Fleming et Grimes (65), la résistance mesurée n'est plus constante et, en fonction de l'amplitude du courant continu appliqué, les pics de résistivité tendent à disparaître (cf. fig. 7). Des mesures en courant pulsé confirmèrent que cet effet observé aux 2 transitions n'était pas dû au chauffage. La conductivité fut alors écrite (par analogie avec la conductivité Zener) :

$$\sigma = \sigma_a + \sigma_b e^{-\frac{E_a}{E}}$$

E : champ appliqué

E₀ : homogène à un champ.

Il est clair sur la figure 8 que, si les pics tendent à disparaître, T_c n'est pas altéré.

Les problèmes de non linéarité seront traités dans la 3ème partie.

d) Influence de la fréquence

Des mesures préliminaires de conductivité dépendant de la fréquence (Ong et Monceau (73)) furent effectuées à 9,3 GHz. Elles montrent là encore la suppression des anomalies de résistivité à très haute fréquence. Cet effet fut confirmé par les mesures de Grüner et al (74) à des fréquences inférieures (cf. fig. 8a et 8b). Là encore les températures critiques ne sont pas altérées. Dans le cas d'échantillons dopés avec du tantale et du titane, l'effet de la fréquence sur la résistivité est visible sur la figure 5.

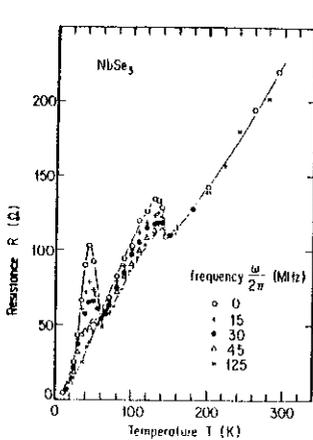


Figure 8a : Effet de la fréquence sur la résistance de NbSe₃ (74).

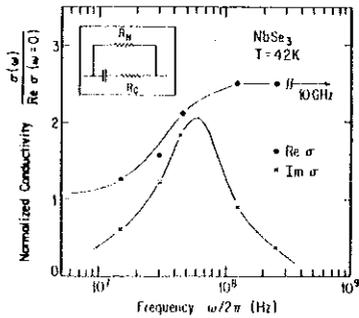


Figure 8b : Dépendance en fréquence de $Re \sigma(\omega)$ et $Im \sigma(\omega)$ à 42 K (74).

2 - Mesure de magnétorésistance transverse

Le but de ces mesures était principalement de déterminer si la mobilité μ était continue au passage de la 2ème transition.

Alors comme $\sigma \approx ne\mu$, les anomalies proviendraient donc d'une variation du nombre de porteurs et non d'une variation de leur mobilité. La magnéto-résistance en bas champ est bien du type classique $\rho_B = \rho_0 (1 + \mu_M^2 B^2)$. Très élevée à 4,2 K où elle correspond à une mobilité de 40 000 cm²/V sec (75,76), elle diminue très rapidement quand la température augmente, conduisant ainsi à 55 K à une mobilité $\mu_M \approx 200$ cm²/V.sec. Ong n'a réalisé ces mesures que jusqu'à 55 K, concluant à l'absence d'anomalie dans la mobilité pour la 2ème transition. Etendant les mesures de magnéto-résistance jusqu'à 65 K, nous confirmons effectivement la continuité de $\mu_M(T)$ au passage de la 2ème transition. Nous avons également essayé de mesurer la mobilité dans l'état non linéaire, mais dû à l'apparition d'un fort bruit au-delà du champ seuil (cf. Partie n° III), nous n'avons pu réaliser ces mesures.

3 - Mesure de l'effet Hall

Les premières mesures d'effet Hall furent réalisées par Ong et Monceau (54). Comme on peut le voir sur la figure 9, la variation de $R_H(0)$ avec la température est assez complexe. Nous pouvons néanmoins en tirer quelques informations précises.

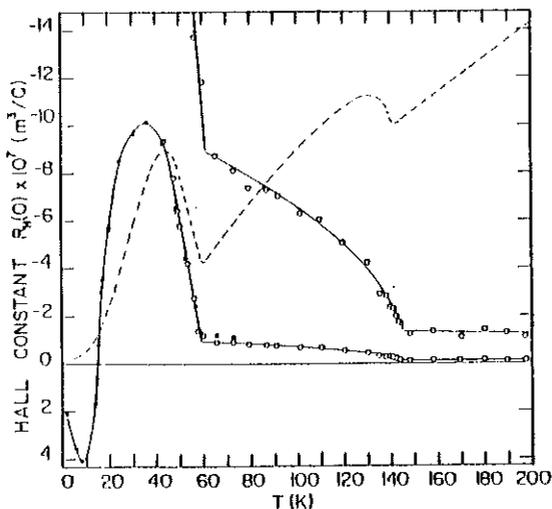


Figure 9 : Dépendance en température de $R_H(0)$ la constante de Hall. Au-dessus 50 K la courbe est montrée également avec un facteur de multiplication 10. La ligne en pointillés correspond à la résistance longitudinale (54).

- $R_H(0)$ passe d'un comportement de type n à 300 K à un comportement de type p à partir de 15 K.

- L'augmentation de $R_H(0)$ aux deux températures de transition paraît significatif d'une diminution du nombre des porteurs. Ong (75) dans un modèle à 2 bandes anisotropes prenant en compte les mesures d'effet Hall et de magnétorésistance explique le type de variation de $R_H(0)$ et conclut qu'à la deuxième transition ($T_2 = 59$ K), l'ODC ouvre un gap dans une surface de trou. Mais ce modèle basé sur l'hypothèse d'un temps de relaxation isotrope et de poches de trous et d'électrons ellipsoïdale est sans doute fort éloigné de la réalité complexe et encore inconnue de la surface de Fermi. Les dernières mesures d'effet Hall (55) donnent pour la concentration de porteur à 300 K $n = 1,39.10^{21} \text{ cm}^{-3}$. Le manque de précision sur les dimensions de l'échantillon dû à la petitesse de ce dernier implique évidemment une marge d'erreur importante sur R_H et donc sur n .

Récemment Tessema et Ong (55) et également Kawabata et al (77) ont mesuré l'effet Hall dans l'état non linéaire (donc pour $E > E_c$). Ils trouvent que R_H diminue pour $E > E_c$ mais $R_H \frac{\sigma}{b}$ est constant. Ceci est conforme avec l'image d'une ODC se déplaçant parallèlement à l'axe b sans composante suivant a ou c.

4 - Mesure de pouvoir thermoélectrique

Takagaki et al (78) mesurèrent le pouvoir thermoélectrique de NbSe_3 de 4 K à 300 K. Constant et négatif de 300 K à 150 K, le pouvoir thermoélectrique est nettement affecté aux deux transitions (cf. Fig. 10). Comme l'effet Hall il est négatif à 300 K et devient positif en dessous de 20 K.

La mesure du pouvoir thermoélectrique de NbSe_3 dans l'état non linéaire fut réalisée par Dee et Chaikin (56). Elle montre bien (cf. fig. 10) que pour $T < T_2$ et $E > E_c$ le pouvoir thermoélectrique augmente, mais pas de façon suffisante pour être expliquée par une conduction du type "Zeener" ou "électrons chauds". L'hypothèse du dépiégeage de l'ODC au-

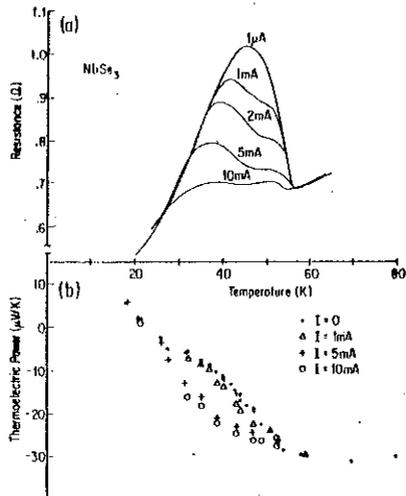


Figure 10 : a) Résistance électrique et b) Pouvoir thermoélectrique de NbSe₃ en fonction de la température entre 10 K et 80 K en fonction du courant appliqué (56).

dessus du champ seuil devrait en principe conduire à un pouvoir thermoélectrique nul comme dans le cas d'un supraconducteur, mais ce n'est pas le cas, pas plus que nous atteignons une résistivité nulle une fois l'onde dépiégée. Ceci reste un des problèmes non résolus de NbSe₃.

5 - Mesure de Shubnikov-de Haas

Les premières mesures des oscillations de magnétorésistance furent effectuées par Monceau en 1977 (79). Elles furent ensuite reprises par Fleming et al (80) puis par Monceau et Briggs (53).

Dans le plan (b,c), ils observent 3 fréquences. La variation angulaire de toutes ces fréquences est encore incomplète. Ils mettent néanmoins en évidence une surface ellipsoïdale avec une anisotropie de l'ordre de 7, un grand axe orienté parallèlement à l'axe c, de dimensions telles qu'elles ne rempliraient que 1 % de la zone de Brillouin primitive.

Deux masses cyclotron sont mesurées :

$$\begin{aligned}
 & H // c \text{ dans le plan } (b, c) && \frac{m_c}{m_0} \approx 0,3 && m_0 : \text{masse de l'électron} \\
 & H // a^* \text{ dans le plan perpendiculaire} && \frac{m_{ca}}{m_0} \approx 1 \pm 0,2 \\
 & a(b, c)
 \end{aligned}$$

Des mesures d'oscillations Shubnikov-de Haas furent réalisées sous pression (81). La fréquence principale observée quand H est parallèle au plan (b,c) augmente avec la pression indiquant bien une variation du nombre de porteurs lors de la suppression de l'ODC. A 7,7 kbar quand l'ODC est détruite, au lieu d'une fréquence, c'est huit fréquences qui sont observées, montrant ainsi la complexité de la surface de Fermi.

Toutes ces mesures en l'absence d'un calcul de bande précis, ne permettent pas d'obtenir une image fidèle de la surface de Fermi.

6 - Mesure de conductivité thermique

M: Nunez-Rogueiro, Locatelli et al (82) mirent en évidence une anomalie dans la conductivité thermique de NbSe₃ au voisinage de la 2ème transition T₂ = 59 K. L'évidence expérimentale pour une anomalie à la 1ère transition (T₁ = 145 K) n'est pas encore très nette dans leurs travaux. Djurek et Tomic (60) observent eux une diminution de la conductivité thermique à T₁. Après soustraction de la conductivité des phonons, ces derniers estiment l'amplitude de la chute de K_e à 25 % de la conductivité thermique électronique totale. La chute de conductivité calculée d'après la valeur du nombre de Lorentz est à peu près consistante avec leurs valeurs expérimentales. Brill et al (59) ne distinguent d'anomalie ni à T₁, ni à T₂. Ceci est sans doute dû à la forte dispersion de leurs mesures.

7 - Mesure de chaleur spécifique

- Hautes températures

Les premières mesures furent effectuées par Chaussy et al (61) sur un échantillon comprenant de nombreuses fibres (m = 0,8 g), le tout

inclu dans un container rempli d'He. La première mesure mettait en évidence un fort pic d'anomalie (13 % du C_p total). Des essais postérieurs infirmèrent ces résultats, peut-être dus à des problèmes d'absorption et désorption de gaz. Récemment, S. Tomic et al (57), par une technique qui leur avait permis de mettre en évidence des anomalies de chaleur spécifique dans TTF-TCNQ (87), observèrent 2 faibles anomalies dans $NbSe_3$ à T_1 et T_2 .

L'anomalie à T_1 est largement étalée en température semblant montrer l'existence d'effet prétransitional 7 K au-dessus de T_1 . Son amplitude à 145 K $\Delta C_p/C_p$ est de 2,5 %/ R_o , ce qui correspond à une variation d'entropie $\Delta S \approx 0,01 R_o$ (R_o : constante des gaz parfaits).

Une forte chaleur latente de l'ordre de 0,4 $R_o T_C$ est mesurée lors de plusieurs cycles de refroidissement et de chauffage.

A T_2 , ils trouvent une anomalie dans C_p assez étroite en température (~ 1 K) mais avec une hystérésis. L'amplitude de la variation $\Delta C_p/C_p$ est de l'ordre de 1,5 %, ce qui donne $\Delta S \approx 0,005 R_o$. Dans ce cas des indications de l'existence de chaleur latente sont observées.

Il semblerait donc résulter de ce travail que les transitions de phase à T_1 et T_2 soient plutôt du 1er ordre.

- Basse température

En 1976 une mesure préliminaire (61) donnait pour le coefficient de la chaleur spécifique électronique γ une limite supérieure de 5 $\text{erg.g}^{-1}.\text{K}^{-2}$. Lasjaunias (58) a repris récemment ces mesures entre 50 mK et 6 K et obtient $\gamma = 25 \text{ erg.g}^{-1}.\text{K}^{-2}$. Il trouve en fait $C_p = \gamma T + \beta T^{2,8}$. Ce terme en $T^{2,8}$ serait dû à la somme d'un terme en $T^{2,5}$ qui proviendrait d'une certaine raideur transverse des chaînes et d'un terme en T^3 classique, pour la contribution longitudinal. Dans la gamme de température étudiée, il y a contribution des 2 termes, d'où la loi en puissance $T^{2,8}$. L'ordre de grandeur de la température où la loi en T^3 devient prépondérante est $< 0,5$ K, ce qui est très faible et montre que $NbSe_3$ serait, du point de vue réseau, fortement anisotrope.

III - MESURES MAGNETIQUES

A - Susceptibilité à haute température

Nous avons mesuré (40) à 4,2 K la susceptibilité de NbSe_3 ; nous trouvons $\chi = - 2.10^{-7}$ u.e.m./g. Ce composé est faiblement diamagnétique comme TaSe_3 , avec des impuretés magnétiques qui représentent une concentration molaire de l'ordre de 0,04 %. Kulick et al (62) ont effectué des mesures de susceptibilité jusqu'à 300 K. Ils mettent en évidence 2 faibles anomalies aux deux températures de transition. Le pourcentage de variation de χ dépend du diamagnétisme du coeur. Il varie entre 8 % et 29 % à T_1 et entre 3 % et 13 % à T_2 . Estimant avec Wilson que NbSe_3 peut s'écrire $\text{Nb}^{5+}(\text{Se}_2)^{--}\text{Se}^{--}$, nous pensons que dans leurs hypothèses celle de $\text{Nb}^{5+}(\text{Se}_3)^{4-}$ est la plus proche de la réalité. C'est dans ce cas que nous devons avoir les plus faibles anomalies relatives. Ayant oté la contribution du coeur, nous obtenons une susceptibilité électronique positive qui croît avec la température. Si nous calculons à partir de la valeur du γ de la chaleur spécifique la susceptibilité de Pauli, nous trouvons un ordre de grandeur en moins par rapport aux résultats expérimentaux, ceci en prenant pour masse effective $m^* \approx 0,9 m_0$ et $n \approx 1,5.10^{21} \text{ cm}^{-3}$. Par contre, si nous prenons pour masse effective $m^* \approx 6m_0$, qui est l'ordre de grandeur des électrons "d" , nous obtenons une valeur proche du résultat expérimental. Un problème reste donc au niveau de la définition correcte de la masse effective. La conclusion de Kulick était à l'époque fort différente puisqu'il n'avait pas connaissance des mesures précises de chaleur spécifique.

B - Supraconductivité

A basse température, nous avons mis en évidence (40) des chutes résistives vers 2,2 K dont l'amplitude dépend de la valeur du courant et qui sont supprimées par un champ magnétique. Les mesures de Buhrman (64) à l'aide d'un magnétomètre à SQUID permirent de mettre en évidence un très faible effet Meissner (de l'ordre de 1 % de $- 1/4 \pi$) et de confirmer une supraconductivité non massive.

Sous pression par contre, NbSe_3 est totalement supraconducteur à 3,5 K (83) et nos mesures de champ critique révèlent une forte anisotropie (84).

Toutes ces mesures sont développées dans la 2ème partie. De même, nous ne traitons pas ici les propriétés non linéaires de NbSe_3 qui font l'objet de la 3ème partie.

REFERENCES (PART 1)

- 1 - J.J. ANDRE, A. BIERBER et F. GAUTIER, Ann. Phys. I, 145 (1976).
- 2 - G.A. TOOMBS, Physics Reports 40, 181 (1978).
- 3 - R.H. FRIEND and D. JEROME, J. Phys. C, 12, 1441 (1979).
- 4 - P.M. CHAIKIN dans "Synthesis and properties of low dimensional materials", Annals of the New York Academy of Sciences vol. 313, p. 128 (1978).
- 5 - J. BARDEEN dans "Highly conducting one dimensional solids" édité par J.T. Devreese, R.P. Evrard et V.E. Van Doren (Plenum New-York 1979) p. 373.
- 6 - A.J. HEEGER dans "Highly conducting one dimensional solids" édité par J.T. Devreese, R.P. Evrard et V.E. Van Doren (Plenum New-York 1979) p. 69.
- 7 - M.J. RICE, S. STRÄSSLER ET W.R. SNEIDER dans "One Dimensional Conductors" édité par H.G. Schuster (Springer Verlag Berlin 1975) p. 282.
- 8 - M.J. RICE dans "Low dimensional cooperative phenomena", édité par H.J. KELLER (Plenum New-York 1974) p. 23.
- 9 - J. FRIEDEL dans "Electron-phonon interaction and phase transitions", édité par T. Riste (Plenum New-York 1977) p. 1.
- 10 - T.D. Schultz dans "The physics and chemistry of low dimensional solids", édité par Luis Alcacer (D. Reidel Publishing Company 1979) p. 1.
- 11 - S. TOMONAGA, Prog. Theor. Phys. 5, 544 (1950).
- 12 - Yu.A. BYCHKOV, L.P. GOR'KOV, I.E. DZYALOSHINSKII, Sov. Phys. JETP 489 (1966).
- 13 - N. MENYHARD, J. SOLYOM, J. Low Temp. Phys. 12, 529 (1973).
- 14 - H. FRÜHLICH, Proc. R. Soc. A 223, 296 (1954).
- 15 - S.K. CHAN and V. HEINE, J. Phys. F. 3, 795 (1973).
- 16 - M.J. RICE and S. STRÄSSLER, Solid State Commun. 13, 1389 (1973).
- 17 - P.A. LEE, T.M. RICE and P.W. ANDERSON, Phys. Rev. Letters 31, 462 (1973).
- 18 - W. DIETERICH, Adv. Phys. 25, 615 (1976).
- 19 - D.J. SCALAPINO, M. SEARS and R.A. FERREL, Phys. Rev. B, 3409 (1972).
- 20 - C.G. JUPER, Proc. R. Soc. A 227, 214 (1955).
- 21 - D. ALLENDER, J.W. BRAY, J. BARDEEN, Phys. Rev. B 119 (1974).
- 22 - A.W. OVERHAUSER, Phys. Rev. B 3173 (1971).

- 23 - P.A. LEE, T.M. RICE and P.W. ANDERSON, Solid State Commun. 14, 703 (1974).
- 24 - G. GIULIANI and E. TOSSATI dans "Quasi One Dimensional Conductors I", édité par S. Barišić (Springer Verlag Berlin 1978) p. 191.
- 25 - M.V. SADOVSKII, Sov. Phys. Solid State 19, 607 (1977).
- 26 - W.L. Mc MILLAN, Phys. Rev. B 12, 1187 (1975).
- 27 - A. HEEGER and A.F. CARITO dans "One Dimensional Conductors", édité par H.G. Schuster (Springer Verlag Berlin 1975) p. 151.
- 28 - B. RENKER, L. PINTSCHOVIVUS, W. GLÄSER and H. RIETSCHEL and R. COMES dans "One Dimensional Conductors", édité par H.G. Schuster (Springer Verlag Berlin 1975) p. 53.
- 29 - A. ANDRIEUX, H.J. Schulz, and D. JEROME, Phys. Rev. Letters 43, 227 (1979).
- 30 - P. BRÜSCH dans "One Dimensional Conductors", édité par H.G. Schuster (Springer-Verlag Berlin 1975) p. 194.
- 31 - J.L. HODEAU, M. MARZIO, C. ROUCAU, R. AYROLLES, A. MEERSCHAUT, J. ROUXEL and P. MONCEAU, J. Phys. C 11, 4117 (1978).
- 32 - J.A. WILSON, Phys. Rev. B 19, 6456 (1979).
- 33 - J. RIJNSDORP and F. JELLINEK, J. Solid State Chem. 25, 325 (1978).
- 34 - W. BILTZ and A. KÜCHER, Z. Anorg. Allg. Chem. 238, 81 (1938).
- 35 - T. SAMBONGI, K. TSUTSUMI, Y. SHIOZAKI, M. YAMAMOTO, K. YAMAYA and Y. ABE, Solid State Commun. 22, 729 (1977).
- 36 - K. TSUTSUMI, T. SAMBONGI, S. KAGOSHIMA and T. ISHIGURO, J. Phys. Soc. Japan 44, 1735 (1978).
- 37 - C. ROUCAU, R. AYROLLES, P. MONCEAU, L. GUEMAS, A. MEERSCHAUT and J. ROUXEL, Phys. Stat. Sol. 62, 483 (1980).
- 38 - J.C. TSANG, C. HERMANN and M.W. SCHAFER, Phys. Rev. Letters 40, 1528 (1978).
- 39 - A. MEERSCHAUT, J. ROUXEL, P. HAEN, P. MONCEAU and N. NUNEZ-REGUEIRO, J. Physique 40, L157 (1979).
- 40 - P. HAEN, F. LAPIERRE, P. MONCEAU, M. NUNEZ-REGUEIRO and J. RICHARD, Solid State Commun. 26, 725 (1978).
- 41 - J.V. ACRIVOS, J. COÛE, K. YAMAYA and T.H. GEBALLE, to be published in Proceedings on Int. Conference on Low Dimensional Metals, Helsingor, Denmark (1980).
- 42 - T. SAMBONGI, M. YAMAMOTO, K. TSUTSUMI, Y. SHIOZAKI, K. YAMAYA, Y. ABE, J. Phys. Soc. Japan 42, 1421 (1977).

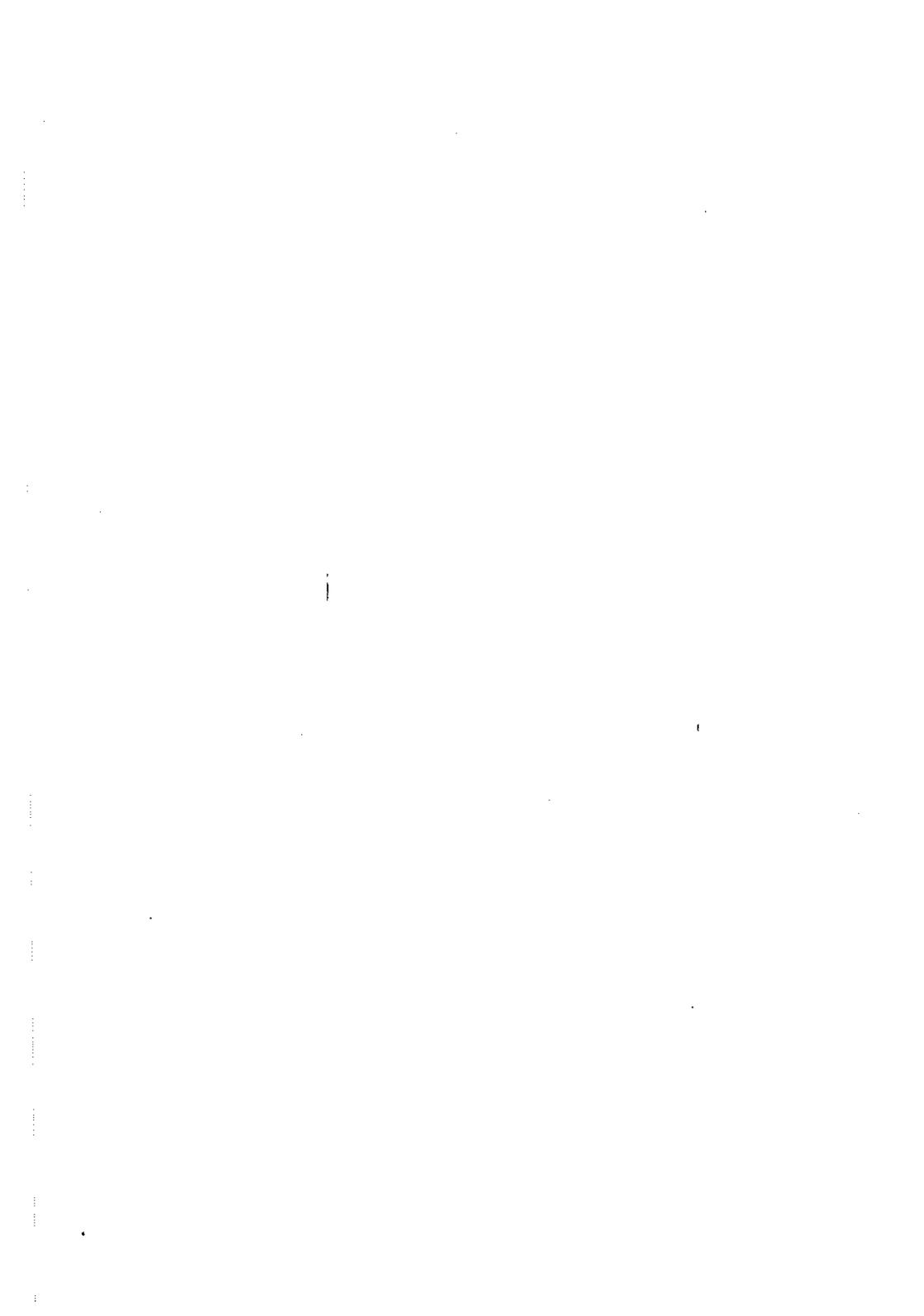
- 43 - K. YAMAYA, T.H. GEBALLE, J.F. KWAK and R.I. GREENE, *Solid State Commun.* 31, 627 (1979).
- 44 - M. YAMAMOTO, *J. Phys. Soc. Japan* 45, 431 (1978).
- 45 - A. MEERSCHAUT and J. ROUXEL, *J. Less Common Metals* 39, 197 (1975).
- 46 - K. TSUTSUMI, T. TAKAOAKI, M. YAMAMOTO, Y. SHIOZAKI, M. IDO, T. SAMBONGI, K. YAMAYA and Y. ABE, *Phys. Rev. Letters* 39, 1675 (1977).
- 47 - R.M. FLEMING, D.E. MONCTON, and D.B. Mc WHAN, *Phys. Rev. B* 18, 5560 (1978).
- 48 - P. HAEN, G. WAYSAND, G. BOCH, A. WAIN TAL, P. MONCEAU, N.P. ONG, A.M. PORTIS, *Journal de Physique* 10, C4-179 (1976).
- 49 - P. HAEN, P. MONCEAU and B. TISSIER, G. WAYSAND, A. MEERSCHAUT, P. MOLINIE and J. ROUXEL, *Ferroelectrics* 17, 447 (1977).
- 50 - G.V. CHESTER dans *Proc. Int. School of Physics "Enrico Fermi"* édité par G. Careri (Academic Press N.Y. 1963) p. 151.
- 51 - M. NUNEZ-REGUEIRO, Thèse Grenoble (1979) non éditée.
- 52 - P. MONCEAU, J. RICHARD et R. LAGNIER, *J. Phys. C* (in press).
- 53 - P. MONCEAU et A. BRIGGS, *J. Phys. C* 11, L-465 (1978).
- 54 - N.P. ONG et P. MONCEAU, *Solid State Commun.* 26, 487 (1978).
- 55 - G.X. TESSEMA et N.P. ONG (à paraître).
- 56 - R.H. DEE et P.M. CHAIKIN et N.P. ONG, *Phys. Rev. Letters* 42, 1234 (1979).
- 57 - S. TOMIC, K. BILJAKOVIC, D. DJUREK et J.R. COOPER, P. MONCEAU et A. MEERSCHAUT, *Solid State Commun.* (in press).
- 58 - J.C. LASJAUNIAS et P. MONCEAU (à paraître).
- 59 - J.W. BRILL, C.P. TZOU, G. VERMA , N.P. ONG (à paraître).
- 60 - D. DJUREK, S. TOMIC (à paraître).
- 61 - J. CHAUSSY, P. HAEN, J.C. LASJAUNIAS, P. MONCEAU et G. WAYSAND, A. WAIN TAL, A. MEERSCHAUT, P. MOLINIE, J. ROUXEL, *Solid State Commun.* 20, 759 (1976).
- 62 - J.D. KULICK et J.C. SCOTT, *Solid State Commun.* 32, 217 (1979).
- 63 - P. HAEN, F. LAPIERRE, P. MONCEAU, M. NUNEZ-REGUEIRO, J. RICHARD, *Solid State Commun.* 26, 725 (1978).
- 64 - R.A. BUHRMAN, C.M. BASTASCHECK, J.C. SCOTT, J.D. KULICK dans "Inhomogeneous Superconductors" edited by D.W. Gubser, T.L. Francavilla, N.Y. American Institute of Physics (1980).
- 65 - R.M. FLEMING et C.C. GRIMES, *Phys. Rev. Letters* 42, 1423 (1979).

- 66 - POUGET, Communication privée.
- 67 - C. ROUCAU, Communication privée.
- 68 - K.K. FUNG et J.W. STEEDS, Phys. Rev. Letters 45, 1696 (1980).
- 69 - P. HAEN, P. MONCEAU, B. TISSIER, G. WAYSAND, A. MEERSCHAUT, P. MOLINIE, J. ROUXEL, LT 14 Conf., Otaniemi, Finland 1975, vol. 5, p. 445.
- 70 - N.P. ONG et J.W. BRILL, Phys. Rev. B 18, 5265 (1978).
- 71 - P.A. LEE et T.M. RICE, Phys. Rev. B 19, 3970 (1979).
- 72 - N.W. FULLER, Thèse Université de Los Angeles, non publiée (1980).
- 73 - N.P. ONG et P. MONCEAU, Phys. Rev. B 16, 3443 (1977).
- 74 - G. GRÜNER, L.C. TIPPIC, J. SANNY et W.G. CLARK, Phys. Rev. Letters 45, 935 (1980).
- 75 - N.P. ONG, Phys. Rev. B 18, 5272 (1978).
- 76 - P. MONCEAU, J. RICHARD (non publié).
- 77 - K. KAWABATA, M. IDO, T. SAMBONGI (à paraître).
- 78 - T. TAKAGAKI, M. IDO et T. SAMBONGI, J. Phys. Soc. Japan 45, L-2039 (1978).
- 79 - P. MONCEAU, Solid State Commun. 24, 331 (1977).
- 80 - R.M. FLEMING, J.A. POLO et R.V. COLEMAN, Phys. Rev. B 47, 1634 (1978).
- 81 - A. BRIGGS, P. MONCEAU, M. NUNEZ-REGUEIRO, J. PEYRARD, M. RIBAUT et J. RICHARD, J. Phys. C Solid St. Phys. 13, 2117 (1980).
- 82 - M. NUNEZ-REGUEIRO et LOCATELLI (à paraître).
- 83 - P. MONCEAU, J. PEYRARD, J. RICHARD et P. MOLINIE, Phys. Rev. Letters 39, 161 (1977).
- 84 - A. BRIGGS, P. MONCEAU, M. NUNEZ-REGUEIRO, M. RIBAUT et J. RICHARD (à paraître).
- 85 - Voir référence 31,32,37,38 dans P. MONCEAU, J. RICHARD et M. RENARD, Part I (à paraître).
- 86 - N.P. ONG, J.W. BRILL, J.C. ECKERT, J.W. SAVAGE, S.K. KHANNA et R.B. SORNOANO, Phys. Rev. Letters 42, 811 (1979).
- 87 - D. DJUREK, K. FRANKOVIC, M. PRESTOR, S. TOMIC, L. GIRAL, J.M. FABRE, Phys. Rev. Letters 38, 715 (1977).



II PARTIE

PROPRIETES SUPRACONDUCTRICES DE NbSe₃



CHAPITRE I



C H A P I T R E I

COEXISTENCE SUPRACONDUCTIVITE - ONDE DE DENSITE DE CHARGE (ODC)

I - INTRODUCTION

En 1964 Little (1) en proposant un nouveau mécanisme pour la supraconductivité, applicable aux corps organiques 1D, relançait la recherche expérimentale aussi bien que théorique sur la possibilité de supraconductivité dans des systèmes 1D.

Comme nous l'avons déjà vu, un système purement 1D ne peut, du fait des fluctuations, avoir de transition de phase qu'à $T = 0$ K. Dans le cas d'un corps 1D plusieurs états de base sont possibles à $T = 0$ K, en particulier l'état supraconducteur et l'état de Peierls. Nous nous intéressons dans ce chapitre à résumer les problèmes liés à la compétitivité entre la stabilité de ces 2 états.

Schématiquement, le système électronique 1D est soumis à 2 instabilités :

- Pour un supraconducteur B.C.S., l'instabilité électronique se traduit par la divergence de la susceptibilité de Cooper à $T = 0$ K et $\omega = 0$ (2)
 $\chi_C^o(2k_F, \omega) = D(\epsilon_F) \text{Log} \frac{E_B}{\omega}$ où χ_C^o est divergent tant pour les systèmes 3D que 1D. Cette instabilité provient du type de la diffusion électronique : dans le cas B.C.S. nous avons interaction entre 2 électrons se trouvant sur des faces opposées de la surface de Fermi (S de F). Ce type de diffusion est souvent appelé "Cooper channel".

- Pour un isolant de Peierls, l'instabilité électronique se traduit par la divergence de la susceptibilité électronique statique χ_q^o mais aussi dynamique $\chi^o(q, \omega)$ qui a le même type de divergence à $T = 0$ K que $\chi_C^o(2k_F, \omega)$ (2).

$$\chi^{\circ}(2k_F, \omega) \sim D(\epsilon_F) \text{Log} \frac{\epsilon_B}{\omega}$$

Mais $\chi^{\circ}(q, \omega)$ n'est pas divergente pour les systèmes 3D). L'interaction se produit alors entre un électron et un trou sur des faces opposées de la S. de F. Ce type d'interaction est souvent notée comme "Peierls channel" ou "zero sound channel".

La résolution théorique du problème d'un système de Fermi purement 1D est particulièrement compliquée, aussi nous ne mentionnerons que les principaux résultats tirés des nombreux articles parus sur le sujet (1 à 15). Après avoir défini les 4 processus d'interaction d'un système de Fermi 1D, nous indiquerons en suivant Klemm et al (3,4) quel type d'ordre peut exister dans une chaîne 1D. Enfin, nous finirons par le cas plus réaliste de chaînes faiblement couplées où des températures de transition non nulles sont possibles.

II - DIFFERENTS PROCESSUS D'INTERACTION POUR UN SYSTEME 1D

Un système de Fermi 1D est caractérisé par une surface de Fermi comprenant 2 plans $\pm k_F$, d'où les interactions électrons-électrons à prendre en considération sont celles dont les transferts de moments sont proches de 0 ou de $2 k_F$

1) Processus à $q \approx 0$

Nous avons 2 processus de ce type : l'un où les électrons sont sur des faces opposées de la surface de Fermi, processus g_2 (voir Fig. 1) et l'autre (g_1) où les électrons sont sur la même face de la surface de Fermi. Pour ces 2 processus, les électrons ont la même direction avant et après la diffusion. C'est ce qu'on appelle une diffusion vers l'avant (forward scattering).

2) Processus à $q \approx 2k_F$

Dans ce cas 2 électrons sur des faces opposées de la S. de F. changent de faces après l'interaction et ils modifient la direction de

leur mouvement. C'est une diffusion vers l'arrière ou (backward scattering) : Processus g_1 .

3) Processus U

Les 3 processus précédents sont des processus normaux. Dans le cas d'une bande à demi remplie, nous pouvons avoir un processus Umklapp avec diffusion simultanée de 2 électrons de la même face de la S. de F. sur l'autre face. C'est le processus g_3 .

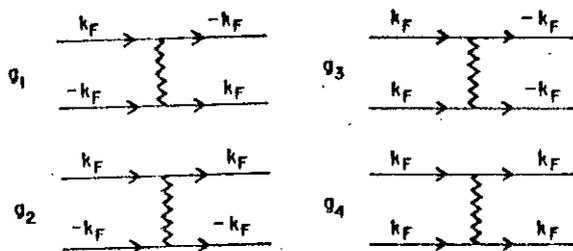


Figure 1

Diagramme représentant les 4 processus d'interaction dans un système de Fermi 1D d'après (7).

L'hamiltonien du système d'électrons de conduction 1D peut s'écrire (2)

$$H = H_0 + H_{int}$$

H_0 : Hamiltonien de Hartree-Fock,

H_{int} : Hamiltonien d'interaction électron-électron.

H_{int} se décompose en quatre parties suivant les quatre processus envisagés ci-dessus. A chaque processus on peut associer l'élément de matrice d'interaction correspondant, proportionnel à la force de cette interaction, qui est habituellement noté g_1 ($i = 1, 2, 3, 4$) (2). Ainsi, suivant les valeurs données aux g_1 , divers résultats sont obtenus.

III - ETAT FONDAMENTAL D'UNE SEULE CHAINE 1D

Même s'il n'y a pas de transition de phase dans un système purement 1D, la question de l'ordre qui s'établit dans une chaîne 1D est intéressante dans la mesure où elle montre quel type d'ordre à longue distance a tendance à s'établir quand T tend vers 0 K. Pour des constantes de couplage pas trop élevées (3) il existe, quand T tend vers 0, quatre types d'ordre possible.

- Onde de densité de charge (ODC) et onde de densité de spin (ODS) provenant du "zero sound channel".

- Supraconductivité de type singulet (SS) ou de type triplet (ST) émanant du "Cooper channel".

Pour traiter ce problème trois types de calcul sont utilisés.

- l'approximation de champ moyen
- la méthode du groupe de renormalisation,
- le modèle de Luttinger.

1 - Approximation de champ moyen

Cette méthode, nous l'avons dit dans la 1ère partie, est très mal adaptée au problème 1D, puisqu'en négligeant les fluctuations elle permet d'obtenir une température de transition non nulle. Néanmoins, elle donne des indications très utiles et fut utilisée par Bychkov et al (5) lors du premier calcul réalisé sur le problème de la coexistence de l'ODC et de la supraconductivité (SS). Ces auteurs (5) considèrent un modèle avec $g_1 = g_2 = g$ et $g_3 = g_4 = 0$, ils en déduisent que les températures de transition vers un état de Peierls et vers un état supraconducteur sont égales. Ils prédisent une transition vers un état ordonné formé de quartets condensés de 2 électrons et 2 trous. Ils calculent d'une part l'effet des fluctuations des déplacements des ions qu'ils trouvent faibles et d'autre part l'effet des fluctuations de la densité électronique qui, bien qu'important, ne doit pas selon eux supprimer la transition supraconductrice.

K. Levin et al (6) prennent $g_1 \neq g_2$ et de plus considèrent une interaction électron-ion; ils en déduisent par un calcul de champ moyen les équations couplées du gap B.C.S. et du gap de Peierls. Dans ce cas, les températures de transition T_p et T_S sont différentes, leur valeur est fonction de la force des constantes de couplage, mais quelles que soient ces valeurs les deux types d'ordre sont incompatibles. Nous avons, soit un état de Peierls, soit un état supraconducteur.

Gutfreund et al (7) donnent un schéma dans le plan $(g_1 - g_2)$ qui est calculé à partir d'une approximation de champ moyen. Ils définissent les températures de transition de chaque type d'ordre pour $T_{c1} = E_c e^{-1/\lambda_1}$, E_c : énergie de coupure de l'ordre de E_F .

λ_1 est la constante de couplage effective, dépendant du type d'ordre avec

$$\lambda_{SS} = \tilde{g}_2 + \tilde{g}_1 \quad \tilde{g}_1 \text{ est } g_1 \text{ en unité de } \pi v_F$$

$$\lambda_{ST} = \tilde{g}_2 - \tilde{g}_1$$

$$\lambda_{ODC} = 2\tilde{g}_1 - \tilde{g}_2$$

$$\lambda_{ODS} = -\tilde{g}_2$$

Si on cherche maintenant dans quelle région du plan $(\tilde{g}_1 - \tilde{g}_2)$ se trouve la température critique la plus élevée, on aboutit au diagramme de la figure 2.

Il est intéressant de remarquer que le calcul de champ moyen, bien qu'approximatif, donne un résultat fort proche de ceux obtenus par des méthodes plus exactes.

Nous précisons dans l'annexe n° II les résultats obtenus, soit par la méthode du groupe de renormalisation, soit par le modèle de Luttinger. Nous résumons également les travaux effectués par Horowitz (13,14) et par Klemm et al (3) sur le problème du type d'ordre dans les chaînes 1D couplées, et sur l'effet de l'interaction retardée. Nous donnons également un bref aperçu des travaux de Balseiro et Falicov (16) sur les couplages bidimensionnels.

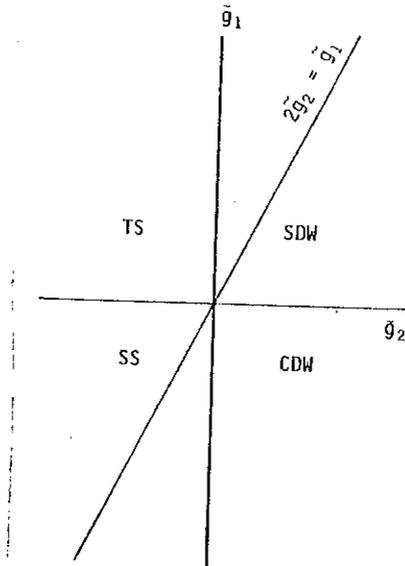


Figure 2 : Région dans le plan $(\tilde{g}_1, -\tilde{g}_2)$ où existe la température de transition de champ moyen la plus élevée d'après (7).

IV - CONCLUSIONS

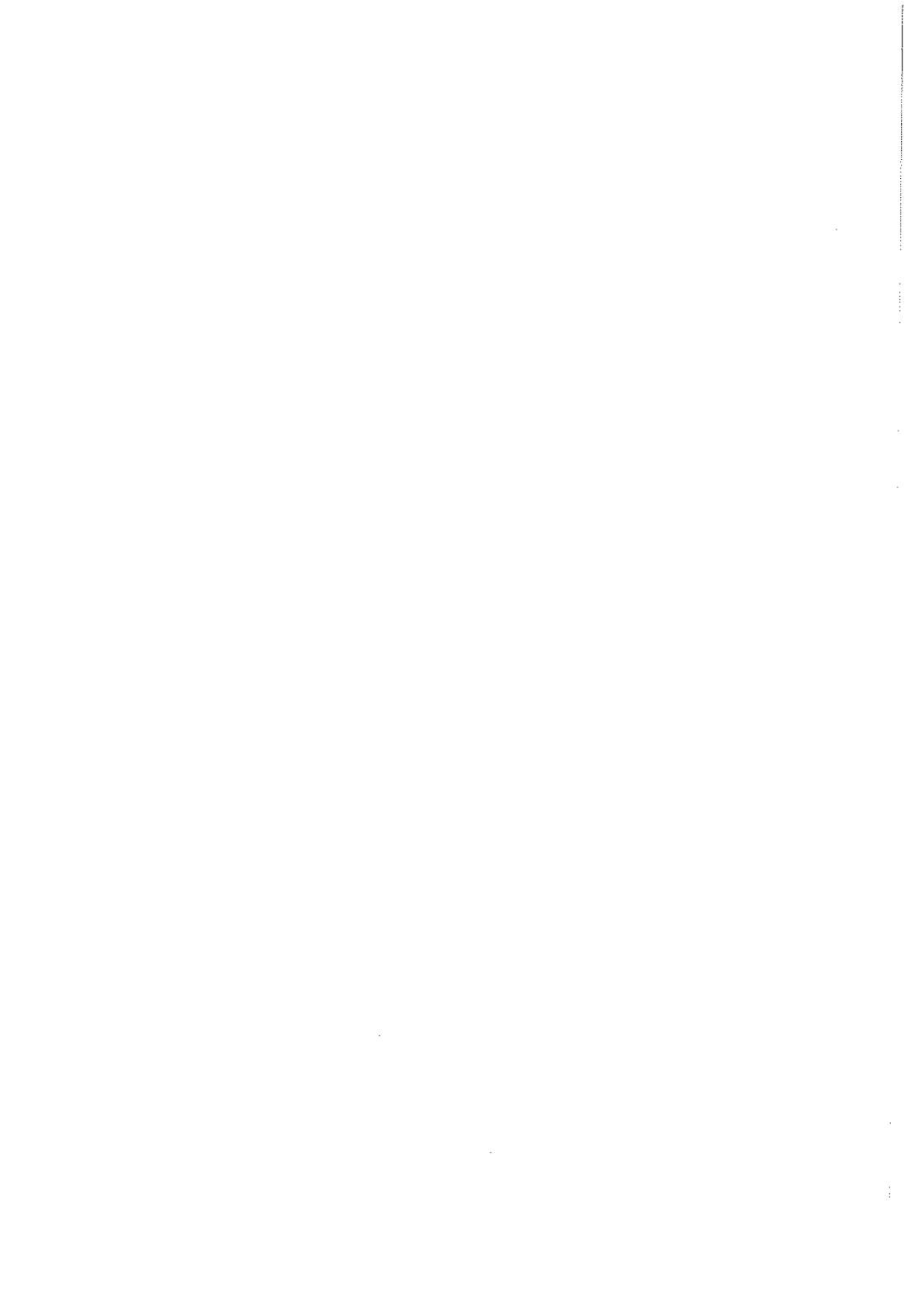
Dans le cas de chaînes 1D non couplées, il apparaît possible d'avoir coexistence des deux ordres : la supraconductivité et l'onde de densité de charge à $T = 0$ K, ceci pour certaines valeurs des constantes d'interaction g_1 et g_2 .

Dans le cas de chaînes faiblement couplées, il faut distinguer deux types de couplage :

- Le couplage coulombien qui permet dans certains cas d'obtenir un ordre ODC, mais jamais d'ordre supraconducteur à $T = 0$ K.
- Le couplage par effet tunnel qui rend les 2 types d'ordre incompatibles, avec prédominance de l'ordre supraconducteur pour de faibles g_1 et de l'ordre ODC pour de forts g_1 . L'introduction d'interactions retardées modifie la ligne de séparation $2g_2 = g_1$. Pour des valeurs élevées de g_2 , l'effet des interactions retardées est important, diminuant T_C et augmen-

tant T_p ($g_1 < 2g_2$). Par contre, il est faible pour des petits g_2 . L'état de Peierls paraît limiter la supraconductivité à une $T_c \propto \frac{\omega_D}{20}$, cette dernière ne peut être augmentée qu'en supprimant l'état de Peierls par exemple par l'effet de la pression.

Dans le cas particulier d'une ODC commensurable pour un système bidimensionnel, tous les états ODC métalliques seraient supraconducteurs à basse température et sous certaines conditions il serait possible de passer d'un état ODC semiconducteur à un état supraconducteur en diminuant la température (16).



CHAPITRE II

CHAPITRE II

SUPRACONDUCTIVITE DE NbSe₃ SOUS PRESSION

I - INTRODUCTION

NbSe₃ est un composé qui, par sa structure, paraît assez unidimensionnel ou tout au moins fortement anisotrope. Il était donc intéressant d'étudier son comportement sous pression. La pression est en effet un outil très utile dans l'étude des propriétés physiques des matériaux anisotropes. Elle peut influencer fortement sur la densité d'état électronique et sur la fréquence moyenne des phonons $\langle \omega^2 \rangle$, deux paramètres fondamentaux dans l'évaluation de la température critique d'un supraconducteur. Ainsi 2H NbSe₂ qui est supraconducteur à 7,2 K et possède également une onde de densité de charge à 33 K, voit sous pression sa température critique supraconductrice augmenter tandis que corrélativement la T_{ODC} diminue jusqu'à s'annuler à P ≈ 36 kbar (17). D'autres composés comme 4Hb TaS₂ deviennent supraconducteurs sous pression. Récemment Jérôme et al (18) ont ainsi obtenu sous pression le premier supraconducteur organique (TMTSF)₂PF₆.

Dans ce chapitre nous traitons donc de l'apparition de la supraconductivité dans NbSe₃ lors de l'application de la pression ($0 \leq P < 10$ kbar). Nous distinguons trois séries de mesure :

- Détermination de la T_c et de la susceptibilité diamagnétique par mesure de l'aimantation. Il apparaît alors que NbSe₃ est un supraconducteur massif avec un effet Meissner total, au-dessus d'une certaine pression.

- Détermination de la T_c par des mesures résistives.

- Mise en évidence de l'anisotropie de champ critique H_{c2} suivant les trois axes \vec{a}^* , \vec{b} et \vec{c} .

II - MESURES MAGNETIQUES

1 - Mesure absolue de susceptibilité

Pour effectuer nos premières mesures d'aimantation sous pression (19) nous avons utilisé une cellule de pression réalisée par MM. PAUREAU (SNCI) et PEYRARD (CRTBT). C'est un cylindre en bronze-béryllium de diamètre extérieur 7 mm et intérieur 2 mm ; l'échantillon est enfermé dans un cylindre en téflon servant de transmetteur de pression. L'application de la pression se fait à température ambiante à l'aide d'une presse qui comprime le cylindre en téflon par l'intermédiaire d'un piston dont la position est bloquée lorsque la pression désirée est atteinte. Le volume utile ne permet de mesurer qu'environ 35 mg de fibres de NbSe_3 . Les mesures d'aimantation furent réalisées dans l'appareil à désaimantation adiabatique de Tholence (CRTBT), ce qui nous donne une gamme de température de mesure comprise entre 50 mK et 10 K. La cellule est comprimée à 300 K. Du fait des variations relatives des coefficients d'expansion thermique du téflon et du bronze-béryllium, entre 300 K et 4,2 K, il apparaît une chute de la pression lors du refroidissement. Pour connaître cette variation Peyrard a mesuré l'évolution de la température critique d'un échantillon d'étain en fonction de diverses pressions établies à 300 K. Connaissant la T_c et le $\Delta T_c / \Delta P$ ($= - 44,5 \cdot 10^{-3}$ K/kbar (49)), il en déduit la pression à basses températures et établit ainsi une calibration $P(4,2 \text{ K}) = f(P(300 \text{ K}))$. La largeur de la transition de l'étain permet également d'obtenir un ordre de grandeur de la distribution des pressions à l'intérieur de la cellule. Ainsi, pour 10 kbar à 300 K la valeur mesurée à 4,2 K est de 6,5 kbar avec une distribution de l'ordre de $\pm 0,4$ kbar.

Un cylindre en téflon entourant l'échantillon, il peut en résulter un gradient thermique entre ce dernier et la cellule de pression. Pour annuler ce gradient nous avons établi un court-circuit thermique entre l'échantillon et le corps de la cellule par l'intermédiaire de nombreux fils de cuivre très purs. Les résultats étant identiques avec et sans fils de cuivre, nous avons estimé que le gradient thermique était négligeable.

Nous avons mesuré trois échantillons de NbSe₃ dans une gamme de pression de 0 à 6,5 kbar (valeurs basses températures). Les résultats sont reproductibles et mettent en évidence l'apparition de la supraconductivité à de très faibles pressions, comme on peut le constater sur la figure n° 1.

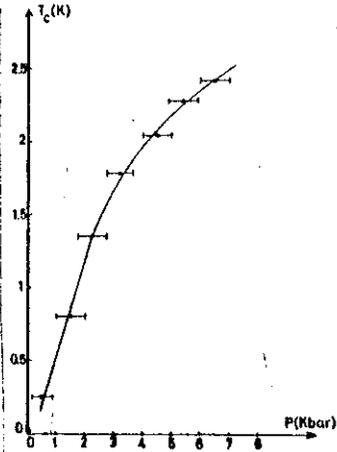


Figure 1 : Variation de la T_c sous pression, par mesure d'aimantation.

La pente au départ montre une forte variation de la T_c avec la pression :

$$\frac{dT_c}{dP} = + 0,6 \text{ K/kbar}$$

Nos mesures sont réalisées à pression croissante de 0 à 6,5 kbar. Nous relâchons ensuite la pression et aucune supraconductivité résiduelle n'est mise à jour jusqu'à des températures de 150 mK. Lors d'essais en pression croissante puis décroissante nous n'observons pas d'irréversibilité dans la mesure de T_c.

Nous montrons sur la figure 2 les courbes $\chi(T)$ qui permettent de déterminer la température critique, celle-ci est prise au milieu de la chute $\chi(T)$. La largeur de transition très élevée de l'ordre de 0,7 à 1,0 K traduit l'inhomogénéité en pression à l'intérieur de la cellule. La valeur résiduelle de $\chi(T)$ correspond à la supraconductivité d'impuretés de NbSe₂ ; en effet

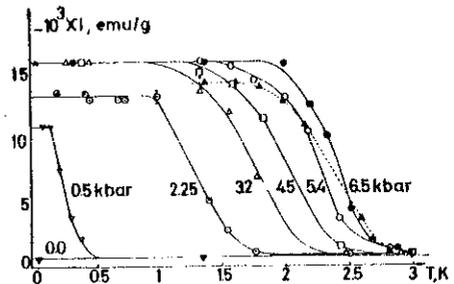


Figure 2 : Variation de $\chi(T)$ sous pression. La courbe en pointillés correspond à un 2ème échantillon.

ce diamagnétisme résiduel disparaît à 7,2 K température critique de NbSe_2 . Le diamagnétisme n'étant pas toujours complet, nous appellerons un peu arbitrairement proportion de volume supraconducteur, le rapport χ apparent sur χ idéal. Pour déterminer ce rapport il nous faut connaître le volume total de l'échantillon. Ceci est réalisé de 2 façons :

- Par la mesure directe des dimensions de l'échantillon après la compression à 10 kbar à température ambiante ($\phi = 1,1 \pm 1$ mm ; $L = 4,3 \pm 0,1$ mm).

- Par la mesure du poids et l'utilisation de la masse volumique de l'échantillon massique. ($m = 22,1$ mg ; $d = 6,4$ g/cm³).

Compte tenu des dimensions de l'échantillon nous avons un facteur de champ démagnétisant $D = 0,1$. En tenant compte de ce facteur, si tout le volume est supraconducteur nous avons dans le premier cas $\chi = 3,61 \cdot 10^{-4}$ u.e.m. et dans le deuxième cas $\chi = 3,05 \cdot 10^{-4}$ u.e.m., à comparer à la valeur expérimentale $\chi = 3,5 \cdot 10^{-4}$ u.e.m. pour les pressions de 3,2 kbar à 6,5 kbar. A la précision de nos mesures nous estimons donc, pour ces pressions, que tout le volume est supraconducteur. Par contre, lors de la mesure à 0,5 kbar environ 76 % du volume est supraconducteur et 83,5 % à 2,25 kbar. Ceci n'est pas un effet du coefficient de champ démagnétisant.

Sur la figure 3 nous montrons une courbe de lère aimantation de NbSe_3 à $T = 1,37$ K et $P = 5,4$ kbar. Pour obtenir cette courbe, nous avons retranché la contribution diamagnétique de NbSe_2 et la contribution de la cellule de mesure à 1,37 K. L'ordre de grandeur de H_{c1} est de 50 Oe. La forme de la courbe est révélatrice d'une très forte irréversibilité en champ d'un supraconducteur de type II.

2 - Mesure relative de susceptibilité

Pour obtenir plus de précisions sur la valeur de T_c et prolonger la courbe $T_c = f(P)$ à plus haute pression, nous avons utilisé une autre cellule de pression (réalisé par MM. PAUREAU et PEYRARD), pouvant atteindre

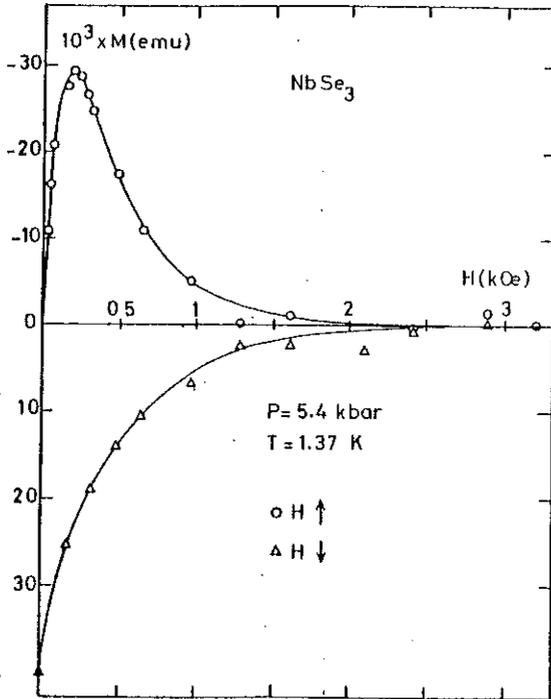


Figure 3 : Courbe d'aimantation pour un échantillon à $P = 5,4 \text{ kbar}$ et $T = 1,37 \text{ K}$.

10 kbar à 4,2 K (20). Son volume intérieur utile nous permet d'introduire 0,8 g au lieu de 30 mg. Le transmetteur de pression est là encore du téflon, mais l'évaluation de la pression se fait systématiquement à froid par la détermination de la T_c d'un échantillon d'indium placé dans la cellule au-dessus de l'échantillon. Nous avons déterminé T_c par une méthode inductive alternative dans un appareillage mis au point par J. PEYRARD, fonctionnant entre 1,2 K et 20 K.

Les courbes de transition pour un échantillon de NbSe_3 et une pastille d'indium sont montrées sur la figure 4. La largeur de transition pour NbSe_3 , de l'ordre de 0,2 à 0,4 K, est nettement plus faible que lors de nos premières mesures, semblant indiquer une meilleure homogénéité

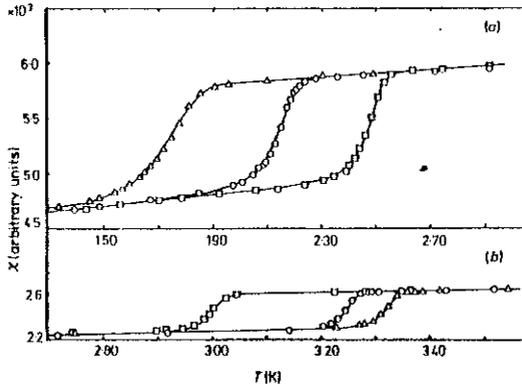


Figure 4 : Variation de l'inductance mutuelle d'un échantillon de NbSe₃ (a) et d'un disque d'indium (b) (servant à la détermination de la pression).

de la pression. Cette dernière est estimée à 0,5 kbar d'après les mesures de la largeur de transition de l'indium. Nous avons une T_C à pression nulle de 3,381 K et une largeur de transition $\Delta T_C \approx 35$ mK. Sous pression T_C varie. Par contre, ΔT est constant pour P compris entre 2 kbar et 10 kbar. Sa valeur est alors de 53 mK. Cette variation de ΔT de 18 mK correspond à un ΔP de 0,5 kbar si l'on assume $\Delta T_C / \Delta P = 37,8$ mK/kbar (21).

Nous avons mesuré 2 échantillons (cf. figure 5). Le premier (Echantillon C, $m = 0,56$ g) en pression décroissante de 10 kbar à 1,6 kbar, le deuxième (Echantillon D, $m = 0,79$ g) en pression croissante puis décroissante. L'examen de ces résultats fait ressortir quelques points importants :

- Pour $P \geq 6$ kbar, la T_C est constante et égale à 2,46 K, ceci de façon reproductible.
- Pour $P < 5$ kbar, la courbe $T_C = f(P)$ est fortement irréversible, mais là encore les résultats sont reproductibles. Nous pourrions supposer lors des mesures à pressions décroissantes avoir une pression réelle supérieure à la pression mesurée mais dans ce cas le sens de l'irréversibilité serait l'opposé de celui que nous observons.

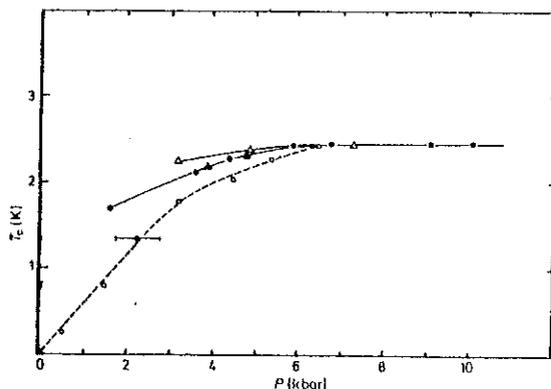


Figure 5 : Variation de la T_c sous pression par mesure d'aimantation.

- o : résultats reportés figure 1
- : échantillon C en pression décroissante ;
- Δ échantillon D en pression croissante ;
- ▲ échantillon D en pression décroissante.

Les mesures de susceptibilité sont relatives mais la comparaison entre les valeurs de χ pour l'indium et pour $NbSe_3$ font apparaître si on tient compte du coefficient de champ démagnétisant qu'au moins 75 % du volume est supraconducteur. Cette valeur approximative est en accord avec nos premiers résultats.

Nos 2 séries de mesures ne concordent qu'à haute pression ; si l'on ajoute à cela les hautes valeurs de ΔT obtenues avec la première cellule il apparaît que le désaccord provient surtout des problèmes d'homogénéité de pression.

III - TRANSITIONS RESISTIVES

Pour l'étude des transitions résistives sous pression nous avons alors utilisé une cellule de pression construite par M. RIBAUT (Orsay) où le fluide transmetteur est un mélange d'isopentane et de méthyl-2 pentane. Les pressions sont déterminées à 300 K et à 77 K grâce à une résistance de manganin placée près de l'échantillon et précédemment cyclée en pression

(utilisation de la calibration, Itskevich (22)). Une perte de pression de 3,5 kbar à 4,5 kbar est enregistrée entre la valeur obtenue à 300 K et celle à 77 K. Cette perte est d'autant plus importante que la pression à 300 K est plus faible. Nous déterminons la valeur de la résistance des monocristaux par une méthode continue en deux fils, ce qui entraîne à 4,2 K, compte tenu des résistances de contact, une résistance résiduelle élevée et variable avec la pression (de 3,2 à 4 Ω). Les courbes de transition résistives sont montrées figure 6. Nous avons décalé ces courbes en R, de façon à avoir la même valeur à 4,2 K. La température critique à

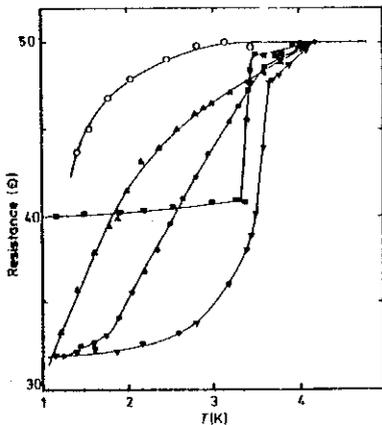


Figure 6 : Transition \grave{a} résistives supra-conductrices en fonction de la pression. P (kbar) : (o) 4.3 ; (Δ) 5.0 ; (\bullet) 5.5 ; (∇) 6.1 ; (\blacksquare) 7.25 ; les courbes sont décalées en ordonné pour avoir la même valeur à 4,2 K.

7,2 kbar et à 6,1 kbar est définie par température de la chute rapide de R. Dans les autres cas T_c est prise au milieu de la chute résistive ce qui nous donne une largeur de transition ΔT de 1,5 à 2 K, alors qu'à 7,2 kbar ΔT est de 0,1 K. La variation de la T_c avec la pression est visible sur la figure 7, il en ressort un fort désaccord avec nos mesures magnétiques.

Par mesure d'aimantation T_c pour P supérieur à 6 kbar sature à 2,5 K et reste constant jusqu'à 10 kbar. Pour P < 6 kbar T_c décroit lentement jusqu'à 1,8 K vers 2 kbar.

Par mesure résistive T_c est maximum à 3,5 K pour décroître ensuite légèrement quand la pression augmente. De plus T_c chute très brusquement entre 4 kbar et 6 kbar.

Nous n'avons pas actuellement d'explications claires de ce phénomène ; il n'est pas impossible qu'il y ait un effet du fluide transmetteur

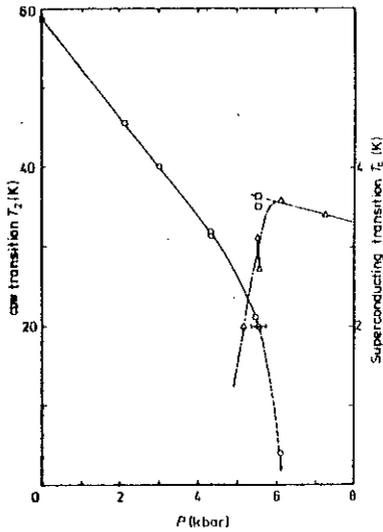


Figure 7 : Variation de la température de transition T_2 (ODC) (o) et de la température critique supraconductrice T_c en fonction de la pression.

Δ : Défini comme le milieu de la transition résistive.

\square : Défini par l'extrapolation des champs critiques.

de pression, mais nous n'avons pas encore pu éclaircir ce point.

IV - ANISOTROPIE DE CHAMP CRITIQUE

Avant de donner les résultats que nous avons obtenus dans ce domaine, nous résumons le modèle de Turkevich et Klemm (23) sur les champs critiques d'un composé filamentaire.

I - Modèle de Turkevich et Klemm

Ceux-ci ont étendu aux composés filamenteux le modèle de Lawrence et Doniach (24) sur l'anisotropie de champs critiques dans un composé en couches. Dans ce premier modèle quand H est perpendiculaire aux plans les fluxoïdes ont une section circulaire et les courants de vortex circulent librement dans les couches. Le champ H_{c2} est le même que celui d'un supraconducteur massif, c'est-à-dire $H_{c2\perp} = \Phi_0 / 2\pi\xi_{\parallel}^2$ où Φ_0 est le quantum de flux et ξ_{\parallel} la longueur de cohérence parallèle aux couches.

Quand H est parallèle aux couches, il y a des différences de phase entre les couches et les courants de vortex circulent dans les plans et tunnelent d'une couche à l'autre comme un courant Josephson. A basses températures il existe une température T^* où les plans sont découplés, ξ est alors inférieure à la distance de séparation "S" entre les plans et $H_{c2//}$ diverge. Par contre, près de T_c où ξ est nettement supérieure à "S", les champs critiques sont donnés par un modèle classique d'anisotropie de masse effective

$$H_{c2} = \frac{\Phi_0}{2\pi\xi_{//}\xi_{\perp}}$$

où ξ_{\perp} est la longueur de cohérence intercouches.

Nous avons alors

$$\frac{H_{c2//}}{H_{c2\perp}} = \frac{\xi_{//}}{\xi_{\perp}} = \left(\frac{m_{\perp}}{m_{//}}\right)^{1/2} = \epsilon^{-1}$$

et la dépendance angulaire de H_{c2} est donnée (23) par

$$H_{c2}(\theta) = \frac{H_{c2\perp}}{(\sin^2\theta + \epsilon^2\cos^2\theta)^{1/2}}$$

Ce modèle a été étendu par Turkevich et Klemm (23) au cas des filaments supraconducteurs. Lorsque H est perpendiculaire aux filaments, orientés parallèlement à l'axe z par exemple, le courant de vortex circulera classiquement dans les filaments et tunnellerà entre filaments par couplage Josephson. Ce cas est identique au cas de H parallèle aux couches vu précédemment. Quand H est parallèle aux filaments le courant de vortex ne circulera que par couplage Josephson. Dans ce cas, nous avons encore une température T^* où les filaments se découplent et où H_{c2} est infini. En fait, les valeurs infinies de $H_{c2\perp}$ ou $H_{c2//}$ résultent de l'approximation sur la dimension du diamètre des filaments qui est pris comme égal à zéro.

En faible champ près de T_c l'évolution angulaire des H_{c2} est décrite par le modèle de masses effectives et est donnée par les 2 formules.

Dans le plan (x,y) perpendiculaire aux filaments ($\theta = \pi/2$, $0 \leq \phi \leq \pi/2$)

$$Hc_{2\perp}(T, \phi) = \frac{\phi_0}{2\pi\xi^2(T)} \left[\epsilon_x^2 \cos^2 \phi + \epsilon_y^2 \sin^2 \phi \right]^{-1/2} \sum_{n=0}^{\infty} a_n \phi \left[\frac{T - T_c}{T_c} \right]^n \quad (a)$$

avec $\epsilon_x = \frac{m}{M_x}$, $\epsilon_y = \frac{m}{M_y}$, M_x et M_y sont les masses interchaines suivant les directions x et y.

M_x et M_y étant définis à partir des paramètres de couplage interchaines Josephson

$$\zeta_x = \frac{\hbar^2}{2M_x a^2} \quad \zeta_y = \frac{\hbar^2}{2M_y c^2} \quad a \text{ et } c \text{ étant les distances entre filaments.}$$

m est la masse de l'électron libre.

On peut espérer que, dans un modèle de liaisons fortes, les masses "apparentes" M_x et M_y , liées chez Turkevich et Klemm à la probabilité de saut Josephson, sont équivalentes aux masses effectives de bande, à condition de prendre pour m la masse effective longitudinale.

Au premier ordre la formule (a) est prise avec $a_n = a_0 = 1$.

Au deuxième ordre tous les a_n étant positifs il en résulte une courbure positive de $Hc_2(T)$, cette courbure étant d'autant plus importante qu'on est proche de la température de découplage T^* . Ainsi l'évidence expérimentale d'une courbure positive dans Hc_2 reflète un certain découplage des filaments.

Pour H parallèle à l'axe z des filaments nous avons alors au 1er ordre

$$Hc_{2//}(T, \theta) = \frac{\phi_0}{2\pi\xi^2(T)\epsilon_y} \left[\sin^2 \theta + \epsilon_x^2 \cos^2 \theta \right]^{-1/2} \quad (b)$$

$(\phi = \frac{\pi}{2}, 0 \leq \theta \leq \frac{\pi}{2})$

$Hc_{2//}$ a également au deuxième ordre la même courbure positive que $Hc_{2\perp}$.

2 - Mesures de champ critique

Nous avons réalisé des mesures de champ critique pour H variant continument dans le plan (a^*, b) et également pour $H // \vec{a}^*$. Compte tenu de la forme de la cellule unité, les vecteurs du réseau réciproque sont tels que \vec{b} et \vec{b}^* sont colinéaires et perpendiculaires au plan (a^*, c) où \vec{a}^* est perpendiculaire à \vec{c} .

Les cristaux de $NbSe_3$ grossissent de façon à former un parallélépipède rectangle, les mesures aux rayons X permettent d'identifier les différentes dimensions du cristal avec les trois axes a^* , b , c comme le représente la figure 8.

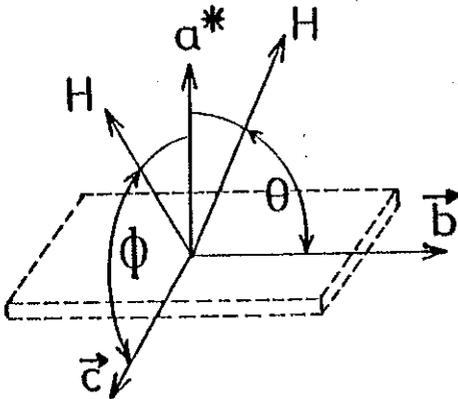


Figure 8 : Positionnement d'un échantillon de $NbSe_3$ dans le trièdre a^*, b, c .

Dans une première série de mesures l'échantillon est collé sur sa face bc et se trouve dans un plan vertical, le champ magnétique produit par un électroaimant tournant ($H < 10$ kOe) est donc orienté dans un plan horizontal et peut ainsi varier dans le plan (a^*, b) . La détermination de a^* et de b se fait en cherchant les maxima et minima de magnétorésistance correspondant aux orientations transverses et longitudinales.

Nous avons alors déterminé

- à 7,4 kbar la variation angulaire de H à $T = 1,99$ K
- à 5,5 kbar et à 7,4 kbar la variation de $Hc_{2//}$ et $Hc_{2\perp}$ en fonction de la température.

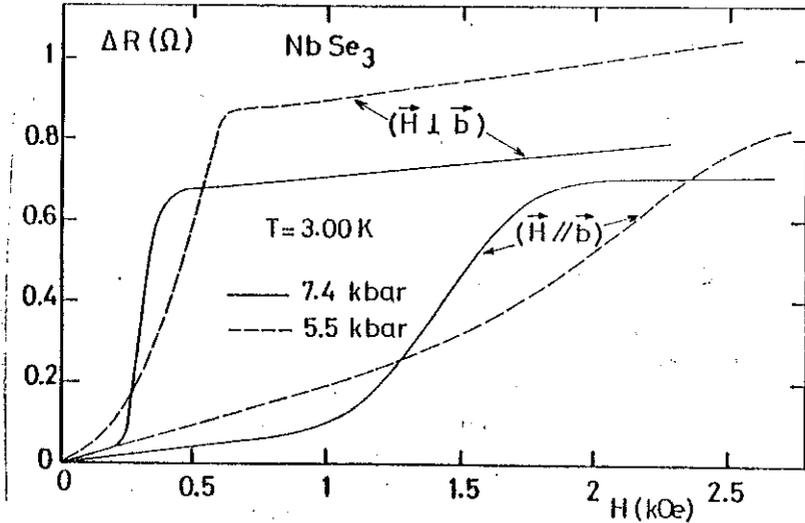


Figure 9 : Variation de la transition résistive en fonction du champ magnétique pour 2 pressions $P = 5,5$ et $7,4$ kbar.

Nous montrons sur la figure 9 le type de transition que nous avons en champ magnétique. La détermination de H_{c2} d'après ces courbes se fait en prenant le point d'inflexion des courbes $\Delta R = f(H)$.

L'évolution des champs critiques en fonction de la température est représentée sur la figure 10. Les températures critiques déterminées à partir de $H_{c2//}$ et $H_{c2\perp}$ sont consistantes entre elles et également avec les valeurs obtenues par mesures résistives (cf. figure 7). La courbure positive très nette dans le cas des champs parallèles peut s'expliquer dans le cadre du modèle de Turkevich et al (23) par un découplage entre les chaînes.

Le rapport $\frac{H_{c2//}}{H_{c2\perp}}$, à une pression fixée, ne varie pas avec la température. Il y a néanmoins une certaine dispersion comme on le constate à l'analyse du tableau n° I. Ce rapport paraît également peu varier avec la pression.

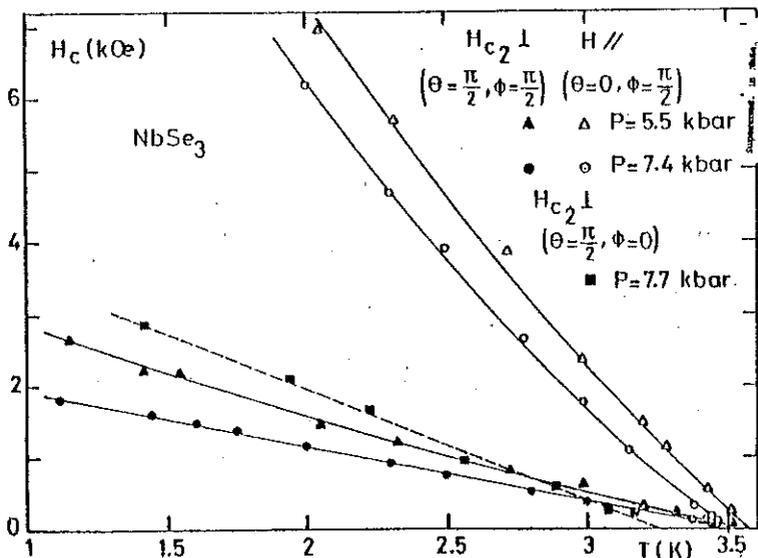


Figure 10 : Courbes des champs critiques $H_{c2//}$ et $H_{c2\perp}$ en fonction de la température et pour 2 pressions 5,5 et 7,4 kbar.

Tableau n° I

P (kbar)	T(K)	$H_{c2//}$ ($// \vec{b}$)		$\frac{dH_{c2//}}{dT}$ ($// \vec{b}$)	$\frac{dH_{c2\perp}}{dT}$ ($// \vec{a}^*$)	$\frac{dH_{c2\perp}}{dT}$ ($// \vec{c}$)
		$H_{c2\perp}$	($// \vec{a}^*$)			
5,5	2,2	5,4		4,62	0,90	
"	2,51	5,1				
"	2,82	4,6				
"	3,48	5,7				
"	3,54	5,9				
7,4	1,99	5,7		4,20	0,82	
"	2,30	5,5				
"	2,59	4,9				
"	2,83	5,0				
"	2,99	5,0				
"	3,17	4,8				
"	3,42	5,2				
7,7						1,58

Pentes initiales des champs critiques (en $kg.K^{-1}$) et rapport d'anisotropie dans le plan a^*b à 2 pressions et diverses températures.

Lors de l'étude des oscillations de Shubnikov-de Haas sous pression, Briggs et al (20) ont pu mesurer Hc_2 orienté non plus suivant \vec{a}^* mais suivant \vec{c} . L'évolution de ce champ en fonction de la température à 7,7 kbar est montrée sur la figure 10. Le rapport entre $Hc_{2\perp}$ ($\theta = \pi/2$, $\phi = \pi/2$) et $Hc_{2\perp}$ ($\theta = \pi/2$, $\phi = 0$), de l'ordre de 0,5, est révélateur d'une anisotropie dans le plan perpendiculaire à b. Il est donc intéressant de vérifier si la théorie de Turkevich est applicable à $NbSe_3$.

$NbSe_3$ est formé de chaînes parallèles à l'axe b et la distance minimale entre chaînes est de l'ordre de 4,5 Å. Dans le cas isotrope à 0 K, Hc_2 nous est donné par

$$Hc_2 = \frac{\Phi_0}{2\pi\xi_c^2(0)}$$

Si nous extrapolons la courbe de Hc_2 ($\theta = \pi/2$, $\phi = \pi/2$) jusqu'à 0 K nous obtenons $\xi_c(0) \approx 360$ Å. Cet ordre de grandeur très supérieur à la distance interchaînes entraîne que le modèle de masses effectives décrit par la théorie de Turkevich paraît applicable à $NbSe_3$.

Pour T proche de T_c en champ faible la variation de $Hc_2(\theta)$ est donnée par

$$(\text{à } \phi = \pi/2) \quad Hc_2(\theta) = \frac{\Phi_0}{2\pi\xi_c^2(T) \epsilon_c (\sin^2\theta + \epsilon_{a^*} \cos^2\theta)^{1/2}} \quad (b')$$

où $\epsilon_c = (\frac{m_b}{m_c})^{1/2}$, $\epsilon_{a^*} = (\frac{m_b}{m_{a^*}})^{1/2}$, m_b , m_c et m_{a^*} étant les masses effectives dans la direction indiquée.

On peut réécrire la relation (b')

$$Hc_2(\theta) = \frac{Hc_{2\perp}(\theta=\pi/2)}{(\sin^2\theta + \epsilon_{a^*} \cos^2\theta)^{1/2}} \quad (c)$$

$Hc_{2\perp}(\theta = \pi/2)$ est Hc_2 orienté suivant \vec{a}^* .

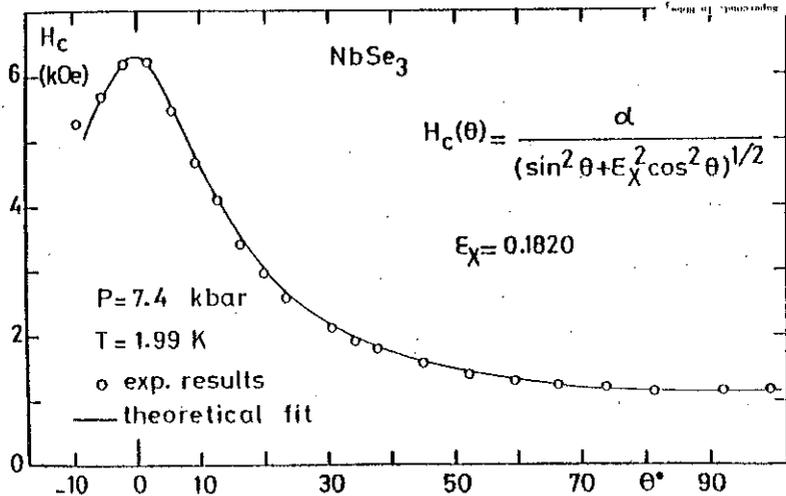


Figure 11 : Variation angulaire de H_c dans le plan a^*b (○) à $T = 1,99$ K et $P = 7,4$ kbar et courbe théorique déduite de la formule (2) du texte.

Nous reportons dans la figure 11 les points expérimentaux $H_{c2}(\theta) = f(\theta)$ et la courbe théorique calculée d'après la formule (c) en prenant ϵ_{a^*} de telle façon à avoir le meilleur accord avec la courbe expérimentale. La valeur calculée de ϵ_{a^*} est 0,182 fort proche de la valeur 0,185 obtenue expérimentalement

$$\epsilon_{a^*} = \frac{H_{c2\perp}}{H_{c2\parallel}} \quad (\theta = \pi/2, \phi = \pi/2)$$

$$\epsilon_{a^*} = \frac{H_{c2\perp}}{H_{c2\parallel}} \quad (\theta = 0, \phi = \pi/2)$$

Cette valeur de ϵ_{a^*} entraîne une anisotropie des masses dans le plan (a^*, b) de $30 (m_{a^*} \approx 30 m_b)$.

De même le rapport entre les $H_{c2\perp}$ l'un parallèle à a^* et l'autre à c^* conduit à

$$\frac{H_{c2\perp}(\theta = \pi/2, \phi = \pi/2)}{H_{c2\perp}(\theta = \pi/2, \phi = 0)} = \frac{\epsilon_{a^*}}{\epsilon_c} \approx \frac{1}{2}$$

d'où

$$\epsilon_c \approx 2\epsilon_{a^*}$$

ce qui implique

$$\underline{m_c \approx 7,65 m_b} \quad \text{et} \quad \underline{m_{a^*} = 4 m_c} \quad (d)$$

Les mesures de Shubnikov-de Haas effectuées à pression atmosphérique par Monceau permettent également d'obtenir un ordre de grandeur des masses effectives dans le plan (a^*, c).

Pour le champ H parallèle à \vec{c} nous avons la masse cyclotronique $M_c \approx 0,3 m$: masse de l'électron et pour H parallèle à $\vec{a^*}$, $M_{a^*} \approx m$. Dans l'hypothèse simplificatrice d'un ellipsoïde nous pouvons déterminer M_c et M_{a^*} en fonction des masses effectives :

$$\begin{aligned} M_c &= \sqrt{m_{a^*} m_b} \approx 0,3 m_0 & \text{d'où} & \frac{m_c}{m_{a^*}} \approx 11 \\ M_{a^*} &= \sqrt{m_c m_b} \approx m_0 & & \end{aligned} \quad (e)$$

Le désaccord entre les résultats (d) et (e), en dehors du fait que ces valeurs sont approximatives, nous fait conclure que l'effet de la pression est important et qu'on ne peut comparer les résultats des mesures avec et sans pression. En effet, nos mesures sont effectuées sous $P \sim 6$ kbar, c'est-à-dire correspondent à la disparition de la 2ème ODC et seraient à comparer à l'état haute température des bandes correspondantes. Celles de Briggs et al, sont effectuées à pression nulle et reflètent les bandes déformées par l'ODC.

V - DISCUSSIONS

Quelle est la dimensionalité de $NbSe_3$ à basse température ? Déjà la mise en évidence par Hodeau et al (25) de liaisons Nb-Se dans le plan ($a-c$) donnait à ce composé un caractère plutôt 2D. Les mesures d'oscillations de Shubnikov-de Haas (26) à 1,5 K, sous pression atmosphérique, renforcent également le côté tridimensionnel anisotrope de $NbSe_3$ à basse température. Sous pression à 7,7 kbar, pour H orienté suivant

l'axe \vec{c} , c'est huit fréquences indépendantes que Briggs et al (20) observent au lieu d'une à $P = 0$ kbar.

La surface de Fermi de NbSe_3 sous pression paraît ainsi fort complexe et nous pouvons considérer à basse température NbSe_3 comme un composé tridimensionnel anisotrope.

Les théories 1D sur la coexistence supraconductivité-onde de densité de charge apparaissent dans ce cas mal adaptées pour expliquer l'apparition de la supraconductivité. La théorie de Balseiro et Falicov (16) qui concerne les composés en couches, serait peut-être la plus applicable. Des mesures préliminaires de conductivité dans l'infra-rouge ne permettent pas de déterminer un gap, NbSe_3 aurait-il un état ODC métallique, avec à basse température un état stable supraconducteur comme le prédit Balseiro (16) ?

Si l'on considère NbSe_3 comme un supraconducteur classique, il est possible de supposer que l'équation de la T_C donnée par McMillan est applicable et alors il faut s'intéresser à la variation du paramètre de couplage électron-phonon λ :

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

où $N(E_F)$: densité d'état au niveau de Fermi,

$\langle I^2 \rangle$: élément de matrice de l'interaction électron-phonon,

$\langle \omega^2 \rangle$: valeur moyenne des fréquences des phonons.

La pression peut jouer essentiellement sur 2 termes $N(E_F)$, $\langle \omega^2 \rangle$.

Dans les dichalcogénures de métaux de transition comme 2H NbSe_2 , une explication de l'augmentation de la T_C sous pression est donnée par Friedel (27). Il considère que la pression affaiblit l'ODC en réduisant le "nesting" des surfaces de Fermi (S. de F.) d'où possibilité de récupérer de nouvelles aires de la S. de F., auparavant affectées par le gap, et ainsi d'augmenter $N(E_F)$ et donc T_C . L'examen de la figure 5 montre bien une

augmentation progressive de la T_c en fonction de la pression, avec saturation vers 2,5 K pour des pressions telles que l'ODC est particulièrement supprimée (cf. fig. 7). Il ressort des mesures de Shubnikov-de Haas sous pression que la densité de porteurs dans certaines poches de la S. de F. est augmentée et que la forme de la surface de Fermi est affectée (8 fréquences à 7,7 kbar, au lieu d'une à 0 kbar). Ces mesures vont dans le sens d'une variation de la densité d'état et d'une diminution du "nesting" des S. de F.

Nous n'avons pas actuellement de mesures physiques nous permettant de dire quelle est l'évolution de $\langle \omega^2 \rangle$ sous pression. Testardi (28) utilise l'importance du "mode mou" pour expliquer l'augmentation de la T_c dans les supraconducteurs de la famille des $A15$. Pour $NbSe_3$ le "mode mou" peut diminuer $\langle \omega^2 \rangle$ tant que : $T_{CDW} > T_c$, ce qui entraîne un maximum de la T_c à $T_c \approx T_{CDW}$. Les mesures résistives portées sur la figure 7 indiquent une T_c maximum de 3,5 K vers 6 kbar, pression pour laquelle l'ODC est pratiquement supprimée, ce qui est en accord avec la théorie de Testardi. Par contre, comme nous l'avons vu, les résultats reportés sur la figure 5 sont contradictoires.

Des mesures résistives et magnétiques sous pression hydrostatique d'hélium sont en préparation pour essayer de clarifier ce problème.

Les dernières mesures de chaleur spécifique (29) effectuées entre 50 mK et 6 K ont mis en évidence un terme due aux phonons non pas en T^3 mais en $T^{2,8}$. Cet écart à la loi en T^3 classique est interprété comme provenant des modes transverses anormaux, dus à des déformations de flexion le long des chaînes. Il en résulte à très basses températures une loi en T^3 classique ; aux températures moyennes, l'effet des modes transverses anormaux devient important et la distribution de fréquence n'est plus en ω^2 mais en $\omega^{3/2}$ entraînant une chaleur spécifique en $T^{5/2}$. Dans la zone de température intermédiaire, il y a donc contribution d'un terme en T^3 et d'un terme en $T^{5/2}$ d'où le terme en $T^{2,8}$. Pour $NbSe_3$ il semble que la déviation à la loi en T^3 se poursuive jusqu'à 0,5 K. La structure de $NbSe_3$ en particulier l'existence des faibles liaisons de Van der Waals suivant

l'axe a^* rend ce composé très sensible à la pression. Il paraît donc vraisemblable de supposer que la pression augmentera le caractère 3D de NbSe_3 mais ici une tridimensionalité au sens du réseau et non pas au sens électronique, donc λ qui dépend fortement du spectre des phonons risque de varier fortement et T_c également.

Il est donc fort difficile actuellement de déterminer quel est le paramètre principal dans l'évolution de T_c , autant $N(E_F)$ que $\langle \omega^2 \rangle$ ont de nombreuses raisons de varier sous pression et nos mesures ne nous permettent pas de faire la décision.

CHAPITRE III

C H A P I T R E III

SUPRACONDUCTIVITE SOUS PRESSION NORMALE

I - INTRODUCTION

L'étude de la résistivité de NbSe_3 sous pression normale aux températures inférieures à 4,2 K, révèle des chutes résistives vers 2,5 K d'amplitude variant entre 20 % et 70 % de la valeur à 4,2 K. La suppression de ces chutes en fonction de la densité de courant et du champ magnétique fut ensuite interprétée comme l'apparition de supraconductivité, mais l'existence d'un très faible effet Meissner (30) posait le problème du type de supraconductivité observé. TaSe_3 dont les propriétés résistives à hautes températures sont fort différentes de celles de NbSe_3 , a un comportement en dessous 4,2 K assez identique. On observe également des chutes résistives vers 2 K (31), mais qui sont presque totales. L'effet du courant est identique et l'effet du champ magnétique est particulièrement net. Il conduit à des anisotropies de champ critique dans le plan des chaînes de l'ordre de 27 et dans le plan perpendiculaire aux chaînes de l'ordre de 24. Mais, comme dans NbSe_3 , on n'observe qu'un très faible effet Meissner. TaSe_3 comme NbSe_3 a une structure formée de chaînes parallèles. Il n'existe simplement que 4 chaînes (au lieu de 6 pour NbSe_3) dans la cellule unité. Avant de discuter l'origine de cette supraconductivité, nous allons reporter nos mesures résistives en dessous de 4,2 K sur des échantillons purs. Le cas des échantillons dopés et compactés sera ensuite étudié et nous finirons par un résumé des mesures magnétiques de Buhman et al (30) indispensable à la compréhension du problème.

II - MESURES RESISTIVES

Les premières mesures de chutes résistives (pour $T < 4,2$ K) furent effectuées dès le début de l'étude de NbSe_3 , dans l'appareil de résistivité de Haen, entre 1,3 K et 4,2 K et dans le réfrigérateur à dilution de Mignot pour $7 \text{ mK} < T < 4,2$ K.

La résistance est mesurée par la technique classique en 4 fils soit en courant continu, soit par une méthode de pont alternatif basse fréquence. Un ensemble de résultats (32) est reporté sur la figure 1 pour un échantillon formé d'un paquet de fils, et de rapport de résistance (RRR) entre 300 K et 4,2 K de 80.

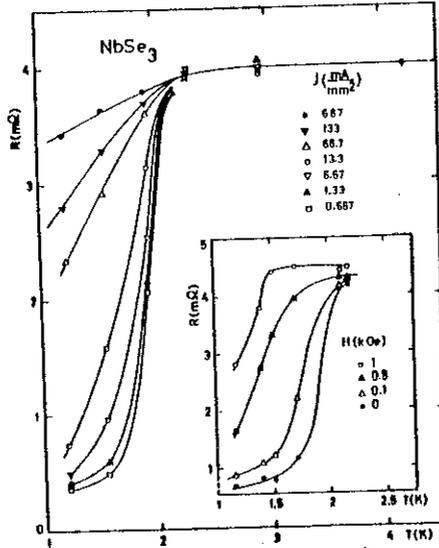


Figure 1 : Chute résistive en dessous de 4 K et évolution en fonction de la densité de courant. En encart évolution de la chute résistive sous champ magnétique.

Pour ce même échantillon les mesures à plus basse température (33) sont visibles sur la figure 2. L'ampleur de la chute entre 1,5 K et 2,2 K varie d'un échantillon à l'autre. Elle est de l'ordre de 20 % à 70 % de la valeur à 4,2 K. La température où se produit la première chute est pour nos échantillons au voisinage de 2,2 K, mais pour Buhrman (30) elle est plutôt de 2,5 K et 1,5 K chez Fuller (34). Nous avons également constaté que de nombreux échantillons n'avaient pas de chute entre 1,3 K et 4,2 K. Seuls 3 échantillons ont été étudiés en dessous de 1,3 K. Disons

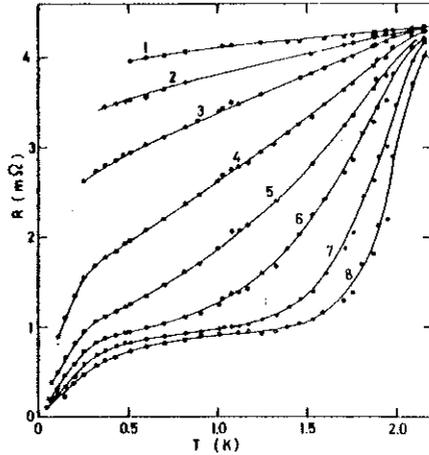


Figure 2 : Chute résistive d'un paquet de fils (Échantillon A, RRR = 80) pour différentes densités de courant. De 1 à 8 j (A/mm^2) = 0,52 ; 0,26 ; 0,13 ; 0,052 ; 0,026 ; 0,013 ; 0,0052 ; 0,0013.

enfin que quelques échantillons ont dès 3,2 K une légère chute de l'ordre de 5 % de la valeur à 4,2 K suivie de la chute à 2,2 K.

Comme on peut le remarquer sur les figures 1 et 2 cette chute résistive est fortement dépendante de la densité du courant continu injecté dans l'échantillon. La courbe 8 de la figure 2 représente la limite en bas champ pour des densités de courant inférieure à $10^{-3} A/mm^2$. Haen et al (33) ont également vérifié que les résultats obtenus avec un échantillon dans l'hélium liquide ou gazeux étaient identiques, excluant ainsi toute possibilité de chauffage. Rappelons que les non linéarités observées au voisinage de 59 K n'apparaissent que pour des densités de courant de l'ordre de $20 A/mm^2$. L'effet du courant est différent de celui d'un courant critique classique. Il supprime la chute résistive pour $J = 1 A/mm^2$ mais sans faire varier sa température d'apparition ; nous avons le même phénomène dans $TaSe_3$.

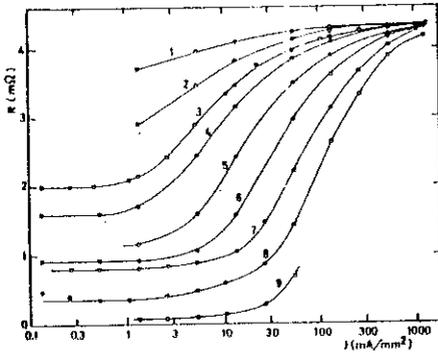


Figure 3 : Variation en diagramme semi-logarithmique de la résistance de l'échantillon A en fonction de la densité de courant pour différentes températures. De 1 à 9 $T(K) = 2,09$; $1,99$; $1,90$; $1,81$; $1,60$; $1,245$; $0,697$; $0,206$; $0,042$.

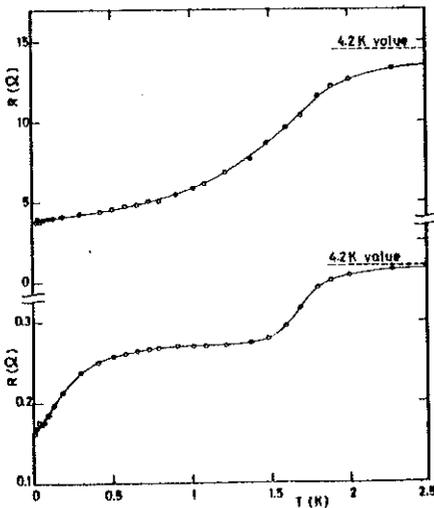


Figure 4 : Chute résistive pour 2 monocristaux à très faible densité de courant ($j < 10^{-3} A/mm^2$).
 Courbe inférieure échantillon B (RRR=30)
 Courbe supérieure " C (RRR=7).

Dans la figure 3 nous montrons pour le même échantillon la variation de la résistance en fonction de la densité de courant (en diagramme semi-logarithmique). Il a été mis en évidence par M. Nunez-Regueiro (35) que le courant critique que l'on peut déterminer à partir de la figure 3 décroît exponentiellement en fonction de la température.

Une deuxième chute de résistivité apparaît vers $T \approx 0,5 K$ dans le cas de l'échantillon A (cf. fig. 2). Par contre les deux autres échantillons nommés B et C ont un comportement différent (cf. fig. 4). L'échantillon B est le siège de 2 chutes successives mais avec une résistance résiduelle. L'échantillon C présente un seul palier qui descend doucement vers une valeur résiduelle. Ces 2 échantillons sont des monocristaux de dimensions approximatives $5 \times 0,05 \times 0,01 mm^3$. Les rapports de résistivité sont respectivement 30 et 7 pour B et C. Il semblerait donc que la pureté de l'échantillon favorise une plus forte chute de la résistivité.

L'effet du champ magnétique sur la transition résistive est visible dans l'encart de la fig. 1.

Le champ magnétique était appliqué perpendiculairement aux chaînes. Il diminue nettement la température de transition ; l'évolution angulaire de ce champ critique n'a pas encore été réalisé contrairement à ce qui a été fait sous pression. L'effet du champ magnétique renforce bien l'hypothèse du caractère supraconducteur de la transition.

III - ECHANTILLONS COMPACTÉS OU DOPÉS

Le problème de l'importance des impuretés ou des défauts dans NbSe_3 est traité dans la 3ème partie en ce qui concerne son influence sur l'ODC. A basse température l'influence des défauts créés par irradiation ou dopage par des impuretés, entraîne un comportement résistif identique avec une forte remontée de la résistance aux basses températures dépendant du taux d'impuretés. Une autre façon de créer des impuretés, c'est-à-dire de limiter le libre parcours moyen des électrons, consiste à réduire l'échantillon en de petites cristallites de très faibles dimensions. Renard a alors montré (35) que l'on pouvait avoir une résistivité en $1/T$ à basse température. Il apparaît ainsi que le comportement basse température d'échantillons dopés, irradiés, ou formés de petits grains de diamètre inférieur à 100 μm , est identique (cf. encart de la figure 5).

La pression utilisée lors du compactage est de l'ordre de 100 bar , l'opération est effectuée à température ordinaire à l'aide d'une presse hydraulique. Pour T inférieur à 4,2 K Briggs dans son réfrigérateur à He^3 a étudié la transition résistive de 2 échantillons compactés F_6 ($\phi < 100 \mu\text{m}$) et F_8 ($40 < \phi < 63 \mu\text{m}$). Toutes deux sont montrées sur la figure 5 (36). Les 2 échantillons ont leur résistance qui saturent vers 2 K puis deux chutes totales sont observées à 0,8 K pour F_6 et 0,9 K pour F_8 . La température de transition T_C est prise au milieu de la transition. Dans la figure 6, nous montrons l'évolution sous champ magnétique de la transition résistive de F_6 . Due à l'orientation aléatoire de chaque grain et à l'anisotropie du cristal les champs critiques sont assez mal définis (A comparer à la figure 8 du chapitre précédent). Mais en champ élevé, l'on constate que la magnétorésistance suit la même variation que dans l'état normal. Dans l'encart de la figure 6 on observe que, sous un champ suffisamment

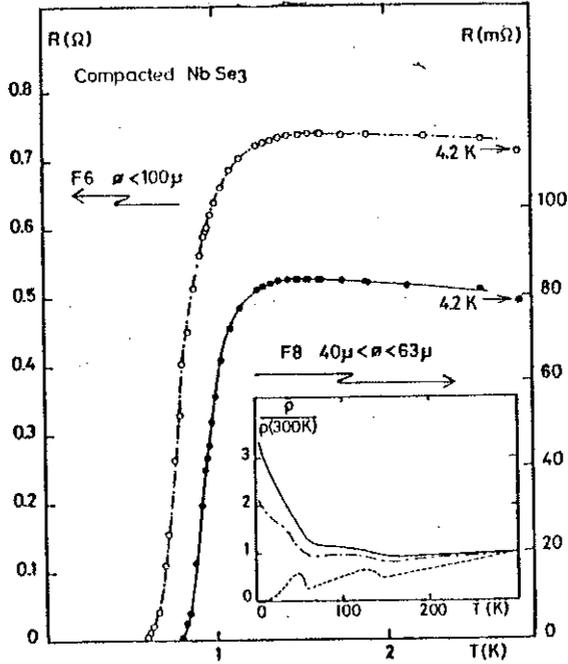


Figure 5 : Chute résistive de 2 échantillons compactés F₆ et F₈. En encart évolution de la résistivité normalisée à 300 K, de (---) monocristal pur ; (·-·-·) F₆ ; (—) F₈.

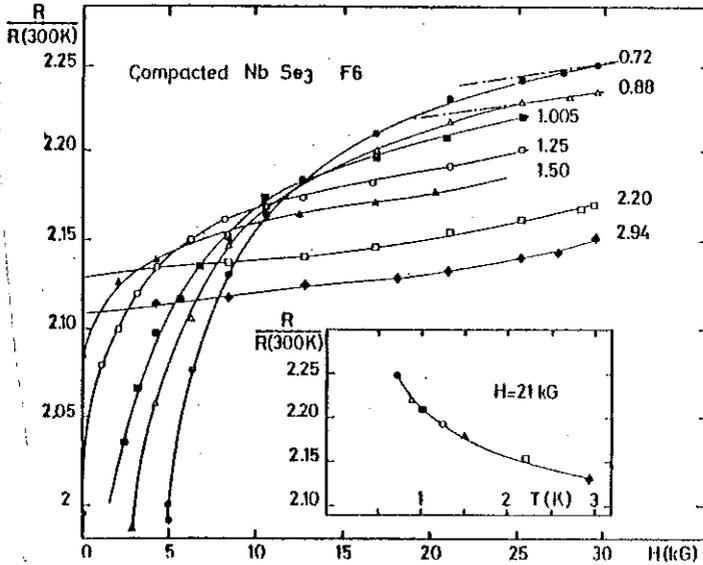


Figure 6 : Evolution de la transition résistive d'un échantillon compacté F₆ en fonction du champ magnétique appliqué et ceci pour différentes températures.
En encart, évolution à 21 kG de la résistance (normalisée à 300 K) en fonction de la température.

élevé (ici 21 kG) pour que la supraconductivité ait disparu, la résistance continue à croître pour T inférieur à 2 K.

Afin de s'assurer que la résistivité nulle n'était pas un effet de surface de l'échantillon compacté, Briggs et Monceau (36) ont coupé longitudinalement F_6 en 3 parties et remesuré séparément chacune des parties ; aucun changement ne fut observé.

Des résistivités nulles furent également observées sur des échantillons de $NbSe_3$ dopés avec 5 % de Ta, 0,1 % de Ti (34,37) et du Zr (38). Les T_C sont respectivement 1,5 K, 2,1 K et 2,5 K. L'effet du courant sur les échantillons contenant 0,1 % de titane et du zirconium entraîne pour des densités de courant assez élevées (jusqu'à 10 A/mm^2) une diminution de la T_C apparente. Dans ce cas, l'effet du courant est plus proche de celui d'un courant critique. Pour l'échantillon contenant 0,5 % de tantale Fuller (37) a effectué des mesures d'anisotropie de champ critique. Mais elle ne spécifie pas l'orientation du champ dans le plan perpendiculaire aux chaînes. De ses mesures, il ressort une anisotropie des champs parallèles et perpendiculaires de l'ordre de 2,4, constante avec la température. Fuller ne semble pas observer dans ce cas de courbure positive pour $H_{C2} = f(T)$ au voisinage de T_C .

IV - MESURES MAGNETIQUES

Pour déterminer la nature de la transition supraconductrice de $NbSe_3$, nous avons réalisé des mesures de susceptibilité sur un ensemble fortement tassé de monocristaux dans l'appareil de désaimantation adiabatique de Tholence, ceci pour $50 \text{ K} < T < 4,2 \text{ K}$. La masse de nos échantillons était de l'ordre de 0,8 g et le champ résiduel de l'ordre d'un oersted. Nous avons effectué de nombreuses mesures qui, compte tenu de notre précision, nous permettent d'estimer à moins de 0,1 % le volume supraconducteur dans le champ résiduel.

En ce qui concerne l'échantillon compacté F_6 , nos mesures font état d'un faible diamagnétisme de l'ordre de 6 % du volume total augmentant faiblement de 1 K à 200 mK puis très fortement vers 100 mK pour atteindre 25 % du volume total.

Mesures d'effet Meissner (par Buhrman)

Buhrman et al (30) utilisant un magnétomètre à SQUID firent des mesures de susceptibilité continue ou alternative (dans ce cas le champ alternatif a une valeur inférieure à 2 mOe et une fréquence de 0,08 Hz). Ils mesurèrent trois échantillons, l'un composé de monocristaux tassés, le deuxième compacté sous presse et le troisième également compacté mais auparavant nettoyé dans l'acide sulfurique diluée. Leurs résultats se résument ainsi.

La susceptibilité continue χ_{dc} pour un échantillon pur non compacté croît de $T = 0,5$ K à $T = 0$ K pour atteindre seulement 1 % de $-\frac{1}{4\pi}$, ceci pour un champ de 80 mOe. Dans les mêmes conditions, la susceptibilité des échantillons compactés atteint 2 à 3 % de $-\frac{1}{4\pi}$ mais la température où χ_{dc} commence à être mesurable est de l'ordre de 1 K et non 0,5 K. A température fixe χ_{dc} croît quand le champ diminue, ceci même pour $H < 100$ mOe.

Le comportement de la susceptibilité alternative χ_{ac} est identique à χ_{dc} sauf que le pourcentage de volume supraconducteur atteint 30 % près de 0 K pour l'échantillon non compacté et pratiquement 100 % pour l'échantillon compacté et nettoyé à l'acide. Au contraire de χ_{dc} , χ_{ac} est indépendant de H pour $H < 1$ Oe.

Des mesures d'anisotropie de champ critique montrent un rapport $H_{c2//b} / H_{c2//a}$ de l'ordre de 50, considérablement plus grand que les rapports obtenus pour $NbSe_3$ sous pression ou pour $NbSe_3$ avec 0,5 % de Ta. De même $H_{c2//a}$ a une très forte courbure positive au voisinage de T_c .

Ces mesures montrent l'existence d'un effet Meissner (même observation pour $TaSe_3$) impliquant un très petit volume de l'échantillon. Est-ce

une véritable supraconductivité de type filamentaire ?

V - DISCUSSIONS

NbSe₃ n'est pas formé comme (SN)_x de multiples filaments de très faible diamètre (≈ 100 Å pour (SN)_x), mais de chaînes parallèles distantes de quelques angströms. Le type de supraconductivité que nous observons en l'absence de pression est caractéristique d'un composé formé de petits domaines indépendants de dimension inférieure à la longueur de pénétration.

Nos mesures des propriétés non linéaires ODC de NbSe₃ nous ont amené à faire l'hypothèse qu'un monocristal était en fait composé d'un grand nombre de domaines. Nous supposons qu'à l'intérieur de chaque domaine la phase de l'ODC est parfaitement déterminée. Les domaines "ODC" sont alors séparés par des parois "normales" où le paramètre d'ordre de l'ODC s'annule. Cette hypothèse a été renforcée par l'observation de Fung et Steeds (39) en microscopie électronique de domaines de dimensions approximatives : 200 Å x 200 Å x 1 μm. Les mesures à pression atmosphérique des oscillations de Shubnikov-de Haas nous ont permis de déterminer le diamètre "d" de l'orbite maximum pour B parallèle à \vec{a}^* ; d ≈ 700 Å, valeur qui n'est pas incompatible avec les dimensions du domaine.

Notre hypothèse pour expliquer les propriétés supraconductrices de NbSe₃ consiste à supposer l'apparition de supraconductivité à basse température dans les parois des domaines, là où le paramètre d'ordre ODC s'annule. Nous estimons alors que l'épaisseur de cette paroi sera de l'ordre de ξ_{ODC} . Nous avons ainsi

$$\frac{\xi_{ODC}}{\xi_S} \approx \frac{\Delta_S}{\Delta_{ODC}} = \frac{T_S}{T_{ODC}} \approx \frac{2,2}{145}$$

D'où $\xi_{ODC_1} = 1,52 \cdot 10^{-2} \xi_S$ où l'on a pris $\xi = \frac{\hbar v_F}{\Delta}$.

Pour obtenir un ordre de grandeur de ξ nous calculons $\kappa = \frac{\lambda_L}{\xi_L}$ en prenant

$$\kappa \approx 7,5 \cdot 10^3 \rho_{\perp} \gamma^{1/2}$$

$$\begin{aligned} \text{où } \rho_{\perp} &\approx 20 \rho_b \approx 20 \times \frac{250}{30} 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm} \\ \gamma &= 25 \times 6,5 \text{ erg} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{K}^{-2} \end{aligned} \quad (\text{Valeurs expérimentales})$$

ρ est la résistivité en $\Omega \cdot \text{cm}$,

γ est le coefficient de la chaleur spécifique électronique en $\text{erg} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{K}^{-2}$.

$$\text{d'où} \quad \kappa \approx 16$$

$$\text{d'où} \quad \xi_{\text{ODC}_1} \approx 10^{-3} \lambda_{\perp}$$

Ainsi, pour écranter le champ, il faudra environ $10^3 \xi_{\text{ODC}_1}$. Si nous supposons que la taille d'un domaine est de l'ordre de 200 \AA nous avons $\lambda_{\text{efficace}} \approx 20 \text{ \AA}$. En prenant environ 10 \mu m pour la dimension d'un échantillon $d/\lambda_e \approx 10/20 = 0,5$. La réduction de susceptibilité diamagnétique pour des échantillons où la profondeur de pénétration est supérieure à la dimension de l'échantillon est donnée par l'équation de London comme $\frac{1}{32} \left(\frac{d}{\lambda}\right)^2$ (40). Dans notre cas :

$$\frac{1}{32} \left(\frac{d}{\lambda}\right)^2 \approx 10^{-2}$$

Cet ordre de grandeur obtenu en minimisant les dimensions de l'échantillon paraît tout juste suffisant pour expliquer le très faible diamagnétisme observé par Buhrman (30).

La très faible dimension des parois et l'allure des courbes résistives nous ont amené à nous interroger sur l'existence de fluctuations dimensionnelles. Dans des échantillons de dimensionnalité 1 ou 2 les fluctuations thermodynamiques du paramètre d'ordre entraînent un élargissement important de la chute résistive, de nombreuses théories ont été élaborées pour prendre en compte ces fluctuations (41,42,43). Des expériences sur des "whiskers" d'étain (44) ont mis en évidence des élargissements de l'ordre de 1 à 2 mK, ainsi que des non linéarités dans les courbes $I = f(V)$. De même, pour des films granulaires d'épaisseur 30 \AA de NbN, Gubser et al (45) obtiennent une largeur de transition de l'ordre de 9 K. Little (41) donne

une formule approximative pour la largeur de transition $\Delta T \approx 2 \left(\frac{2kT_c}{\Omega\gamma} \right)^{1/2}$ où Ω est le volume susceptible de fluctuer. L'application de cette formule aux travaux de Lukens sur les whiskers d'étain (44) donne un ΔT de 4 mK conforme à la valeur observée de 1,3 mK.

Dans notre cas, nous estimons ΔT à 4,0 K en prenant pour $\Omega = \xi_{ODC1} \times \xi_S^2(0)$ en calculant $\xi_S(0)$ d'après la formule

$$\xi_{\perp}(0) = 10^{-6} (\rho_{\perp} \gamma T_c)^{-1/2} \approx 410 \text{ \AA}$$

Comme nous avons deux ondes de densité de charge nous pouvons avoir apparition de la supraconductivité dans les barrières des domaines associés à la première onde puis dans les barrières des domaines de la deuxième onde. Expérimentalement, nous avons effectivement une augmentation de la susceptibilité vers 0,5 K et corrélativement une deuxième chute de résistivité. Pour des échantillons très purs nous devons avoir peu de domaines et en plus du phénomène des fluctuations il est probable que le réseau maillé supraconducteur est interrompu par endroit, ce qui peut entraîner une absence de percolation.

L'introduction d'impuretés en quantité suffisante pour altérer les 2 ODC diminue T_c donc augmente ξ et peut ainsi diminuer l'effet des fluctuations. Plus l'échantillon est impur, plus grand est le nombre de domaines. Une percolation totale est alors attendue et on observe bien dans ces cas une résistivité nulle.

CONCLUSIONS

$NbSe_3$ n'est pas un supraconducteur unidimensionnel, l'absence de "nesting" parfait dû à la complexité de sa surface de Fermi lui permet de rester métallique aux températures inférieures à celle des transitions de Peierls.

L'existence de l'ODC l'empêche de devenir supraconducteur, sauf aux basses températures, où il y a apparition de supraconductivité dans les parois des domaines où le paramètre d'ordre ODC s'annule, formant ainsi une sorte de réseau maillé. Les faibles dimensions de ces parois par rapport à la longueur de pénétration expliquent le très faible effet Meissner observé. Les très larges transitions résistives peuvent être expliquées par des fluctuations thermodynamiques dont l'importance serait due également à la faible dimensionnalité des parties supraconductrices.

Sous des pressions supérieures à 6 kbar, la 2ème ODC est supprimée et alors une supraconductivité massive apparaît avec des transitions résistives étroites. Nous avons affaire dans ce cas à un supraconducteur très anisotrope, ce qui résulte de la structure de NbSe_3 . Pour des pressions inférieures à 6 kbar, nous pouvons supposer que le type de supraconductivité qui prévaut est celui régnant à pression nulle, mais affectée par la pression ; ce qui expliquerait l'allure des transitions résistives. Un désaccord important et non expliqué subsiste entre les valeurs des T_C mesurées par aimantation ou par résistivité. De même l'évolution de la T_C , mesurée par aimantation sous pression, est encore mal comprise.

Il ressort finalement de l'étude de la supraconductivité de ce composé que les deux ordres supraconductivité et ODC ont une nette tendance à s'exclure, la suppression de l'ODC favorisant la supraconductivité.

ANNEXE N° 2

(COMPLEMENT DU CHAPITRE 1)

I - ETAT FONDAMENTAL D'UNE CHAINE 1D

1 - Méthode du groupe de renormalisation

Cette méthode permet d'obtenir à $T = 0$ K des résultats exacts. Solyom (8) l'utilisa le premier dans ce type de problème. Il considérait $g_1 \neq g_2$ et $g_3 = g_4 = 0$, et ne s'intéressait qu'aux trois types d'ordre suivants ODC, ODS, SS. Fukuyama et al (9) étendaient le calcul pour la supraconductivité triplet (S.T.).

Dans le demi plan $g_1 \geq 0$, les couplages restent faibles. La méthode de renormalisation donne des résultats exacts dans tout le demi-plan, la ligne $g_1 = 2g_2$ séparant les 2 régions où existent supraconductivité et état de Peierls. Dans la région où il y a supraconductivité, la fonction de réponse de la ST est plus divergente que celle de la SS, donc dans cette région la ST semble plus probable, de la même façon l'état ODS paraît plus probable que l'état ODC pour l'autre partie du plan (cf. figure 1).

Dans le demi plan $g_1 < 0$ les couplages sont plus forts et la méthode du groupe de renormalisation paraît être mise en échec (4).

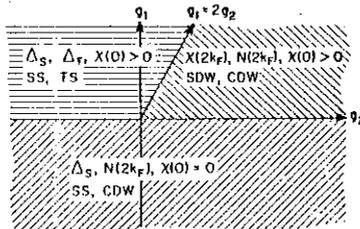


Figure 1 : Diagramme de phase d'un modèle de Fermions 1D dans le plan g_1 - g_2 à $T \rightarrow 0$ d'après (9).

Elle permet néanmoins de tracer dans le plan (g_1-g_2) le diagramme représenté sur la figure 1.

2 - Modèle de Luttinger

Pour traiter le cas $g_1 < 0$, Luther et Emery (10) étendirent le modèle de Luttinger en prenant en compte g_1 et g_2 . Ils calculèrent les fonctions de réponse pour une valeur particulière de $g_1 < 0$. Ces calculs sont revus par d'autres auteurs (11-12). Gutfreund et Klemm (4) les repriront en considérant en plus le cas où $g_4 = g_2$, le diagramme qu'ils obtiennent dans le plan $(\tilde{g}_1, \tilde{g}_2)$ est montré sur la figure 2. Il y a dans certaines zones coexistence de 2 ordres ; celui dont la fonction de réponse est la moins divergente est mis entre parenthèses.

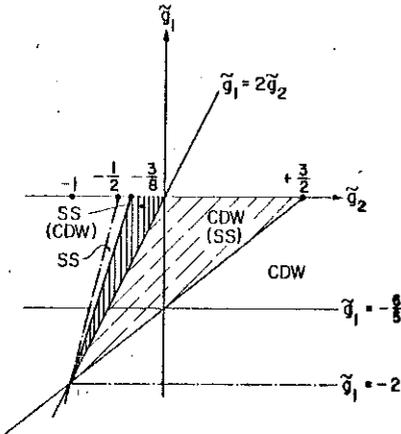


Figure 2 : Diagramme de phase d'un modèle de Fermions 1D dans le plan g_1-g_2 , calculé pour $\tilde{g}_1 < 0$ d'après Gutfreund et Klemm (4).

possible pour un système 1D. Mais si l'on considère le cas plus réaliste de chaînes faiblement couplées, alors une température de transition non nulle est possible. Dans ce cas que deviennent les stabilités des différents types d'ordre pour un système de chaînes couplées ?

II - CHAINES 1D COUPLEES

Les différentes méthodes utilisées pour traiter le cas des chaînes 1D non couplées sont également employées pour résoudre le problème des

Les lignes en pointillés représentent les limites pour lesquelles le modèle peut être résolu. L'introduction du terme U par l'intermédiaire de g_3 est beaucoup plus compliqué. Gutfreund et al (4) déduisent que, pour $g_1 < 0$, la présence de g_3 tend à supprimer l'ordre supraconducteur quand T tend vers 0.

La réalité expérimentale concerne les températures d'ordre non nulles tandis que les calculs qui conduisent aux diagrammes des figures précédentes sont réalisés dans la limite $T = 0$, qui est la seule température d'ordre

chaines ID couplées : traitement de champ moyen (Horovitz et al (13)), méthode du groupe de renormalisation (48) et modèle de Luttinger (3). Un des éléments essentiels du problème réside dans le type d'interaction considérée. Klemm et al (3) distinguent principalement :

- les interactions interchaines de type Coulombien
- les interactions interchaines par effet tunnel ou "hopping"

1 - Interactions coulombiennes

Là encore Klemm et al (3) séparent ce type d'interaction en deux parties suivant qu'ils prennent en compte les processus de diffusion vers l'avant ("forward scattering") ou au contraire qu'ils ne s'intéressent qu'aux processus de diffusion vers l'arrière ("back scattering").

"Forward scattering"

L'admission de processus de type g_2 et g_4 , cette fois-ci interchaines, altèrent peu les résultats, en particulier il n'y a pas mise en évidence d'une température d'ordre non nulle ; simplement dans le diagramme du type de celui de la figure 4, il y a renforcement de la tendance vers l'ordre SS au détriment de l'ordre ODC.

"Backscattering"

L'inclusion de "backscattering" interchaines de type g_1 conduit à une température de transition de phase T_p non nulle pour tout le réseau. C'est alors un ordre ODC qui paraît le plus favorisé. La valeur de T_p est, d'après Klemm et al (3), peu éloignée de la température d'ordre de champ moyen T_p^{MF} . Les ordres supraconducteur et ODS s'établissent dans ce cas toujours pour $T = 0$ K.

Ainsi, il ressort que les interactions coulombiennes entre chaînes sont incapables d'établir un ordre supraconducteur ailleurs qu'à 0 K.

2 - Interactions par effet tunnel

Ce type de couplage a été traité lorsqu'il est assez faible par Klemm et al (3) et lorsqu'il est de valeur moyenne par Horovitz (13,14). Ce dernier considère une énergie du type

$$\epsilon_p = \epsilon_{p_z} - 2t_{\perp}(\cos ap_x + \cos ap_y) \quad (a)$$

t_{\perp} : intégrale de transfert dans les directions x et y

a : distance interchaîne

La propriété importante de cette équation est d'avoir une symétrie électron-trou telle que $\epsilon(p_z + p_F) = -\epsilon(p_z - p_F)$ pour $|p_z| < p_F$ (b). Cette équation est valable tant que $t_{\perp} \leq (T_p T_F)^{1/2}$ (c). Due aux fluctuations, l'approximation de champ moyen n'est valable que pour $t_{\perp} \geq 2T_p$ (d), cette condition ajoutée à la condition (c) donne la gamme de validité de t_{\perp} dans le calcul d'Horovitz. Dans ce cas, il existe également deux températures différentes T_p et T_S pour l'ODC et la supraconductivité. Chaque ordre ayant tendance à éliminer l'autre, Horovitz a considéré l'influence du terme g_3 (terme Umklapp). Il en déduit que son effet est d'augmenter T_p . Dans le cas où $g_3 = 0$ les températures de transition s'écrivent :

$$T_p^0 = 1,13 E_c \exp\left(\frac{-4}{2S_1 - S_2}\right) \quad (e) \quad S_1 = -g_1 N(\epsilon_F)$$

$$T_S^0 = 1,13 E_c \exp\left(\frac{-4}{S_1 + S_2}\right) \quad (f) \quad S_2 = -g_2 N(\epsilon_F)$$

S_1 et S_2 représentent en fait des interactions attractives si g_1 est négatif, répulsives si g_1 est positif. E_c est une énergie de coupure de l'ordre de l'énergie de Fermi. L'on retrouve la ligne $g_1 = 2g_2$ comme ligne de séparation entre les ordres supraconducteurs et ODC. Tous les calculs dont nous venons de parler sont effectués dans le cas où l'interaction électron-électron par l'intermédiaire des phonons est instantanée. Les effets d'une fréquence finie du phonon (ω_p) entraînent que l'interaction est retardée. L'effet de ω_p sur la température critique d'un supraconducteur est bien connue. Son effet sur la température de Peleris fut calculé par Horovitz (14) qui traita également le problème de la coexistence ODC-

Supraconductivité dans le cas d'interactions retardées. Ce problème est également traité par S. Barisic (46).

Effet de l'interaction retardée

Dans le cas où seule la transition de Peierls est prise en compte, Horowitz détermine comme dans le cas de la supraconductivité un effet isotopique $\alpha = (d \ln T_p / d \ln M)$, cet effet devient important pour $\omega_0 > 2\pi T_p$. (Il a été mis en évidence par Cooper et al (47) dans TTF-TCNQ). Si T_p^0 est la température de Peierls donnée par (e) dans le cas où $\omega_0 \gg E_c$ alors pour une interaction retardée

$$T_p = T_p^0 \left(1 + \frac{E_c}{\omega_0} \right)^{\frac{S_2}{2S_1 - S_2}} \quad \text{d'après (14)}$$

Ainsi, pour $\omega_0 < E_c$, T_p est supérieur à T_p^0 . T_p est une fonction décroissante de ω_0 .

Dans le cas d'interaction retardée la température critique supraconductrice donnée par (f) est

$$T_S \approx 1,13 \omega_0 \exp\left(\frac{-4}{S_1 + S_2}\right) \quad (\omega_0 \gg T_S)$$

Horowitz porte alors en fonction de $S_1 = S_2 = S$ les températures T_S et T_p , ceci pour différentes valeurs de ω_0 . Il apparaît dans le diagramme de la figure 3 qu'à ω_0 fixé T_S est prédominant pour $S < S_c(\omega_0)$. Par contre pour $S > S_c(\omega_0)$ c'est T_p qui prédomine. De plus $S_c(\omega_0)$ croît avec ω_0 .

Les valeurs critiques S_{1c} et S_{2c} sont portées sur la figure 4 montrant ainsi les différentes lignes de séparation où $T_p = T_S$ suivant la valeur de ω_0 . De l'examen de la figure 4 il apparaît qu'il existe une température T_S maximale qu'Horowitz donne pour être de l'ordre de $\omega_0/20$. Un des buts d'Horowitz était de trouver sous quelles conditions il était possible d'obtenir des composés quasi 1D supraconducteurs avec de hauts T_c . Il résulte de ses calculs qu'un corps, même avec un ω_0 élevé, aura toujours une T_S limitée par l'existence de l'état de Peierls ; une solution pour

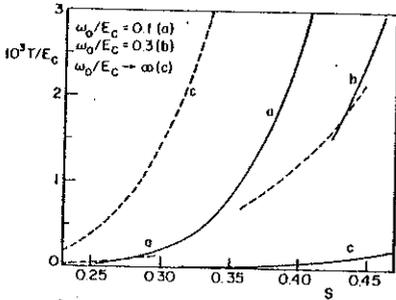


Figure 3 : T_p (ligne continue) et T_S (pointillés) pour $S_1 = S_2 = S$ d'après (14).

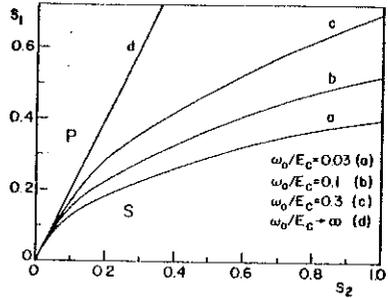


Figure 4 : Courbe de coexistence entre la phase supraconductrice et la phase ODC modifiée par l'interaction retardée d'après (14).

majorer T_S est alors de supprimer l'état de Peierls, ce qui est possible en augmentant le couplage t_1 au-delà de la valeur critique ($\approx 2T_p$), et est réalisable en particulier par application de la pression. On explique ainsi (15) le passage de $(TMTS)_2PF_6$ d'un état de Peierls (sous pression ordinaire) à un état supraconducteur (sous pression).

Les différents couplages interchaines permettent, suivant la valeur des constantes d'interaction, d'obtenir soit un ordre ODC soit un ordre supraconducteur, le couplage coulombien favorisant l'ordre ODC tandis que le couplage par "effet tunnel" renforce plutôt l'ordre supraconducteur. Nous avons traité jusqu'à maintenant le cas de couplage 1D, mais il est intéressant de voir également le cas de couplage bidimensionnel (2D).

III - COUPLAGE BIDIMENSIONNEL

Balseiro et Falicov (16) ont traité ce problème pour le cas des composés en couches ; ils utilisent une approche de champ moyen mais se placent dans un cas particulier où l'ODC est commensurable. Dans ce cas les bandes d'énergies sont données par

$$\epsilon_k = -2t_0(\cos k_x a + \cos k_y a) - 4t_1 \cos k_x a \cos k_y a$$

La résolution des équations couplées du gap de Peierls et du gap supraconducteur les amènent à discuter les résultats en fonction de la valeur

du paramètre de couplage électron-phonon BCS: λ .

- $t_1 = 0$ et la bande demie remplie : alors il existe un ordre ODC pour $T < T_p$.
- $t_1 \neq 0$

$\lambda < \lambda_{c1}$: L'état ODC n'est pas stable, l'état supraconducteur BCS ordinaire est l'état de base.

$\lambda_{c1} < \lambda < \lambda^{**}$: Les 2 ordres peuvent coexister, dans ce cas l'état ODC est métallique et à basse température c'est l'ordre supraconducteur qui prédomine.

$\lambda^{**} < \lambda < \lambda_{c2}$: L'ODC ouvre effectivement un gap dans le spectre électronique mais la supraconductivité est l'état fondamental aux basses températures, avec transition lorsque la température s'élève vers un état stable semi-conducteur. Ceci est possible à condition que le gap de Peierls soit plus petit que le gap supraconducteur idéal.

$\lambda > \lambda_{c2}$: La supraconductivité n'existe plus, l'état fondamental est l'ODC.

Ainsi, pour $\lambda < \lambda_{c1}$ et $\lambda > \lambda_{c2}$, on retrouve les comportements prévus antérieurement par Horovitz (14) ; par contre, l'existence d'un état de Peierls métallique et la possibilité de passer d'un état semiconducteur non uniforme à un état supraconducteur non uniforme sont des éléments nouveaux propres au couplage bidimensionnel traité dans le cas particulier de commensurabilité.

R E F E R E N C E S (2ème partie)

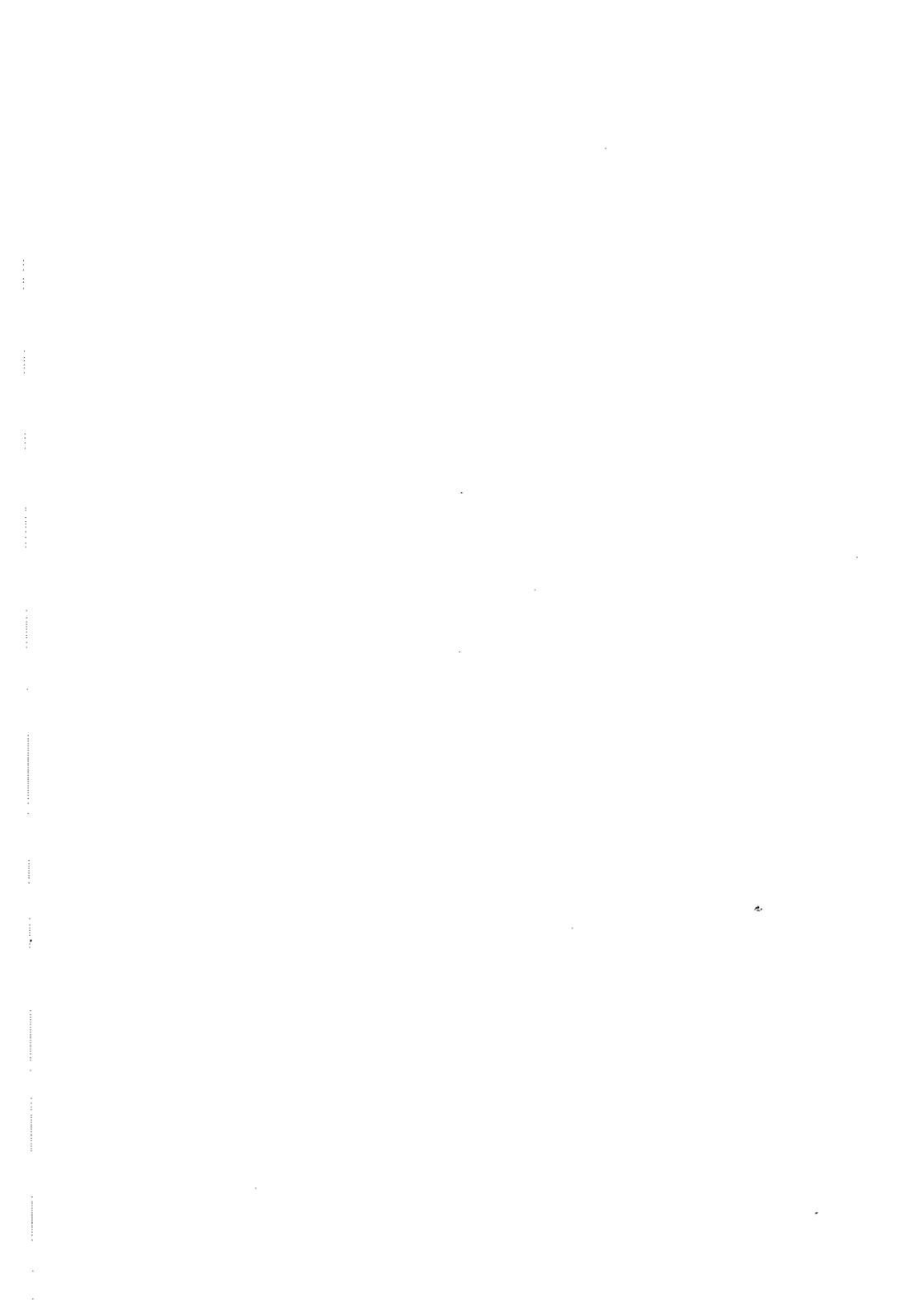
- 1 - W.A. LITTLE, Phys. Rev. 134, A1416 (1964).
- 2 - J.J. ANDRE, A. BIEBER, F. GAUTIER, Ann. Phys. 1, 145 (1976).
- 3 - R.A. KLEMM et H. GUTFREUND, Phys. Rev. B 14, 1086 (1976).
- 4 - H. GUTFREUND et R.A. KLEMM, Phys. Rev. B 14, 1073 (1976).
- 5 - A. BYCHKOV, L.P. GORKOV et I.E. DZIALOSHINSKII, Sov. Phys. JETP 34, 422 (1972).
- 6 - K. LEVIN, D.L. MILLS et S.L. CUNNINGHAM, Solid State Commun. 15, 705 (1974).
- 7 - H. GUTFREUND dans Chemistry et Physics of One-Dimensional Metals, édité par H.J. Keller, Plenum Press New-York 1977 (p. 267).
- 8 - J. SOLYOM, J. Low Temp. Phys. 12, 529 (1973).
- 9 - H. FUKUYAMA, T.M. RICE, C.M. VARMA et B.I. HALPERIN, Phys. Rev. B 10, 3775 (1974).
- 10 - A. LUTHER et V.J. EMERY, Phys. Rev. Letters 33, 589 (1974).
- 11 - P.A. LEE, Phys. Rev. Letters 34, 1247 (1975).
- 12 - S.T. CHIN et P.A. LEE, Phys. Rev. Letters 35, 315 (1975).
- 13 - B. HOROVITZ, H. GUTFREUND et M. WEGER, Phys. Rev. B 9, 1246 (1974).
- 14 - B. HOROVITZ, Phys. Rev. B 16, 3943 (1977),
et B. HOROVITZ et A. BIRNBOIM, Solid State Commun. 19, 91 (1976).
- 15 - M. WEGER, E.P.S. Antwerpen (1980).
- 16 - C.A. BALSEIRO et L.M. FALICOV, Phys. Rev. B 20, 4457 (1979).
- 17 - C. BERTHIER, P. MOLINIE, D. JEROME, Solid State Commun. 18, 1393 (1976).
- 18 - D. JEROME, A. MARAUD, M. RIBAUT, K. BECHGAARD, J. Physique Lett. (1980).
- 19 - P. MONCEAU, J. PEYRARD, J. RICHARD et P. MOLINIE, Phys. Rev. Letters 39, 161 (1977).
- 20 - A. BRIGGS, P. MONCEAU, M. NUNEZ-REGUEIRO, J. PEYRARD, M. RIBAUT et J. RICHARD, J. Phys. C 13, 2117 (1980).
- 21 - I.V. BERMAN, N.B. BRANDT et N.I. GINZBURG, Sov. Phys. JETP 26, 86 (1968).
- 22 - ITSKEVICH E.S., Cryogenics 4, 365 (1964).

- 23 - L.A. TURKEVICH et R.A. KLEMM, Phys. Rev. B 19, 2520 (1979).
- 24 - W. LAWRENCE et S. DONIACH dans L.T. 12, édité par Eizo Kanda (Academic Kyoto 1971) p. 361.
- 25 - J.L. HODEAU, M. MAREZIO, C. ROUCAU, R. AYROLLES, A. MEERSCHAUT, J. ROUXEL et P. MONCEAU, J. Phys. C 11, 4117 (1978).
- 26 - P. MONCEAU, Solid State Commun. 24, 331 (1977).
- 27 - J. FRIEDEL, J. Phys. Lett. 36, L279 (1975).
- 28 - L.R. TESTARDI, Rev. Mod. Phys. 47, 637 (1975).
- 29 - J.C. LASJAUNIAS et P. MONCEAU (à paraître).
- 30 - R.A. BUHRMAN, C.M. BASTUSCHECK, J.C. SCOTT et J.D. KULICK dans Inhomogeneous Superconductors, édité par D.W. Gubser, T.L. Francavilla, S.A. Wolf et J.R. Leibowitz, New-York American Institute of Physics.
- 31 - T. SAMBONGI, M. YAMAMOTO, K. TSUTSUMI, Y. SHIOZAKI, K. YAMAYA et Y. ABE, J. Phys. Soc. Japan 42, 1421 (1977).
- 32 - P. HAEN, F. LAPIERRE, P. MONCEAU, M. NUNEZ-REGUEIRO et J. RICHARD, Solid State Commun. 26, 725 (1978).
- 33 - P. HAEN, J.M. MIGNOT, P. MONCEAU et M. NUNEZ-REGUEIRO, Journal de Physique C6 Supplément n° 8 39, 703 (1978).
- 34 - W.W. FULLER, Thèse University of California à Los-Angeles 1980 (non publiée).
- 35 - M. NUNEZ-REGUEIRO, Thèse Université de Grenoble 1979 (non publiée).
- 36 - A. BRIGGS, P. MONCEAU, M. NUNEZ-REGUEIRO, M. RIBAUTL et J. RICHARD (à paraître).
- 37 - W.W. FULLER, P.M. CHAIKIN et N.P. ONG, Solid State Commun. 30, 689 (1979).
- 38 - K. NISHIDA, T. SAMBONGI et M. IDO, J. Phys. Soc. Japan 48, L331 (1980).
- 39 - K.K. FUNG et J.W. STEEDS, Phys. Rev. Letters 45, 1696 (1980).
- 40 - L.J. AZEVEDO, W.G. CLARK, G. DEUTSCHER, R.L. GREENE, G.B. STREET et L.J. SUTER, Solid State Commun. 19, 197 (1976).
- 41 - W.A. LITTLE, Phys. Rev. 156, 396 (1967).
- 42 - D.E. McCUMBER et B.I. HALPERIN, Phys. Rev. B 1, 1054 (1970).
- 43 - J.S. LANGER et V. AMBEGAOKAR, Phys. Rev. 164, 498 (1967).
- 44 - J.E. LUKENS, R.J. WARBURTON et W.W. WEBB, Phys. Rev. Letters 25, 1180 (1970)
- 45 - D.U. GUBSER et S.A. WOLF, C6 8, 579 (1978), Journal de Physique.
- 46 - S. BARIŠIĆ, Journal de Physique 39, C2-262 (1978).

- 47 - J.R. COOPER, J. LUKATELA, M. MILJAK, J.M. FABRE, I. GIRAL, et
E. AHARON SHALOM, *Solid State Commun.* 25, 949 (1978).
- 48 - L. MIHALY et J. SOLYOM, *J. Low Temp. Phys.*
- 49 - D.H. BOWEN, G.O. JONES, *Proc. Roy. Soc., London Ser. A* 254, 522 (1960).

PARTIE III

PROPRIÉTÉS NON LINÉAIRES DE NbSe_3



CHAPITRE I

CHAPITRE I

THEORIES SUR LE DEPIEGEAGE DES ODC

L'existence d'ODC est actuellement largement admise, mais elles sont en général considérées comme piégées, soit par les impuretés, soit par commensurabilité avec le réseau. La mise en évidence de non linéarité de conductivité électrique dans des systèmes qui sont le siège d'ODC a donc conduit certains auteurs à supposer que ces effets étaient dus au dépiégeage de l'ODC. Plusieurs théories ont ainsi été élaborées pour expliquer soit le dépiégeage de l'onde, soit la conductivité non linéaire dans le cas où l'ODC reste piégée. Nous résumerons ainsi la théorie de Lee et Rice (20) qui traite du dépiégeage de l'ODC au-delà d'un certain champ électrique seuil E_c . Puis, nous nous intéresserons à la conductivité électrique provenant du déplacement de "solitons" sous l'action d'un champ électrique. La récente théorie de J. Bardeen (28) sur le dépiégeage de l'ODC, due à un tunneling de type Zeener à travers le gap de piégeage, sera aussi résumée. La théorie phénoménologique développée par Renard pour expliquer les mesures de bruit périodique sera traitée dans les 2è et 3è chapitres.

I - THEORIE DE LEE ET RICE

En 1978, Lee et Rice (20) élaborent une théorie sur le dépiégeage des ondes de densité de charge. Ce travail motivé en partie par les récents développements expérimentaux de $NbSe_3$ les amène à distinguer à la suite de Fukuyama et Lee (46) deux types de piégeage : fort ou faible. Dans les deux cas, l'ODC considérée comme un tout est dépiégée en totalité par un champ électrique supérieur à un champ seuil E_c . Une autre hypothèse est également envisagée, l'existence de dislocations dans la phase de l'ODC, ce qui offre une nouvelle possibilité de dépiégeage à l'ODC.

A - Différents mécanismes de piégeage

Ce problème a été traité au départ par Fukayama et Lee (46) puis repris par Lee et Rice (20).

La densité de charge du système peut être écrite

$$\rho(r) = \bar{\rho} + \rho_0 \cos(Q_0 z + \phi(r))$$

où $Q_0 = 2k_F$, $\bar{\rho}$ est la densité uniforme et $\phi(r)$ est la phase de l'ODC qui la positionne par rapport au repère du laboratoire.

Dû à la variation de la phase dans le temps, l'onde en mouvement porte un certain courant J. Mais, à cause des impuretés, l'onde sera piégée. Si \mathcal{V} est le potentiel d'impuretés, l'énergie d'interaction de l'onde avec \mathcal{V} sera proportionnelle à $\rho_0 \mathcal{V}$. Ainsi, suivant le type d'impuretés introduites, $\rho_0 \mathcal{V}$ peut être de plusieurs dizaines d'électrons volt (impureté non isoélectronique) ou au contraire de quelques électrons volt (impureté isoélectronique).

Physiquement, la différenciation entre les 2 types de piégeage résulte de considération énergétique, provenant de la compétition entre l'énergie de piégeage et l'énergie élastique. Le rapport entre ces 2 énergies est appelé $\underline{\epsilon}$ par Lee et Rice. Dans le cas 1D, ϵ est de l'ordre de $\rho_0 \mathcal{V} / \Delta(T)$. Un calcul du type de Ginzburg-Landau sur le paramètre d'ordre les amène à distinguer 2 cas :

- $\epsilon > 1$: Piégeage fort

La phase de l'ODC s'ajuste à chaque site d'impureté à une valeur préférentielle. Le gain en énergie de piégeage provenant de l'adaptation de la phase est suffisant pour contrebalancer le coût en énergie élastique dû à l'introduction de l'impureté dans le système. Une impureté seule bloque la phase. Ce type de piégeage est réalisé, soit par un potentiel d'impuretés élevé, ce qui est le cas d'impuretés non isoélectroniques, soit

par une concentration d'impuretés diluée.

- $\epsilon < 1$: Piégeage faible

Dans ce cas, l'énergie de piégeage est trop faible devant l'énergie élastique et la phase prend au site de l'impureté la même valeur qu'à l'infini. Une impureté seule est donc incapable de bloquer la phase, mais un ensemble d'impuretés réparties sur une longueur L peut réaliser ce blocage. Ceci est dû aux fluctuations du potentiel d'impuretés sur cette longueur L, qui entraîne un gain en énergie de piégeage suffisant pour bloquer la phase. Cette longueur L, sur laquelle la phase a la valeur moyenne $\bar{\phi}$ est déterminée par Lee et al en minimisant l'énergie libre du système

$$L \propto \frac{1}{C^2} \text{ où } C \text{ est la concentration d'impuretés}$$

On constate que L est plus grande que la distance entre 2 impuretés qui est de l'ordre de $C^{-1/3}$.

B - Dépiégeage de l'ODC

i - Cas d'une ODC rigide

Le problème consiste donc à chercher le champ électrique nécessaire pour dépiéger l'ODC en un seul bloc. Le couplage du champ électrique E à la phase de l'ODC introduit une énergie électrique $f(E)$ qu'il faudra comparer, soit à l'énergie élastique, soit à l'énergie de piégeage, suivant le type de piégeage pour obtenir le champ critique E_c .

- Piégeage faible

E_c est obtenu en égalant $f(E)$ à l'énergie de piégeage. Lee et al obtiennent

$$E_c = A\Omega_0 \frac{v^4 C^2}{t^6 \rho_e} \quad (a)$$

dans le cas de l'approximation 1D,

où A dépend des propriétés physiques du matériau (volume de la cellule unité,

énergie de Fermi, densité moyenne et constante de couplage électron-phonon λ).

$$t = 1 - \frac{T}{T_C}$$

ρ_e est une densité efficace d'électrons condensés sous le gap.

De l'observation de cette formule on peut tirer trois conclusions importantes :

- E_C est proportionnel au carré de la concentration d'impuretés.
- E_C est proportionnel à V^4 donc très sensible à la force du potentiel d'impureté.
- Si ρ_e est proportionnel à $\Delta(0)$, le champ critique E_C augmente quand $\Delta(0)$ diminue.

Un calcul d'ordre de grandeur conduit Lee et Rice à trouver dans le cas d'un piégeage faible $E_C \approx 10^{-2}$ V/cm qui est environ la valeur du champ seuil rencontré dans les échantillons de NbSe₃ à la 2ème transition. Mais il faut remarquer qu'une faible variation sur des termes intervenant à la puissance quatrième influe fortement sur la valeur de E_C .

- Piégeage fort

Dans ce cas, en présence d'un champ électrique E , la phase à l'infini ϕ_∞ augmente alors que la phase en chaque site d'impureté reste bloquée à une valeur moyenne $\bar{\phi}$, ce qui demande une certaine énergie élastique. L'augmentation du champ électrique entraîne vers une solution métastable et il peut y avoir passage à une solution stable avec un saut de la phase de 2π . Ceci est réalisé au champ critique E_C , obtenu en égalant les énergies élastique et électrique.

$$E_C = B \frac{\Delta(0)C}{\rho_e} \quad (b)$$

Dans ce cas, B est un paramètre beaucoup plus simple que A , $B = \frac{Q_0}{e\rho}$ (e : charge de l'électron).

Ainsi E_c est proportionnel à C et si ρ_e est proportionnel à $\Delta(0)$ E_c est indépendant de $\Delta(0)$. Dans ce cas un calcul d'ordre de grandeur conduit Lee et Rice à trouver un E_c (1 V/cm) équivalent aux champs seuils de $NbSe_3$ pour la 1ère transition ($T_1 = 145$ K).

2 - Dislocations de phase dans le réseau de l'ODC

L'hypothèse de dépiégeage en bloc demande a priori un champ seuil assez élevé. Aussi, Lee et Rice considèrent la possibilité de dépiéger l'ODC par morceau. Pour cela, ils supposent l'existence de dislocations de phase dans l'ODC.

Un des problèmes qui se pose dans ce cas est celui de la taille des dislocations à la nucléation. En supposant une nucléation thermique, les dislocations qui sont créées peuvent être considérées comme des boucles de faible rayon R . Or, Lee et al montrent que, si R est petit et que le champ électrique est inférieur à E_c , les dislocations vont s'attirer et s'annuler, rendant ainsi impossible tout transport de courant. Ceci n'est possible qu'avec des boucles de rayon R très élevées, impossible énergétiquement à être nucléées thermiquement. Pour résoudre ce problème ils proposent la création de dislocations par le processus de Frank-Read.

- Processus de Frank-Read

Supposons une boucle de dislocation rectangulaire ABCD comme représenté sur la figure 1a. Les points ABCD sont des points d'encrage dus aux impuretés. Lors de l'application du champ électrique, la dislocation AB peut se déformer comme il est indiqué sur la figure 1b. Il y a ainsi compétition entre l'énergie électrique et l'énergie de la dislocation. Pour une certaine courbure la dislocation AB est instable et tend vers un état stable qui est une boucle

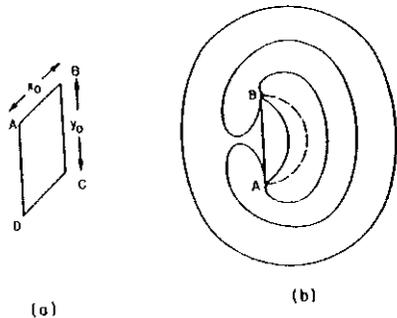


Figure 1 :

- Boucle de dislocation dans le plan x, y . Segments pouvant agir comme source de Frank-Read.
- Processus de Frank-Read. La ligne en pointillés est le demi-cercle séparant solutions stables et instables.

de dislocation. L'estimation du champ critique permettant de faire passer d'un état instable à un état stable donne $E \approx 1$ V/cm. Mais ce processus est inopérant si les boucles de dislocation n'ont pas la possibilité de se développer, par exemple dans le cas d'une concentration d'impuretés élevées.

Les processus de dépiégeage étudiés par Lee et Rice sont tout à fait généraux. Ils utilisent dans certains cas des approximations 1D, en particulier pour calculer des ordres de grandeur, mais ceci ne limite pas la validité de leurs résultats. Leurs ordres de grandeur sont cohérents avec ceux de NbSe_3 , mais il est troublant de constater que, jusqu'à présent, aucun autre composé ayant une ODC ne voit celle-ci dépiégée. Il est clair au vu des rapports de résistivité que NbSe_3 n'est pas un composé d'une pureté exceptionnelle, ce qui pourrait expliquer un dépiégeage facile. La cause fondamentale d'un aussi facile dépiégeage est donc encore inconnue. Le modèle de Lee et Rice explique bien une conductivité additionnelle due au déplacement de l'onde mais ne permet pas de déterminer la dépendance en champ électrique de cette conductivité. Par contre, un tel calcul a été effectué lorsque la non linéarité est expliquée par le déplacement de défauts ou solitons.

II - CONDUCTIVITE DUE AUX EXCITATIONS NON LINEAIRES DE L'ODC

Nous avons défini les "phasons" dans la 1ère partie. Ces excitations élémentaires de l'ODC aux températures inférieures à la température de Peierls sont obtenues dans le cas où la phase $\phi(x,t)$ peut être linéarisée, c'est-à-dire pour de faibles variations de $\phi(x,t)$. Mais, pour des variations de grande amplitude de $\phi(x,t)$, la phase ne peut plus être linéarisée. Les excitations qui en résultent sont nommées dans ce cas "solitons". Nous résumons les propriétés générales des solitons puis, suivant Rice et al (47) et Maki(25,48) donnons l'expression de la conductivité électrique due à ces solitons en considérant, soit une activation thermique, soit une activation propre au champ électrique, ceci pour une ODC

piégée par commensurabilité. Le cas de piégeage par impureté sera finalement examiné.

1 - Propriétés générales des "solitons" de "Sine Gordon"

Dans le cas où la phase ϕ ne peut être linéarisée, elle vérifie l'équation :

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial t^2} - C_0^2 \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \omega_0^2 \sin^2 \phi = 0 \quad (c)$$

Cette équation est nommée équation de Sine-Gordon et ses solutions exactes sont des ondes de grande amplitude désignées sous le terme "onde solitaire" ou "soliton". Elles ont la forme indiquée sur la figure 2 et ont pour expression (49)

$$\phi(x,t)_{\pm} = 4 \tan^{-1} \left[\exp\left(\pm \frac{\omega_0}{C_0} \gamma(x-vt)\right) \right]$$

$$\text{où } \gamma = \left(1 - \frac{v^2}{C_0^2}\right)^{-1/2} \quad \text{avec } |v| < C_0.$$

C_0 représente une vitesse caractéristique

ω_0 une fréquence caractéristique.

v est la vitesse de l'onde qui est donc limitée par C_0 .

ϕ_{+} est nommé soliton et ϕ_{-} anti-soliton.

Les solitons représentent en fait une classe beaucoup plus générale de solutions exactes d'équations non linéaires dont l'équation de Sine-Gordon n'est qu'un exemple. Leurs principales propriétés sont résumées ci-dessous :

- Ce sont des solutions localisées, ici sur une distance $2d = \frac{2C_0}{\omega_0}$, ce qui implique qu'à tout instant ces ondes ont une énergie confinée dans une région bien définie de l'espace.

- En l'absence de perturbation extérieure, les solitons ont une vitesse constante et lors de leur déplacement aucune énergie n'est dissipée, la dispersion étant compensée par la non linéarité.

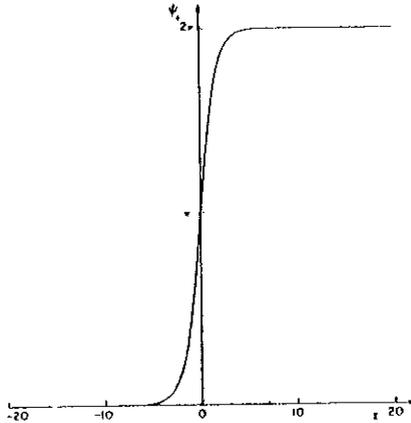


Figure 2 : Un "soliton" $\phi^+(z) = 4 \tan^{-1}[\exp(z)]$
où z est un paramètre sans dimension
 $z = \omega_0 x / C_0$ (ici $v = 0$), d'après (49).

- Quand 2 solitons entrent en collision, ils conservent leurs caractéristiques. Quand un soliton rencontre un anti-soliton, ils peuvent soit s'annihiler, soit ressortir inaffectés du choc.
- Pour l'ODC qui dispose localement de 2 degrés de liberté, sa phase et son amplitude, il peut donc y avoir des solitons de phase et des solitons d'amplitude de même qu'existent les "phasons" et les "amplitudons". A basse température, ce sont essentiellement les solitons de phase qui sont excités.

Physiquement, les solitons de phase correspondent à une compression localisée dans la densité locale des électrons condensés à laquelle succède une région de plus faible densité. Ces solitons de phase sont chargés et sous l'action d'un champ électrique il y aura déplacement de ces charges entraînant, malgré le piégeage de l'ODC, la propagation d'un courant.

2 - Conductivité due aux "solitons"

a) Cas 1D sans piégeage d'impuretés

Les premiers calculs sur la conductivité due aux solitons dans le cas d'une ODC furent ceux de Rice et al (47) ; l'énergie nécessaire à la création d'une paire soliton-antisoliton est alors d'origine thermique. Maki (25,48) va s'intéresser ensuite au cas très basse température où le champ électrique lui-même fournit l'énergie nécessaire à la création de la paire. Tous ces calculs sont effectués en considérant un piégeage par commensurabilité sans impureté, ce qui assure dans l'équation (c) le terme $\omega_0 \sin^2 \psi$.

Alors, chaque soliton porte une charge e^* différente a priori de la charge électronique. Mais la conservation du nombre total d'électrons condensés implique que les particules soient créés par paire soliton - anti-soliton.

Dans le cas d'activation thermique, Rice et al (47) obtiennent pour σ :

$$\sigma = \frac{a}{T^{1/2}} \exp\left(-\frac{M_0 C_0^2}{kT}\right)$$

où "a" dépend de la fréquence de pinning et de MC_0^2 l'énergie du soliton. M est la masse du soliton au repos.

Aux très basses températures ($T < 1$ K) l'activation est négligeable mais, dû au champ électrique E, il y a possibilité de création de paires soliton-antisoliton. Alors Maki (48) trouve pour σ :

$$\sigma = b e^{-\frac{E_0}{E}}$$

où E_0 est un champ électrique caractéristique.

Ce type de conduction obtenue par tunnel quantique n'est expérimentalement décelable qu'aux très basses températures.

b) Cas 1D avec piégeage par impureté

S' il existe de nombreuses impuretés, nous plaçant dans un modèle 1D, celles-ci peuvent empêcher l'établissement de grandes variations de la phase, ou tout au moins le déplacement de ces solitons de phase qui se bloqueront aux sites des impuretés. Il y a néanmoins possibilité de tunneler à travers le site d'impureté. La conductivité qui en résulte est réduite par la probabilité de tunneler. Larkin et Lee (50) qui traitent ce problème considèrent donc les deux types de piégeage de Lee et Rice (21). Les calculs plus compliqués dans le cas du faible piégeage aboutissent sensiblement aux mêmes résultats que pour le fort piégeage.

Si l'énergie thermique est l'énergie permettant le processus du tunnel, la conductivité est réduite par le rapport $\exp\left(-\frac{\psi}{E^{1/2}}\right)$ où ψ est le potentiel d'impureté.

Dans le cas toujours possible où c'est le champ électrique qui gouverne la possibilité de tunneler, la conductivité est réduite par le rapport

$$\exp\left[-\frac{1}{E}\left(\frac{m_1}{m}\right)^{1/2}\right]$$

m_1 : masse de Fröhlich

m : masse de l'électron

3 - Conclusions

Ainsi, même dans le cas d'ODC piégée par commensurabilité ou par des impuretés, il peut exister un mécanisme de transport de courant prove-

nant des excitations non linéaires de la phase, les solitons de phase qui sont créés, soit par activation thermique, soit par le champ électrique. Ce mécanisme est fort différent de celui de Lee et Rice (21), en particulier il ne fait pas intervenir de champ seuil E_c . Dans le cas de TTF-TCNQ la conductivité due aux solitons permet d'expliquer la non linéarité observée au-dessous de 4,2 K. Citons également une autre possibilité d'observer des solitons. Un système incommensurable peut se distordre pour former des régions où le système est pratiquement commensurable, limitées par des parois où la phase de l'onde subit une discontinuité. Ce sont les discommensurations décrites par Mc Millan (74).

III - THEORIE DE J. BARDEEN

En 1979, J. Bardeen (27) propose un modèle pour expliciter la conductivité non linéaire de $NbSe_3$ basé sur un tunnel de type Zeener, de l'ODC à travers le gap créé par le piégeage. Ce modèle fut revu récemment (28).

Quand l'ODC est piégée, il n'y a pas de courant, c'est-à-dire $\langle v_S \rangle$ est nulle, mais il peut y avoir des oscillations dans v_S à la fréquence de piégeage ω_p . Bardeen définit alors un κ moyen :

$$\kappa_a^2 = \frac{m^*}{\mu} \langle v_S^2 \rangle$$

Bardeen détermine alors l'énergie cinétique due aux vibrations du réseau. Si $P_e = \mu \kappa = m^* \langle v_S \rangle$ est le moment par électron, le moment associé du réseau est $P_L = \frac{m_l}{m^*} P_e$ où m_l est la masse de Fröhlich.

En l'absence de piégeage nous avons pour équation du mouvement :

$$\frac{d(P_e + P_L)}{dt} + \frac{P_e}{\tau} = eE \quad (d)$$

E : champ électrique,

τ : temps de relaxation des électrons.

Il est supposé par Bardeen que le moment P_L échange essentiellement avec P_e et ceci très rapidement. En posant

$$\frac{e^*}{e} = \frac{\tau}{\tau^*} = \frac{m^*}{m^* + m_1}$$

l'équation (d) est réécrite

$$\frac{\hbar d\kappa}{dt} + \frac{\hbar\kappa}{\tau^*} = e^* E \quad (e)$$

Dans l'état stationnaire $P_e = e\tau E$ et $\sigma_b = \frac{ne^* \tau}{m}$ est la conductivité associée à l'ODC.

Mais l'ODC peut tunneler à travers le gap de piégeage, de la même façon que dans un semiconducteur un électron peut tunneler à travers le gap suivant la théorie de Zeener. La probabilité de tunnel est alors :

$$P = \exp - \frac{E_g}{E} \quad \text{où} \quad E_g = \frac{\pi E_g^2}{4\hbar e^* v_F} \quad (f)$$

où $E_g \approx \hbar\omega_p$ représente le gap de piégeage et où l'on a remplacé dans l'expression Zeener e par e^* .

- La première idée de Bardeen consistait à faire tunneler l'ODC en un seul bloc et ainsi l'équation (e) devenait

$$\hbar \frac{d\kappa}{dt} + \frac{\hbar\kappa}{\tau^*} = P e^* E$$

d'où la contribution de l'ODC à la conductivité est

$$\sigma = \sigma_b \exp(-\frac{E_g}{E})$$

La conductivité totale était $\sigma = \sigma_a + \sigma_b \exp(-\frac{E_g}{E})$.

- Bardeen considérait ensuite que l'ODC pouvait tunneler par un morceau de longueur L . Il appelle L longueur de corrélation.

On peut réécrire l'équation (f)

$$E_o = \frac{E_g}{2\xi_o e^*}$$

où ξ_o est une distance de cohérence analogue à celle des supraconducteurs.

Dans le cas où $L \ll 2\xi_o$:

La probabilité de transition P doit être modifiée. Il n'y a pas de possibilité de tunneler pour l'ODC tant que e^*EL n'est pas supérieur à E_g , d'où l'existence d'un champ seuil :

$$E_c = \frac{E_g}{e^*L}$$

Pour E supérieur à E_c , le tunneling ne peut se passer que pour une fraction $(1 - \frac{E_c}{E})$ de la longueur L . Comme les champs à l'extérieur de L sont inefficaces, on peut remplacer dans E_o , $2\xi_o$ par L . Ces modifications entraînent une nouvelle probabilité de transition :

$$P(x) = (1-x)^{-1} e^{-\frac{1}{x}} \quad (g)$$

où $x = \frac{E}{E_c}$. Il en résulte une conductivité :

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

Pour comparer expérience et théorie d'après l'équation (h), seule la connaissance des 2 paramètres σ_b et E_c sont nécessaires.

Dans le cas où $L > 2\xi_o$

Alors $2\xi_o$ ne doit plus être remplacé par L , et la probabilité de tunneler est

$$P = (1-x)^{-1} e^{-\frac{E_o}{E}}$$

où E_o est donné par (f).

Le cas peut s'appliquer à TaS_3 où le piégeage de commensurabilité entraîne que L soit élevée.

Dans le cas d'un piégeage d'impureté, si c est la concentration d'impuretés, E_g est proportionnel à c , L inversement proportionnel à c , d'où E_c est proportionnel à c^2 comme dans le cas de la théorie de Lee et Rice (21).

La théorie de Bardeen permet donc :

- de prédire un champ seuil E_c ,
- de donner une formule pour la conductivité non linéaire. La dépendance de $P(x)$ des 2 paramètres E_c et σ_b nous a permis de comparer nos résultats aux prédictions de Bardeen. Ceci est traité dans le 2ème chapitre de cette partie. Les comparaisons possibles entre expérience et théorie sont pour les autres théories étudiées lors des prochains chapitres.

CHAPITRE II

CH A P I T R E J I
ETUDE DE $\sigma(E)$ ET DE dV/dI

CHARGE DENSITY WAVE MOTION IN NbSe₃

Part I : Studies of the differential resistance $\frac{dV}{dI}$.

P. Monceau, J. Richard and M. Renard

Centre de Recherches sur les Très Basses Températures

C.N.R.S., BP 166 X, 38042 Grenoble-Cedex, France

-+--+

P.A.C.S. number : 72.15 Nj ; 72.70 +m, 72.60 +g

Nous avons mesuré la variation de la résistance différentielle en fonction du champ électrique aux températures inférieures à T_1 et T_2 . Une étude plus particulière concerne l'anomalie résistive basse température ($20 \text{ K} < T < 59 \text{ K}$). Nous avons mis en évidence que, suivant la température comprise dans la gamme ci-dessus, on pouvait observer ou non une chute très rapide de dV/dI avec un profond minimum, ceci apparaissant au courant critique qui dépiège l'ODC. Corrélativement à cette chute apparaît un très fort pic de bruit, le niveau de bruit décroissant ensuite doucement en plus haut champ. Nous développons un modèle où la phase de l'ODC est décrite comme un oscillateur suramorti. Si nous considérons l'échantillon comme formé d'un unique domaine, nous trouvons que la résistance différentielle dV/dI a une valeur infinie négative au champ seuil dans le cas où c'est le courant qui est régulé dans l'échantillon. Nous obtenons aussi les expressions pour la variation de la fréquence de modulation du courant porté par l'ODC en fonction du champ électrique appliqué et également pour les amplitudes des harmoniques de ce courant modulé. Une description plus réaliste doit prendre en compte non pas un, mais de nombreux domaines. Nous expliquons alors le bruit basse fréquence comme dû au dépiégeage de l'ODC dans des domaines individuels et la chute de dV/dI proviendrait de la distribution des champs critiques de l'ensemble des domaines. Nous avons également étudié la variation de dV/dI pour des échantillons de NbSe_3 dopés avec du tantale et du titane. La forme de la variation de dV/dI près du champ critique donne une bonne indication de la distribution des centres de pinning à l'intérieur de l'échantillon.

I - INTRODUCTION

The more fascinating properties of NbSe_3 are related to non linearity induced by the electric field below T_1 . It was shown that the resistive anomalies consecutive to the gap formation below T_1 and T_2 were strongly reduced with weak dc electric fields (a few tenths of V/cm for T_1 and typically 1 V/cm for T_2)¹⁵, and were frequency dependent^{16,17}. The extra conductivity was interpreted as the conductivity associated with the motion of the CDWs¹⁸. Fröhlich¹⁹ in 1954 proposed a model where a CDW could slide freely in the crystal without resistance if its

phase was invariant by translation in the crystal. Lee, Rice and Anderson²⁰, showed that, in fact, the phase of the CDW could be pinned by several mechanisms such as commensurability between the main lattice and the period of the CDW, Coulomb interactions between adjacent chains or impurity pinning. However if an electric field strong enough to overcome the pinning energy is applied, the CDW can be depinned and carries a current. This depinning field E_c was calculated by Lee and Rice²¹ and observed by Fleming and Grimes²². This field is impurity dependent. Several laws have been calculated by Lee and Rice²¹ according to the type of impurities : a parabolic dependence on the impurity concentration for isoelectronic impurities or a linear dependence for non-isoelectronic ones. Experimentally it has been shown that E_{c1} (for T_1)²³ and E_{c2} (for T_2)^{10,24} increase with the amount of impurities.

Lee and Rice²¹ suggested that the motion of the CDW could be a motion as a whole or through dislocations generated inside the CDW superlattice by, for instance, Franck-Read sources. The extra conductivity was also explained by the creation of solitons-antisolitons pairs by the electric field²⁵ or by the depinning and the motion of soliton lattices²⁶. Finally the non-ohmic conductivity was associated by Bardeen²⁷ with the tunnelling of the CDW through the pinning potential. Introduction of a correlation length in this theory²⁸ leads to a critical electric field.

At the same electric field where non-linearity starts, Fleming and Grimes²² observed that noise was generated between the voltage leads of the samples. A study of this noise showed that it was formed of two parts : a broad band noise and a quasi periodic noise^{22,29-31} whose frequencies increase with the electric field. We applied a rf field to NbSe₃ samples in the non-linear state and we showed that interferences between the external frequency and the periodic noise occurred. These interferences were seen as steps in the dc I(V) characteristics³². We interpreted the periodic noise as the Fourier spectrum of the motion of the CDW in the anharmonic potential created by the impurities³². We verified the proportionality between the current carried by the CDW and the velocity of the wave.

Hereafter we report measurements of differential resistivity noise analysis, synchronisation with external rf fields for the two CDWs of several samples of NbSe_3 with different purities. We organize our results as follows : in Part I we discuss the differential resistivity $\frac{dV}{dI}$ as a function of the applied current. We show that for some temperatures and for some samples $\frac{dV}{dI}$ has a sharp dip near the critical field. We calculate the $V(I)$ characteristic with the model we used previously³² and show that if the sample is considered as a single oscillator the model cannot account for the experimental results. In fact, Fung and Steeds³³ have observed in NbSe_3 by dark field electron microscope studies domains whose typical dimensions are $2 \mu\text{m} \times 200 \text{ \AA} \times 200 \text{ \AA}$. Assuming a gaussian distribution of critical electric fields for the multiple domains we can explain qualitatively the $\frac{dV}{dI}$ variation.

In part II we concentrate on the quasi periodic noise. We have performed synchronisation of the noise frequencies by external rf field for the two CDWs. We show that the proportionality between the current carried by the CDW and the velocity is the same for each CDW. We conclude that the numbers of electrons carried by the wave is the same for the two CDWs. We generalize our previous work where a unique domain radiated a rf current. With a multidomain assembly we show that all the frequencies generated in each domain self-synchronize to give a coherent signal across the sample.

II - EXPERIMENTAL TECHNIQUES

1 - Mesure de $\sigma(E)$ par une méthode de courant pulsé

Avant d'entreprendre des mesures de résistance différentielle, nous avons mesuré la conductivité électrique $\sigma(E)$ jusqu'à des champs de 8 V/cm. Nous avons utilisé une technique de courant pulsé afin d'éviter les effets de chauffage.

Le bloc-diagramme du montage électronique est représenté sur la figure 01.

The differential resistance of the samples is measured with four contacts by an a.c. bridge working at a frequency of 33 Hz. Its band pass width is $1/4 \tau$ where τ is the time constant of the filter behind the lock-in detector (typically 0.3 s or 1 s). The noise factor is $0.6 \cdot 10^{-9} \text{ V}/\sqrt{\text{Hz}}$. The ac current can be varied between 0.01 μA and 10 μA . Superposed on this ac current we sweep linearly with time a dc current and we record the output of the bridge as a function of this dc current on a xy recorder. After many temperature cyclings and high dc current excursions, we have observed that contacts made by pressure between the sample and gold leads evaporated on a quartz substrate always give the same variation of dV/dI for the two orientations of I whereas silver paint contacts deteriorated faster. The contacts of B15 were made with silver paint and those of B17 by pressure.

The samples were inserted in a regulated helium gas flow and the temperature was measured with calibrated germanium and platinum thermometers near the sample. The stabilisation of the temperature was better than 0.1 K for several hours. For temperatures below the peak in resistivity, any heating of the sample is easy to be detected because $\frac{dV}{dI}$ increases before the decrease due to the depinning of the CDW. Such a heating is important for the T_1 transition because of the large value of the depinning fields. Consequently we have immersed the samples in liquid argon. Argon gas is condensed at 87 K at ambient pressure. The temperature can be varied between the critical point at 150.9 K under 48.3 bars and the triple point at 83.8 K for 0.6 bar. The indication of temperature was given by the calibration of the vapour pressure of argon but, because of possible temperature stratification, the temperature was measured with a platinum thermometer near the sample. Typically in the range of temperature where we performed experiments the maximum dissipation in the sample was 0.1 Watt/cm². The heat exchange between the sample and the liquid argon is expected to be very good up to 1 W/cm².

For measuring the noise the voltage across the sample was amplified with a differential preamplifier PAR 116 connected to a PAR 124A lock-in amplifier used as an ac voltmeters. We have recorded the noise as a function of the applied current either with a broad band frequency facility or for some well defined frequencies with the selective facility typically with a quality factor Q of 20. The ac voltmeter gives only an r.m.s. value if the signal is sinusoidal which is probably the case for the selective measurements but which is not exactly true for the broad band measurements.

III - EXPERIMENTAL RESULTS

III.1a - Mesure de $\sigma(E)$

Les premières mesures en courant pulsé furent effectuées par Monceau et al (15) mais pour des densités de courant nettement plus faibles. Nous montrons figure 0₂ l'allure des courbes de $\sigma(E)$ pour différentes températures. Dans l'encart de cette figure nous avons agrandi la partie $\sigma(E)$ en champ faible. A l'aide de ces courbes, nous déterminons un champ seuil dont la dépendance en température est visible sur la figure 0₃. Ces mesures confirment bien l'existence de champ seuil déterminé par Fleming et Grimes (22).

L'analyse de la figure 0₂ permet, pour E de l'ordre de 2,5 V/cm de déterminer un 2ème champ seuil qui, comme le reporte la figure 0₃, est constant avec la température. Notre première interprétation était de considérer ce champ comme le champ seuil de la 1ère transition à 145 K. Brill a également constaté ce type de comportement pour $\sigma(E)$ (72). Actuellement nous ne sommes plus totalement sûrs de cette interprétation. Des mesures complémentaires sont en cours. La saturation vers 20 K pour E_c est maintenant attribuée à un effet de chauffage comme le montre les mesures sur les champs critiques des échantillons dopés, qui sont traités dans le chapitre 4 de cette 3ème partie. L'évolution du pic de résistivité avec la densité de courant est visible sur la figure 0₄. Il apparaît ainsi nettement que la température de transition, donc le gap, n'est en rien affectée par

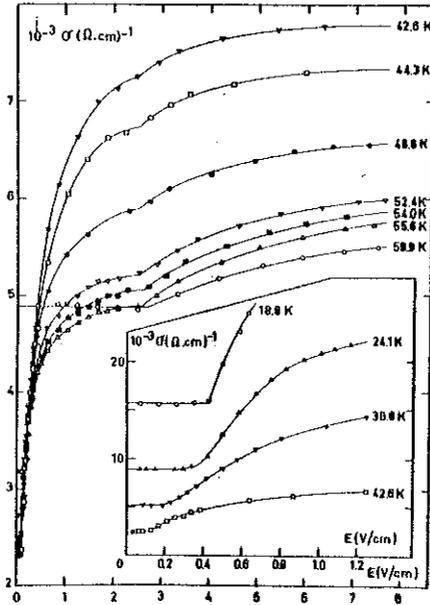


Figure O₂ : Allure des courbes $\sigma(E)$ par mesure en courant pulsé. Valeurs à haut champ et à faible champ.

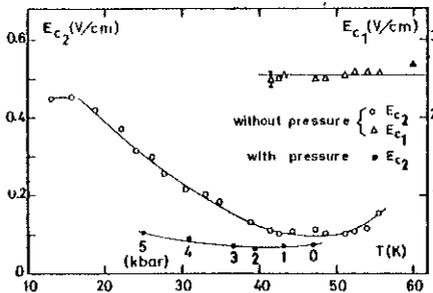


Figure O₃ : Courbe du champ critique E_c en fonction de la température. E_c est déterminé par les mesures de $\sigma(E)$ (cf. figure O₂).

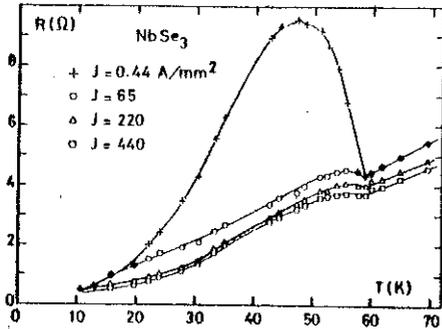


Figure 04 : Evolution du pic d'anomalie résistive consécutif à la 2ème transition ($T = 59 \text{ K}$) d'un échantillon de NbSe_3 , en fonction de très fortes densités de courant.

l'effet du champ électrique. De plus, même aux plus hautes valeurs du champ, le pic de résistivité bien que très diminué subsiste toujours, signe visible de l'existence de l'ODC à ces très hauts champs. Rappelons qu'au vu des résultats du pouvoir thermoélectrique il avait été émis l'hypothèse de la suppression de l'ODC par un fort champ électrique (73). Nos mesures, conjointement avec celles de Moncton qui détermina que sous champ électrique

la structure est inaltérée, renforcent le point de vue de l'existence de l'ODC même au plus haut champ.

Bardeen (28) a utilisé nos résultats de $\sigma(E)$ pour comparer la valeur théorique de $P(x)$ [$P(x) = (1 - 1/x)e^{-1/x}$ où $x = E/E_C$] avec les valeurs expérimentales. Ces résultats sont visibles figure 05. L'accord

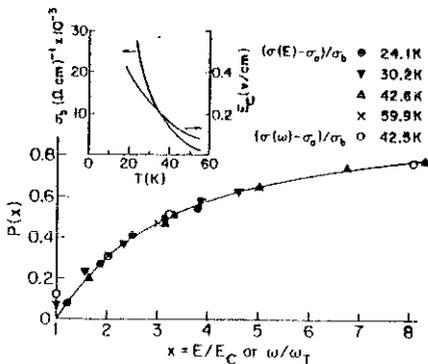


Figure 05 : Courbe théorique de $P(x)$ d'après Bardeen, et quelques points expérimentaux pris par Bardeen parmi nos résultats. En encart détermination par Bardeen de σ_b et de E_C .

paraît être excellent entre sa théorie et l'expérience. Mais deux paramètres sont modulables E_C et σ_b . Nous avons constaté que pour avoir un bon accord sur toute la gamme de champs à une température donnée il fallait faire varier E_C ou σ_b d'au moins 30 % par rapport aux valeurs expérimentales de E_C et σ_b qui sont donnés avec moins de 10 % d'erreur. Si l'accord avec la théorie de Bardeen est néanmoins correct il

faut être prudent sur les conclusions à en tirer car d'autres "fit" comme celui de Fleming et Grimes (22) donnent à la même précision un accord tout aussi bon.

III.1b - Temperature dependence of dV/dI

In Fig. 1 we show the variation of $\frac{dV}{dI}$ for sample B14 as a function of the applied current for different temperatures below T_2 . As found previously by Fleming and Grimes²² the differential resistance is constant up to a critical current (as for all our measurements we regulate the current, so we use indifferently critical electric field E_c or critical current $I_c = \frac{\rho}{R} E_c$) above which it decreases and where noise (in this experiment at 33 Hz) is generated in the sample. For B14 the minimum of the critical field E_{c2} is 87 mV/cm at 45.5 K. E_{c2} increases at low temperature and also near T_{c2} . We observed the same variation of $\frac{dV}{dI}$ with temperature for sample B2³².

When the non linear properties of NbSe₃ were discovered for the first time¹⁵, it was found that experimentally the conductivity was following the expression

$$\sigma = \sigma_a + \sigma_b e^{-\frac{E_0}{E}} \quad (1)$$

suggesting a Zener tunnelling. To account for the critical field Fleming and Grimes²² postulated that the total current was given by $J = \sigma'E$ with

$$\begin{aligned} \sigma'(E) &= \sigma_a \text{ for } E < E_c \\ \sigma'(E) &= \sigma_a + \sigma_b e^{-E_0/(E-E_c)} \text{ for } E > E_c \end{aligned} \quad (2)$$

Recently Fleming²⁹ proposed another empirical expression for the conductivity :

$$\begin{aligned} \sigma &= \sigma_a \text{ for } E < E_c \\ \sigma &= \sigma_a + \left(\frac{E-E_c}{E}\right)\sigma_b e^{-\frac{E_0}{E-E_c}} \text{ for } E > E_c \end{aligned} \quad (3)$$

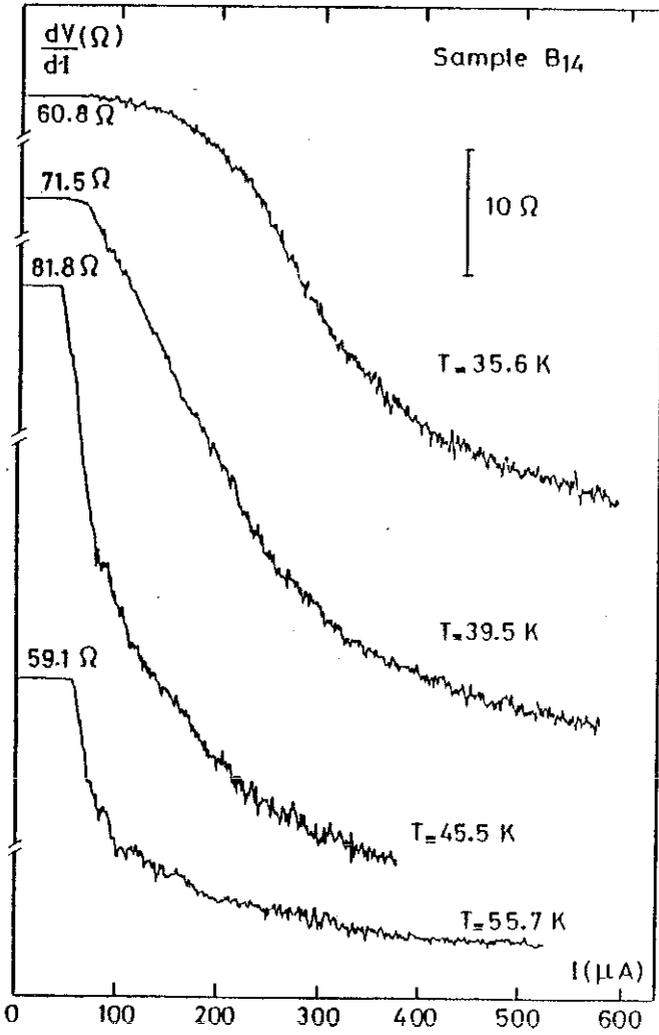


Fig. 1 : Variation of the differential resistance $\frac{dV}{dI}$ as a function of the applied current for different temperatures for sample B14. The sharp drop in $\frac{dV}{dI}$ defines the depinning electric field of the CDW.

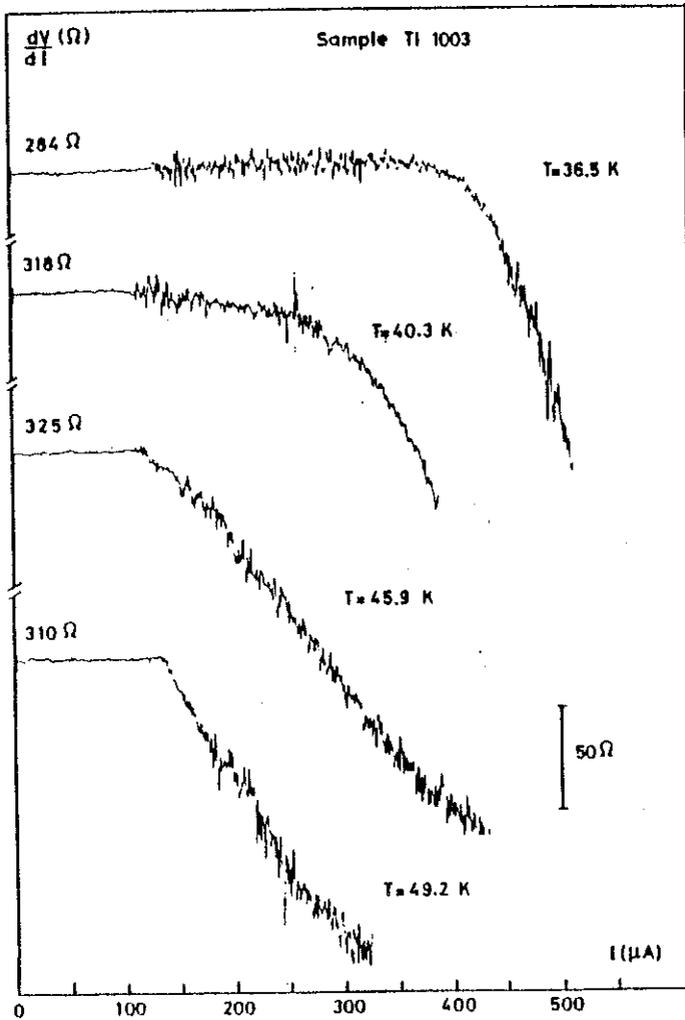


Fig. 3 : Variation of the differential resistance $\frac{dV}{dI}$ as a function of the applied current for a NbSe_3 doped with titanium impurities. The nominal amount of impurities is 1000 ppm. At low temperature it can be observed that low frequency noise appears in a large electric field range before the decrease of $\frac{dV}{dI}$.

electric field range is more and more large when T decreases. But for this heavily impure sample we do not observe sharp dips as for B15. We measured typically the same variation for a NbSe₃ doped with tantalum with the same resistance ratio.

A comment has to be made here about the critical electric fields as a function of the purity of the samples. In Table I we report the critical electric fields at the temperature where there are minimum for the T₂ transition. It is clear that E_c increases when impurities are introduced. However tantalum is believed to be an isoelectronic impurity and consequently to be a weak pinning impurity whereas titanium would be a strong pinning impurity because non isoelectronic. Lee and Rice²¹ calculated that E_c varies as c for isoelectronic impurities and c² for non isoelectronic impurities. We see that for the same resistance ratio of about 7.2 E_{c2} is practically the same for tantalum or titanium impurities. We found that for different concentrations of titanium, tantalum and zirconium impurities E_c increases with a law intermediate between c and c² without difference on the type of impurities²³.

As it will be explained below we estimate that the different types of behaviour near the critical field as observed in B2, B14, B15 are due to the distribution of the pinning centers inside the crystal.

III.2 - Noise

The variation of the rectified ac voltage generated in the crystal as a function of the applied current is shown in Fig. 4. The same features than for $\frac{dV}{dI}$ are observed for the noise signal. A very sharp increase of noise appears at the same electric field where a dip in $\frac{dV}{dI}$ is observed. In Fig. 4 we show the large band (0 - 200 kHz) noise. At low current the noise is instrumental and typically 2 at 3 μ V. The noise voltage is typically 10⁻³ of the dc voltage near the critical current. The noise variation shows structures as firstly observed by Fleming and Grimes²². This signal will be analysed in Part II with a spectrum analyser and the study of the frequencies in the noise will be made.

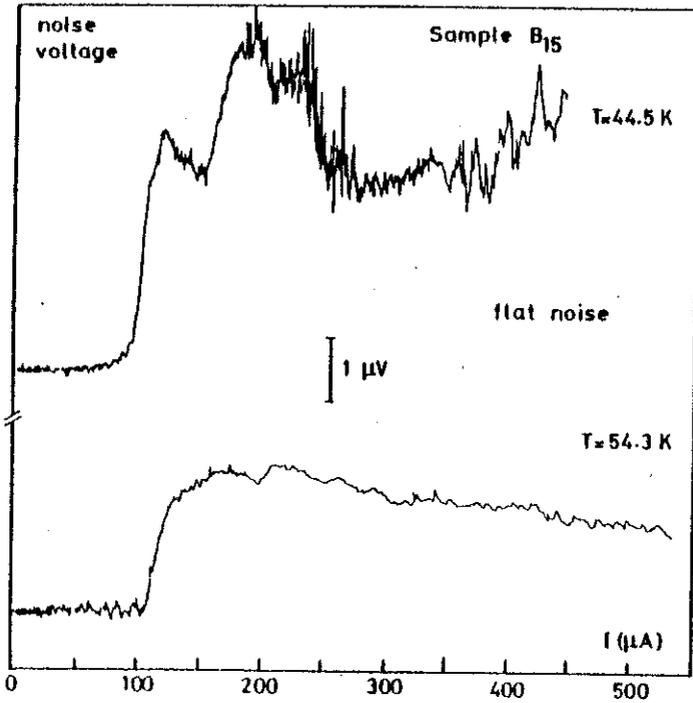


Fig. 4 : Variation with the applied current of the broad band noise voltage between the voltage leads of sample B15.

III.3 - Negative resistance

The extremely sensitivity on the temperature of the variation of $\frac{dV}{dI}$ as a function of E is shown in Fig. 5 for sample B13. At 51 K $\frac{dV}{dI}$ decreases smoothly above 500 μA with some rounding. Only four degrees lower, B13 shows the same behaviour than B15 i.e. a very sharp drop in $\frac{dV}{dI}$ but more dramatically because the drop is larger than the nominal resistance of the sample at weak electric field. In the insert of Fig. 5 the $V(I)$ curve shows a "knee" with a nearly horizontal variation. This large dip urged us to look if a negative resistance might be observed in this sample. All the measurements in Fig. 1-5 were made with a regulated current with a source impedance much higher than the resistance of the sample. The negative resistance could be masked by parasite capacitances. We separated the sample from the sample holder in copper by more than 3 mm of quartz to reduce these capacitances, but without effect on the $\frac{dV}{dI}$ variation. We put also capacitances of 2.2 μF and 2.2 nF in shunt on the current leads to insure a voltage controlled situation, but again the $\frac{dV}{dI}$ variation was the same that for the current controlled cases. In fact we tried to impose a current on voltage controlled situation in a macroscopic scale. But the sample is formed by a network of domain and for each domain neither the current neither the voltage is controlled and the overall behaviour is not affected by extra capacitances.

III.4 - Frequency dependence of the depinning field

As seen in Figures 2, 3 and 5, a general feature of the variation of $\frac{dV}{dI}$ at low temperature is the onset of noise at low frequency associated with a very small decrease of $\frac{dV}{dI}$ in a large electric field range before the sharp drop of $\frac{dV}{dI}$. We have analysed the frequency dependence of this noise using the PAR 124A lock-in amplifier used in a.c. mode with selected frequencies with a Q of 20. In Fig. 6 we show $\frac{dV}{dI}$ at 24.3 K for sample B17. The variation is very similar to B13 although the drop is smaller. At 33 Hz which is the frequency of the ac bridge the amplitude of noise increases sharply at 180 μA (exactly as observed with the ac bridge variation of $\frac{dV}{dI}$) and is maximum at 500 μA . At 33 kHz the amplitude of noise increases only at 500 μA where $\frac{dV}{dI}$ drops suddenly. We demonstrate like this that the definition of the critical field might be ambiguous and is a function of the

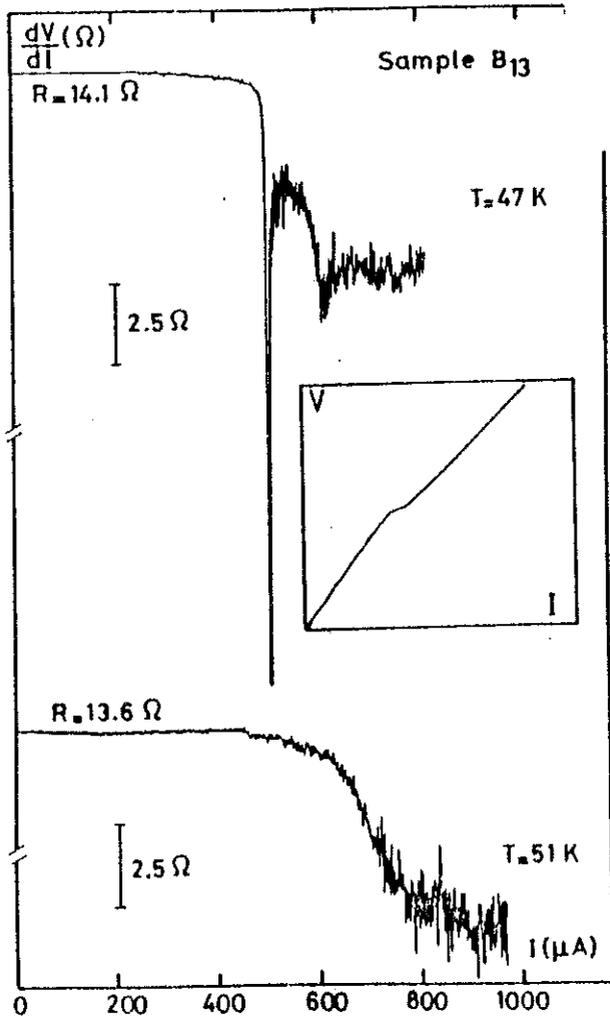


Fig. 5 : Variation of the differential resistance $\frac{dV}{dI}$ as a function of the applied current for sample B13. The drop in $\frac{dV}{dI}$ is higher than the nominal resistance of the sample for very small current : In the insert the characteristic $V(I)$ is drawn. However negative resistance was not observed in $NbSe_3$.

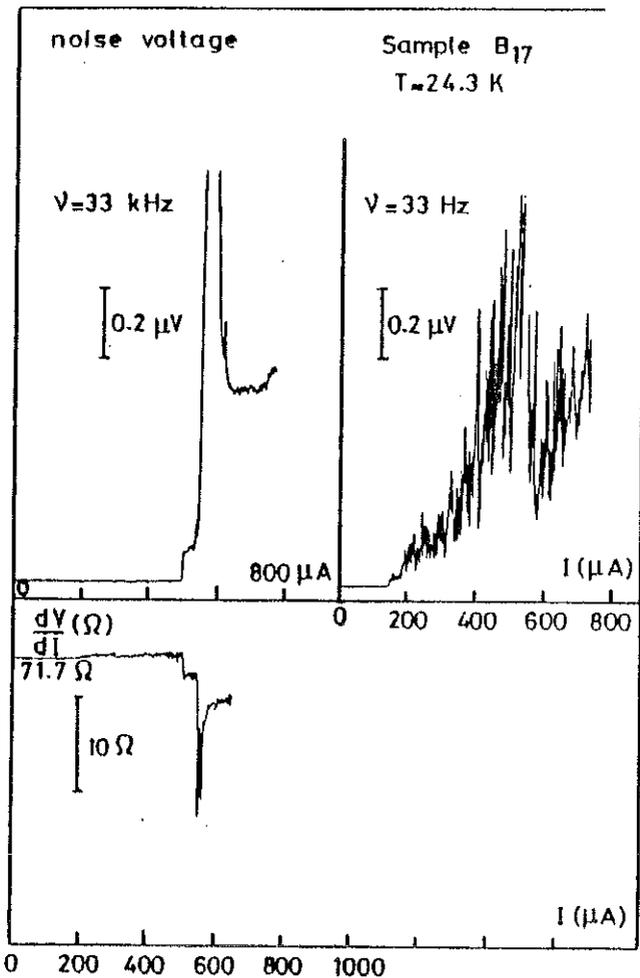


Fig. 6 : In the lower part : variation of the differential resistance as a function of the applied current for sample B₁₇.
In the upper part : the noise voltage at 33 Hz starts to increase at 180 μ A and the noise voltage for 3.3 kHz at 500 μ A at the same current where $\frac{dV}{dI}$ drops.

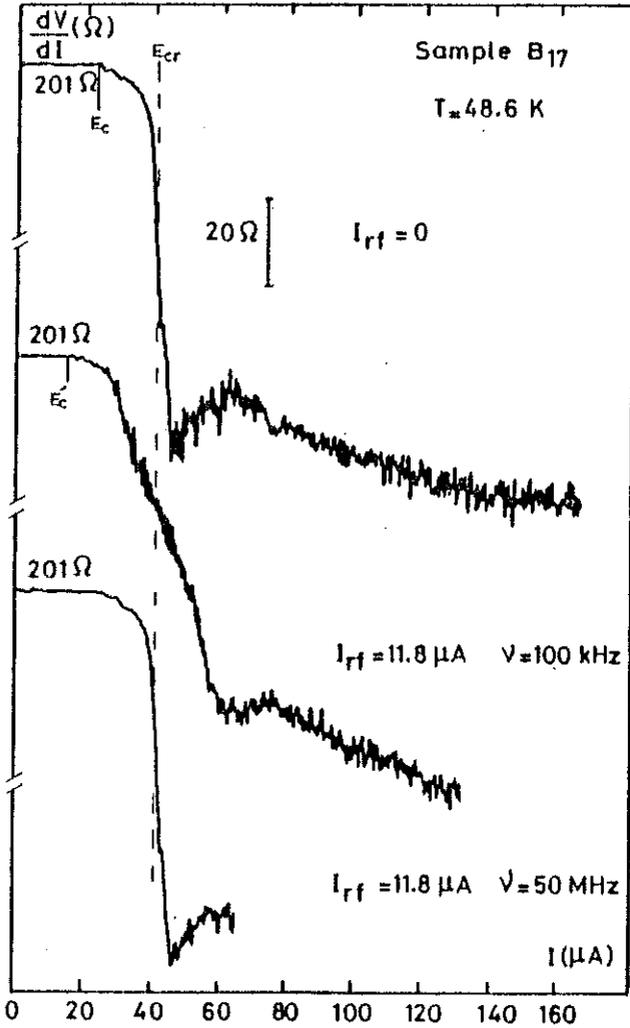


Fig. 7 : Influence on the critical field of the superposition of a rf current on the dc current. At the frequency of 100 kHz the dc current is reduced compared to the value with zero frequency current and the deep minimum in $\frac{dV}{dI}$ is suppressed. At the frequency of 50 MHz the rf current has no effect on the $\frac{dV}{dI}$ variation.

frequency. As seen later in part II we will associate the low frequency noise as the depinning of independent individual domains whereas the sharp drop will correspond to the synchronisation between all the domains. We can define two electric critical fields, the first one when the low frequency noise appears, the second one when $\frac{dV}{dI}$ starts to decrease. We have observed that these two electric fields are more and more separated when the temperature decreases and converge into an unique critical field near the temperature where the resistivity is maximum for the lower CDW. This low frequency noise seems to have not been observed previously by Fleming²⁹ because of the too high band pass of the amplifiers he used.

III.5 - Effect of a superposed rf field

We have seen in III.4 that a large frequency spectrum is associated with the sharp drop in $\frac{dV}{dI}$. We have applied a rf field with a constant amplitude and looked its effect on the variation of $\frac{dV}{dI}$. The results for two frequencies are shown in Fig. 7. A rf intensity at 50 MHz has no effect on the shape of the $\frac{dV}{dI}$ variation which is identical to the zero rf intensity case. But with a rf intensity at 100 kHz two effects are visible: firstly the dc critical field is reduced, secondly the drop in $\frac{dV}{dI}$ is much smooth and the minimum in $\frac{dV}{dI}$ is practically removed. We have performed the same kind of experiments with different amplitudes of the rf fields and different frequencies on sample B15. We have observed that at relatively low frequencies (less than 200 kHz) when the amplitude of the rf field is not too large (less than the dc value) the dc electric field is reduced to a value E'_c as the sum of E_c and the rms value of the amplitude of the rf field equals the dc critical field without rf field. But at higher frequencies (more than 1 MHz) there is no more effect on the dc critical current. This combination between large amplitude rf fields with variable frequencies and dc fields need more work to be completely understood.

IV - PHENOMENOLOGICAL MODEL FOR CDW MOTION

The non linear transport properties of $NbSe_3$ are generally explained by the motion of the charge density wave, which carries a net electrical current, superimposed to the current of free electrons when

the field reaches a critical field, necessary to overcome pinning forces acting on the CDW condensate.

IV.1 - Physical hypothesis

We gave previously³² the physical hypothesis of the model of CDW motion. We develop below in more details the ingredients of such a model.

a) The charges in motion when CDW moves as a whole

If the wave vector \vec{q} of CDW is incommensurate with the lattice and if lattice - CDW interaction is not too strong, the position of the origin of phases for the CDW is degenerate and we get a (Goldstone) degeneracy, i.e. a possible condensation in a moving frame with uniform speed v , with an extra energy of inertial type. The effective mass m' of the CDW is a few electronic masses per electron condensed due to a partial screening of the electric potential by a lattice deformation, so that ions get some oscillation kinetic energy in the case of motion of the CDW.

If condensation was complete, i.e. for a true one-dimensional material at low temperature, the total current density associated with the motion of the CDW would be :

$$j = -nev$$

where n is the total number of electrons in the band affected by the CDW per unit volume.

In the case of a strongly anisotropic metal like $NbSe_3$ the fit of the Fermi-Surface by a translation of \vec{q} is probably not complete, so that n is only an important fraction n' of the number of electrons in the band affected by the CDW condensation. Other parts of the Fermi Surface give ohmic conductivity in the CDW state at fields below the critical one.

So that the total current density can be written :

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

where σ is the ohmic conductivity at low electric fields.

b) The forces acting on CDW

They are of three kinds : electrical forces, damping forces, pinning forces. We shall discuss these forces per unit volume.

Since the current carried by the velocity v is $-n'ev$, the electrical force is :

$$F_{el} = -n'eE$$

Damping forces may arise from various mechanisms : Excitation of low energy phasons by the motion, coupling of the oscillations of the lattice when the CDW moves with very low energy phonons by anharmonic terms, mutual friction between CDW and free electron motions ...

In any cases the density of damping forces will be proportional to the velocity v , and at a given temperature can be defined by a coefficient of "viscosity" :

$$F_{damp} = -\eta'v$$

with η' being a function of T .

Pinning forces are more difficult to take in account. The main interaction between impurities and the phase of the CDW is via Friedel screening oscillations which have an oscillatory behaviour with $q = 2k_F$, the same as for the CDW distortion. If the two oscillations have the same phase, they will help each other and we shall get a minimum in energy. On the opposite, in phase opposition the energy will be at a maximum. So that for a given position of the impurity r_i , we get a periodic energy, which can be written as :

$$W_{interaction} = -V_0 \cos[\phi(r_i) - \psi(r_i)]$$

where ϕ is the phase of the CDW at the impurity position, and ψ the ideal value taking in account the relative change Z of the impurity in the matrix.

Just as for superconducting pinning the main problem is how to sum these random forces to get a net irreversible force, which, at least for macroscopic samples, has to be proportional to the volume. Without further informations we are reduced to hypothesis. The simplest one is the following :

At T_c , ξ is rather large and there is nucleation of CDW domains at places where in the random distribution of $\psi(r_i)$, there is an overall coherent interaction which fixes the phase of the domain in an attractive position. At slightly lower temperatures the domains grow, englobing less favourable ψ . When two domains arrive in contact, if the phase difference is small they give a single domain with well defined phase, but if the phase difference is high enough, [say of the order of π], a normal wall appears and subsist between the two adjacent independent domains.

This hypothesis is supported by the analogy with weak superconducting contacts giving Josephson effect. In the case of superconductors amplitude and phase of the order parameter play the same role in G.L.A.G. equation for free energy, but for a CDW distortion Mac Millan⁴⁰ has shown that phasons have lower energy than amplitudons. However our model is consistent with :

- The observation by Fung and Steeds³³ of domains by electronic microscopy
- The appearance at low temperature of partial superconductivity by Haen et al⁴¹

This last feature can be explained by the fact that it is well known that a one dimensional material is ordered at low temperature, either by a CDW transition or a superconducting transition or a SDW transition. If by pressure one destroys the CDW transition T_2 , NbSe_3 becomes a bulk superconductor with a critical temperature of 2.5 K ⁷. But at ambient

pressure the CDW is suppressed in the surface of thickness ξ between two domains and a multiconnexe superconductivity appear with non-zero resistivity and the absence of total Meissner effect.

The domains that we are talking about are not exactly the same than those postulated by Lee and Rice²¹ for the weak pinning impurities. In this case each impurity is too weak to pin the CDW but the CDW can be pinned by the fluctuations of the number of impurities in a large volume. Each domain has a huge charge which consequently gives a very weak electric field to depin the wave. The main hypothesis of our domain description is that the order parameter is zero at the borders of each domain so that coupling between adjacent domains requires only conservation of the electric current and continuity of potential without any coupling such as a Josephson one.

So that, we think that the sample is formed by independent domains, each of them having a nearly ideal phase, in motion

$$\phi(r,t) = qr + \phi_0(t)$$

and at the equilibrium

$$\phi = \vec{q} \cdot \vec{r} + \phi_0$$

Inside each domain pinning forces, can be expressed as :

$$F = qV0 \sum_i \sin[\phi_0 + (qr_i - \psi_i)]$$

where ϕ_0 is the phase, say, at the center of the domain. The composition of the random forces over (i) impurities belonging to the domain, gives a net pinning force with a periodic dependence in ϕ_0 :

$$F = F_0 \sin \phi_0$$

Since we have many domains each domain will be labelled by an index j :

$$F_{\text{Pinning } j} = +F_j \sin \phi_j$$

And the equation of motion will be :

$$v_j [m' \ddot{\gamma} + \eta' \dot{\gamma} + n' e \vec{E}] - F_j \sin \phi_j = 0$$

where v_j is the volume of the domain.

The velocity is associated with the translation of phase :

$$v = \frac{\partial \phi}{\partial t} = \frac{1}{q} = \frac{d\phi}{dt} \cdot \frac{1}{q} \quad (4)$$

Until frequencies of the order of 10^{10} , the inertial term is much lower than the dissipative one, and one can use the equation of motion which is that of an overdamped oscillator :

$$\frac{\eta'}{q} \dot{\phi}_j - \left(\frac{F_j}{v_j}\right) \sin \phi_j = - n' e \vec{E} \quad (5a)$$

However analysis of the properties of a CDW described by a damped oscillator including the inertial term has also been made⁴²⁻⁴⁴.

Since η' is not well defined on microscopic calculation, one can change $\frac{\eta'}{q}$ in η , and by using the algebraic value of the electronic charge :

$$\eta \dot{\phi}_j - f_j \sin \phi_j = n' e E$$

f_j due to random composition of impurities potentials and phases has no reason to be the same for each domain. If for example a domain contains a mean value of 100 impurities f_j is a random variable with a mean square dispersion of $\frac{1}{10}$ of it's mean value.

The same equation 5a was recently derivated by Grüner and al⁴⁵ assuming the same hypothesis than those in ref. 32.

IV.2 - Single domain behaviour

For a given domain we have two equations :

$$\begin{cases} n\dot{\phi} - f \sin\phi = n'eE & (5a) \\ j = n'ev + \sigma E & (5b) \end{cases}$$

The critical field is obtained for $\frac{d\phi}{dt} = 0$

$$n'eE_c = f$$

and
$$E_c = \frac{f}{n'e} \quad (6)$$

This electric field is the field when the electric force overcomes the pinning force. With the introduction of dimensionless variable

$$\tau = \frac{\eta}{f} \quad (7)$$

we can change the first equation (5a) in

$$\tau \dot{\phi} - \sin\phi = \frac{E}{E_c}$$

The equation (5b) can also be modified. If one applies a very high electric field $E \gg E_c$, one experimentally can define β such as

$$\beta = \frac{\sigma_{E \rightarrow \infty} - \sigma_{E \rightarrow 0}}{\sigma_{E \rightarrow 0}} \quad (8)$$

But in the equation of motion $\sin\phi$ is negligible compared to $\frac{E}{E_c}$:

$$\tau \dot{\phi} \sim \frac{E}{E_c}$$

So that the second equation (5b) gives :

$$j = \frac{n'e}{q} \dot{\phi} + \sigma E = E \left[\sigma + \frac{n'e}{q\tau E_c} \right]$$

but
$$\beta\sigma = \frac{n^+ e}{q\tau E_c}$$

And (5b) becomes :

$$j = \sigma E + \beta\sigma\tau E_c \dot{\phi} = \sigma[E + \beta E_c \tau \dot{\phi}]$$

So (5a) and (5b) can be written as

$$\tau \dot{\phi} = \frac{E}{E_c} + \sin\phi \tag{9a}$$

$$j = \sigma[E + \beta E_c \tau \dot{\phi}] \tag{9b}$$

IV.2.A - Behaviour at a given field $E > E_c$

The phase ϕ increases of 2π after a period defined from 9a :

$$T = \tau \int_0^{2\pi} \frac{d\phi}{\frac{E}{E_c} + \sin\phi} = 2\pi\tau \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{E}{E_c}\right)^2 - 1}}$$

The average value of ϕ is $\bar{\phi} = \frac{2\pi}{T}$.

So above the critical field the motion is the superposition of a continuous drift and a modulation due to the pinning. The continuous current is following (9b) :

$$\bar{j} = \sigma \left[E + \beta \sqrt{E^2 - E_c^2} \right] \tag{10}$$

and the modulation has periodic components with frequencies multiple of

$$\omega = \frac{1}{\tau} \sqrt{\left(\frac{E}{E_c}\right)^2 - 1} \tag{11}$$

The variation of ω with E indicate a curvature downwards whereas experimentally the $\omega(E)$ variation is concave upwards³².

IV.2.B - Behaviour at a given current

E is now a function of time, but j is given and 9b can be written :

$$E = \frac{j}{\sigma} - \beta E_c \tau \dot{\phi}$$

And in 9a :

$$\tau \dot{\phi} = \left[\frac{j}{\sigma E_c} - \beta \tau \dot{\phi} \right] + \sin \phi$$

$$\tau \dot{\phi} [1 + \beta] = \frac{j}{\sigma E_c} + \sin \phi$$

The equation of motion is of the same kind that in the case where E was imposed, but with a different time constant. Moreover

$$\frac{j}{\sigma E_c} = \frac{j}{j_c} \tag{12}$$

So that

$$T = 2\pi\tau(1+\beta) \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{j}{j_c}\right)^2 - 1}}$$

And :

$$\bar{E} = \frac{j}{\sigma} - \frac{\beta E_c}{1+\beta} \sqrt{\left(\frac{j}{j_c}\right)^2 - 1} \tag{13}$$

In fig. 8 we have drawn the shapes of the characteristic $E(j)$ normalized to E_c and j_c in the two cases where the electric field (equat. 10) or the current (equat. 13) is regulated. On the same figure we have drawn the derivative $\frac{dE}{dj}$ normalised to E_c and j_c for the two same cases. An important feature is that we get an infinitive negative differential resistance in the case of current regulated characteristic and a zero differential resistance in the case of field regulated near the critical conditions. For very high electric field the limit value of $\frac{dE}{dj}$ is $\frac{1}{1+\beta}$. It can be noted that the limit value is approached from lower values whereas experimentally we find that $\frac{dE}{dj}$ decreases towards this value for very high-electric field.

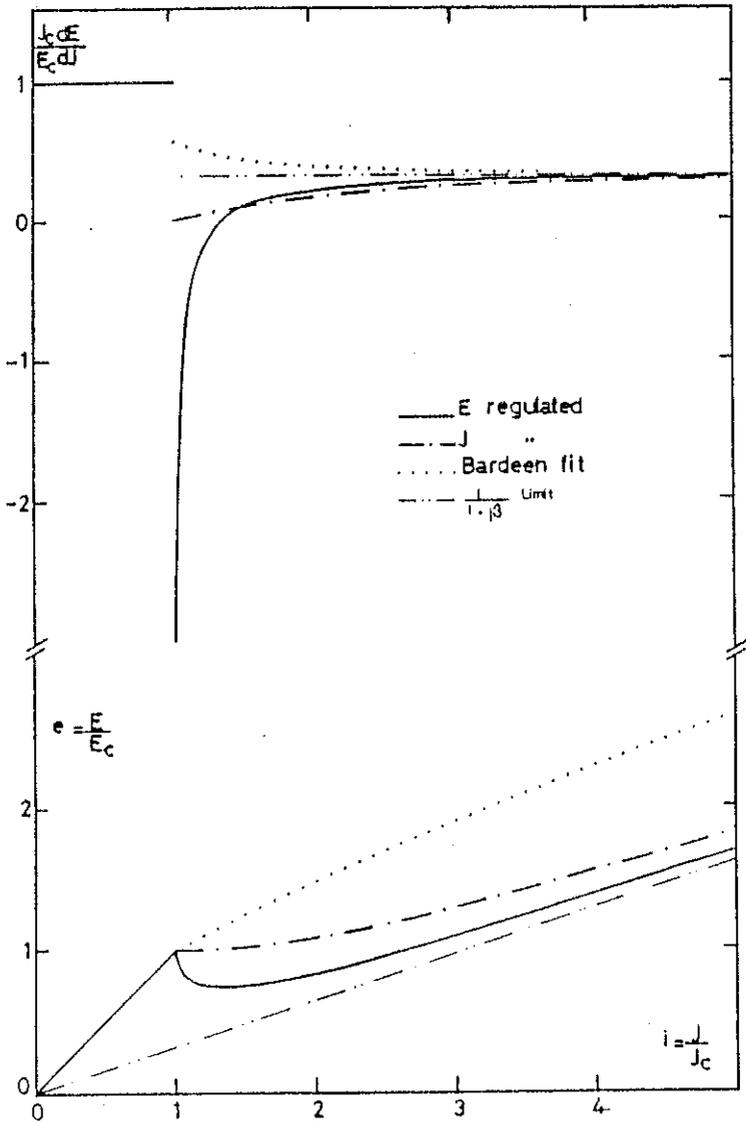


Fig. 8 : Variation of $E(J)$ and $\frac{dE}{dJ}$ normalized to E_c and j_c in the two cases where the electric field (eq. 10) or the current (eq. 13) is regulated. It is also shown the variation of $E(J)$ and $\frac{dE}{dJ}$ obtained by Bardeen (eq. 24) in his theory of the tunnelling of the CDW through the impurity pinning.

IV.2.C - Fourier components of the current at regulated field

We shall write $\frac{E}{E_c} = e > 1$

9a gives : $\tau \dot{\phi} = e + \sin\phi$ (9a)'

It ϕ is solution of (2.4), the function

$$z = \frac{1}{e + \sin\phi} \quad (14)$$

is a function of time which obeys to the differential equation :

$$\frac{\tau^2}{e^2 - 1} z'' + z = \frac{e}{e^2 - 1}$$

as it can be seen by two derivations versus time. So that :

$$z = \frac{1}{e^2 - 1} \left[e + \sin\left(\frac{\sqrt{e^2 - 1}}{\tau} t + \psi\right) \right] \quad (15)$$

where ψ is an arbitrary phase factor. But we have :

$$\frac{d\phi}{dt} = \frac{1}{\tau} (e + \sin\phi) = \frac{1}{\tau} \frac{1}{z}$$

So :

$$\tau \frac{d\phi}{dt} = (e^2 - 1) \frac{1}{e + \sin(\omega t + \psi)}$$

where we have written :

$$\omega = \frac{\sqrt{e^2 - 1}}{\tau} \quad (11)'$$

Standard Fourier transform calculation gives :

$$\tau \frac{d\phi}{dt} = \sqrt{e^2 - 1} \left[1 + 2K \cos\left(\omega t + \frac{\pi}{2} + \psi\right) + 2K^2 \cos 2\left(\omega t + \frac{\pi}{2} + \psi\right) + \dots \right. \\ \left. + 2K^n \cos n\left(\omega t + \frac{\pi}{2} + \psi\right) + \dots \right] \quad (16)$$

with :

$$K = e - \sqrt{e^2 - 1} \quad (17)$$

The amplitude of the fundamental frequency is just :

$$2 \sqrt{e^2 - 1} \left[e - \sqrt{e^2 - 1} \right]$$

From 9b the current carried by the CDW is

$$j_{CDW} = \sigma \beta E_c \tau \dot{\phi} \quad (18)$$

and $\dot{\phi}$ is given by equat. 16.

In Fig. 9 we have plotted the amplitude of the different components to j_{CDW} normalized to j_c as a function of the normalized electric field $\frac{E}{E_c}$. The amplitude of the fundamental frequency tends to a finite value

$$j_{\omega} = \sigma \beta E_c \text{ for } E \gg E_c$$

but the relative amplitude of the high level harmonics decrease rapidly when e is above 1.5. In this model only near the critical field $e = 1 + \epsilon$, high level harmonics have a sufficient amplitude to be observed.

Although we measure in some cases a sharp drop in $\frac{dV}{dI}$, the non-observation of negative differential resistance of E_c lead us to think that a model with an unique domain is not very realistic and that we must consider the sample as formed with many domains.

IV.3 - Multidomain behaviour

As we shall see later, when we consider many independent domains, we generally have problems arising by a linking in phase of the oscillations of a great number of them. Here we only consider a statistical distribution of domains, each one working independently of the others, in a mean field approximation.

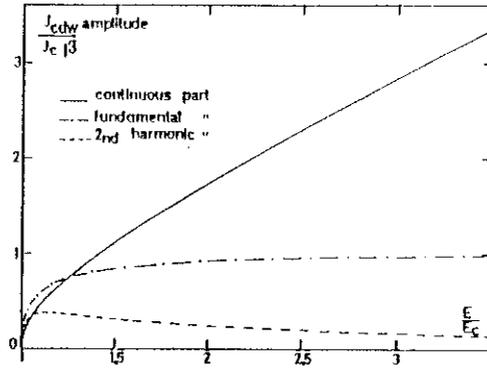


Fig. 9 : Variation as a function of the normalized electric field of the continuous current and of the fundamental and second harmonics periodic components of the current carried by the GIM.

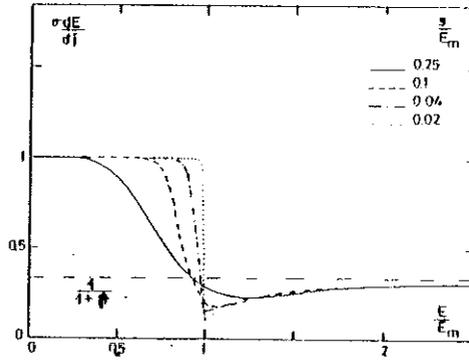


Fig. 10 : Effect of a gaussian distribution (E_m maximum value, σ = standard deviation) on the discontinuity of $\frac{dJ}{dI}$ at E_c . With large $\frac{\sigma}{E_m}$ values no definition of a critical field is possible.

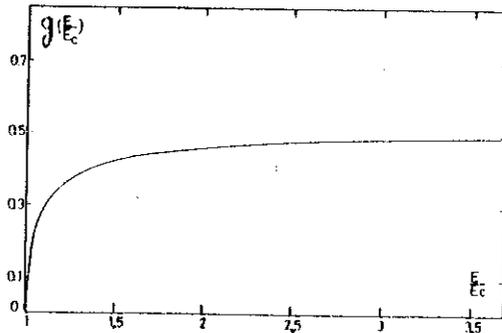


Fig. 11 : Variation with the normalized electric field of the numerical factor $q = (4^2 - 1) \frac{2K^2}{1-K^2}$ which is used for calculating the broad band noise for $1-K^2$ a multiple domain sample.

Let us call $p(E_c)dE_c$ the normalized probability to observe a domain with a critical field in the range E_c, E_c+dE_c . E_M being the mean value of this law and s its standard deviation.

As noticed in III.2, in the sample, neither field nor current are imposed for a given domain. But in the thermodynamic limit, macroscopic mean values of fields and currents can be determined.

For a given macroscopic applied field E , any domain with :

$$E_c < E,$$

will be depinned.

We can apply a first order approximation equivalent to a mean field theory in magnetism, by noticing that the local density of current and the local electric field behave like microscopic induction and field in a magnetic material :

$$\begin{cases} \operatorname{div} j = 0 & \operatorname{div} B = 0 & (19a) \\ \operatorname{rot} E = 0 & \operatorname{rot} H = 0 & (19b) \\ j = \sigma(E + \beta \dot{\phi}) & B = \mu_0 (H + J) & (19c) \end{cases}$$

So that the ohmic conductivity appears equivalent to the vacuum permittivity μ_0 , and the motion of the phase in the depinned domains like a magnetization. To first order we can replace interactions between domains by defining a hole in which is placed the considered domain, so that it experiences the mean field calculated by demagnetizing coefficients using the macroscopic mean values of H and B , i.e. \bar{E} and \bar{j} .

Since observed domains are highly elongated cylinders³³, demagnetizing coefficients can be neglected, and the mean field on each domain is equal to the mean macroscopic field.

Each depinned domain gives an extracurrent :

$$\delta j_c = \sigma \beta E_c \sqrt{\left(\frac{E}{E_c}\right)^2 - 1}$$

So that the extra mean continuous current $\overline{\delta j}$ in the sample in the applied field E is :

$$\overline{\delta j} = \sigma B \int_0^E p(E_c) \sqrt{E^2 - E_c^2} dE_c \quad (20)$$

By differentiation we obtain the extra-conductance :

$$\frac{d\overline{\delta j}}{dE} = \sigma B E \int_0^E \frac{p(E_c) dE_c}{\sqrt{E^2 - E_c^2}} \quad (21)$$

This integral is always convergent, and gives a finite value of the extra-conductance, contrarily to an infinite one in the case of a single domain.

In Fig. 10 we have plot $\sigma \frac{dE}{dj}$ as a function of $\frac{E}{E_M}$ for several values of $\frac{s}{E_M}$ with a gaussian distribution for $p(E_c)$. If the gaussian distribution is very sharp (for $\frac{s}{E_M}$ small) a macroscopic very sharp variation of the differential conductance of the sample gives a reasonable account of the experimental critical field. For a large distribution it becomes very difficult to define a critical field.

IV.4 - Noise

Moreover with the same approximations we can account for the noise . Since each domain works independently of the others, with an arbitrary phase but at a well defined frequency, at any field E we have a whole spectrum of noise, starting from zero frequency for the domain which are depinned just for E to high frequency for the domains which have a very small critical field compared to E. But in fact the number of oscillators decreases drastically when we reach E_c is a few s below E_H . Since one expects that S is much smaller (say 1/10 or less) than E_H and that E_M is of the order of the macroscopic critical field for the sample, noise can be considered as vanishingly small for applied electric fields less than $0.7 E_M$.

The effective current for a given domain (k) is obtained by squating and summing the Fourier components of Equat. 16 :

$$\begin{aligned} \langle j_{kv}^2 \rangle &= (\sigma \beta E_c)^2 (e^2 - 1) \frac{2K^2}{1-K^2} \\ &= (\sigma \beta E_c)^2 g\left(\frac{E}{E_c}\right) \end{aligned} \quad (22)$$

using the value of K (Eq. 17), one finds the following curve (Fig. 11) for the numerical factor g . Just as for the distribution of excess continuous current the formula giving the total broad band noise is

$$\langle j_{kv}^2 \rangle = (\sigma \beta)^2 \int_0^E p(E_c) dE_c E_c^2 g\left(\frac{E}{E_c}\right) \quad (23)$$

If one considers the applied low field limit, say below E_{M-S} , due to the large variation of $p(E_c)$, the only important part of the integrals (eq. 20) or $\langle j_{kv}^2 \rangle$ (eq. 23) is the immediate vicinity of E , where the factors $\sqrt{E^2 - E_c^2}$ and g have the same kind of variation, so that the broad band noise becomes important for the same fields for which $\frac{dV}{dI}$ shows deviations from an ohmic behaviour.

The fact that in some cases noise appears before any detectable variation of $\frac{dV}{dI}$ can be measured, may be due to the better sensitivity of noise measurements but perhaps also to the crudeness of "the molecular field" approximation for transport phenomena.

IV.5 - Superposed rf fields

If one applies a non negligible rf field $E_0 \cos \omega_0 t$, superposed on a d.c. one less than E_c , it is interesting to discuss what can happen if

$$E_0 + E_{d.c.} > E_c$$

During a fraction of the period corresponding to ω_0 , the total field will exceed the critical one.

If $\omega_0 \tau \ll 1$, the time during which the applied field exceeds the critical one is long compared to the eigenfrequency, and the phase has enough time to drift over several periods, giving an extra d.c component even if $E_{d.c.} < E_c$.

To the contrary if $\omega_p \tau \gg 1$, the phase has not enough time to change of valley of the $\sin\phi$ component and there is no contribution to the d.c conductivity.

This qualitative description agrees relatively well with the results shown in Fig. 7 and described in III.5.

V - DISCUSSION AND CONCLUSIONS

The results obtained in IV.2 are essentially the mathematical formulation of the model we have developed previously to explain the quasi periodical noise³².

Several expressions for the conductivity associated with the motion of the CDW have been derivated. Besides the empirical expressions of Fleming (eq. 1 and 2), the expression obtained with our model (eq. 18), that obtained by Grüner and al⁴⁵, the extra conductivity was calculated by Bardeen²⁸ in his theory of tunnelling of the CDW through the pinning centers. With the introduction of a correlation length, he found :

$$\begin{aligned} \sigma &= \sigma_a \quad \text{for } E < E_c \\ \sigma &= \sigma_a + \sigma_b P(x) \\ \text{with } P(x) &= \left(1 - \frac{1}{x}\right) e^{-\frac{1}{x}} \quad \text{and } x = \frac{E}{E_c} \end{aligned} \quad (24)$$

In Fig. 8 we have plotted $\frac{dE}{dj}$ following this equation 24. We see that at the critical field $\frac{dE}{dj}$ normalized to E_c and j_c has a discontinuity between 1 and $\frac{2.73}{2.73+\beta}$ and that after this drop $\frac{dE}{dj}$ decreases exponentially to its limit value $\frac{1}{1+\beta}$. Eq. 24 requires an unique correlation length but the same generalization than in IV.3 with a gaussian distribution of correlation lengths can be made which, similarly to the curves shown in Fig. 11, will suppress the sharp drop in $\frac{dE}{dj}$ at E_c . However the Bardeen model gives at high electric field a decreasing of $\frac{dE}{dj}$ towards its limit value in agreement with the experimental results.

Temperature dependence of the critical fields have been measured for the two CDWs. E_c is minimum in the temperature range where the resistivity of $NbSe_3$ shows a maximum at $T = 123$ K for the upper transition and $T = 47$ K for the lower one. E_c diverges when T reaches the critical temperature T_1 and T_2 but also increases sharply below 123 K and 47 K. The divergence near T_c can be easily understood because the number of condensed electrons below the CDW gap is small and following (Eq. 6) the critical field varies as $\frac{1}{n^2}$. But for temperatures as 123 K and 47 K the CDW gaps are well developed and n must be constant. The increase of E_c at low temperature must be explained by an increase of the pinning force per unit volume. The origin of such an increase is not very clear but might come from a fragmentation of the CDW lattice in smaller domains.

To account for the shape of $\frac{dV}{dI}$ variation for a given sample, consideration on the critical field distribution with temperature must be made. For samples as B2, B14, we can expect that in these relatively pure samples the gaussian distribution of critical field is large enough to suppress the sharp drop in $\frac{dV}{dI}$. This is the case also for doped samples where the rounding in $\frac{dV}{dI}$ near E_c indicates a rather inhomogeneous distribution of domains. But for samples B17, B13, ... it must be supposed that the width of the gaussian distribution varies with temperature and that, below approximately 45 K all the domains are almost identical to give a narrow distribution of critical fields and consequently lead to the observation of a sharp dip in $\frac{dV}{dI}$. We want to point out that Fleming in very pure samples (resistance ratio around 200) has not measured any jumps in $\frac{dV}{dI}$ as we have shown. Also to conclude this work in the study of the $\frac{dV}{dI}$ characteristics of $NbSe_3$ we think that the important parameter for the shape of $\frac{dV}{dI}$ near the critical field is not essentially the purity of the sample but the repartition of the pinning centers. As in the case of superconductors, studies with a periodic pinning would be important to clarify the rather complicated experimental situation.



CHAPITRE III

C H A P I T R E I I I

BRUIT PERIODIQUE

CHARGE DENSITY WAVE MOTION IN NbSe₃

Part II : Dynamical Properties

J. Richard, P. Monceau and N. Renard

Centre de Recherches sur les Très Basses Températures

C.N.R.S., BP 166 X, 38042 Grenoble-Cedex, France

P.A.C.S. number : 72.15 Nj, 72.70 +m, 72.60 +g

Nous avons étudié le bruit quasi-périodique généré dans NbSe_3 au-dessus du champ seuil où les ODC sont dépliées. Le spectre de Fourier du bruit peut être totalement décrit avec trois fréquences fondamentales et leurs harmoniques. A très haut champ électrique, les fréquences fondamentales sont encore observables jusqu'à 100 MHz. Nous avons réalisé des interférences entre les fréquences observées dans le bruit et un champ radio-fréquence externe. Il en résulte des pics dans la courbe de dV/dI en fonction de la fréquence du champ r.f. externe. Ceci est expliqué dans le cadre du modèle développé dans le chapitre précédent. Nous expliquons aussi que, en dépit du grand nombre de domaines existant dans l'échantillon, un signal cohérent peut être observé, résultant de la self-synchronisation de tous les domaines à une fréquence déterminée. Nous montrons que la fréquence périodique a une variation linéaire avec le courant porté par l'ODC. L'inverse de cette pente donne le nombre d'électrons dans la bande affectée par le gap de l'ODC. Nous trouvons que ce nombre est le même pour chaque ODC dans NbSe_3 et l'accord est excellent avec le nombre obtenu par de simples calculs de bande.

I - INTRODUCTION

One of the aims in the study of dimensionality restricted systems, in particular one-dimensional systems, concerns the possibility to observe superconductivity by another mechanism than described by the theory of Bardeen, Cooper and Schrieffer (BCS)⁵⁸. In fact one year before the BCS theory, Fröhlich¹⁹ had proposed a model where a charge density wave (CDW) could move without damping in the lattice if its phase was invariant by translation. Lee, Rice and Anderson²⁰ showed that in real systems the phase of the CDW was pinned by commensurability with the underlying lattice, or by Coulomb interactions between adjacent chains or by impurity pinning. Oscillations of the CDW around the pinning centers can explain the large values of the dielectric constant in KCP⁵⁹ and in TTF-TCNQ⁶⁰. Conductivity non linear with the applied electric field has been observed at very low temperature in the insulating Peierls phase of 1D-conductors and explained by non-linear excitations or solitons in the CDW lattice⁶⁰. A drop in longitudinal conductivity of TTF-TCNQ has been observed in the pressure range where the CDW and the

lattice are commensurable and therefore when the CDW is more strongly pinned. This result suggests a contribution of mobile CDW fluctuations to the conductivity above the Peierls transition when the CDW and the lattice are incommensurable⁶¹. However NbSe₃ is unique because it shows in the full range of temperature where two incommensurable CDW transitions appear at T₁ = 145 K and T₂ = 59 K an extra-conductivity induced by the electric field⁶² which was associated with the motion of the CDWs¹⁸. Unfortunately superconductivity was not observed and the maximum of conductivity measured is no larger than that which can be deduced if the CDWs were not present. But NbSe₃ is not a strictly 1D material and normal electrons remain after the two successive gaps induced by the CDWs.

As found by Fleming and Grimes²², the non linear properties start above a critical electric field when the electric force overcomes the pinning force. In Part I⁶² we have reported measurements of the differential resistance variation $\frac{dV}{dI}$ as a function of the current in the sample and we have shown that in some conditions a sharp dip in $\frac{dV}{dI}$ is observed near the critical field. We have developed a model where, in a domain, the CDW follows two equations : its phase is described as an overdamped oscillator and the total current is the sum of the normal electrons current and the current carried by the CDW in motion. We have solved these equations in assuming either the electric field either the current regulated. Discrepancies between the experimental results and the model with an unique domain have led us to consider the sample as formed with multiple domains in which the phase of the CDW is constant, each domain separated from another by normal walls. This description is supported by the observation of domains by Fung and Steeds³³ and by the filamentary superconductivity⁴¹ measured at low temperature. We have supposed that the distribution of critical electric fields of this assembly of domains was gaussian.

Above the critical field noise is generated in the crystal. Fleming and Grimes²² have shown that this noise is the superposition of a broad band noise and a periodic noise. We have interpreted these frequencies as the modulation of the current carried by the CDW in the

pinning potential³². We previously reported the observation of steps in the non-linear characteristic when we superpose a rf field with variable frequency and a given dc current higher than the critical one. These steps or peaks in $\frac{dV}{dI}$ are the consequence of the synchronisation of the noise by the external rf field.

Hereafter we describe in detail experiments on the quasi periodic noise. We have performed synchronisation experiments for the two CDWs and have studied the influence of the rf amplitude on the observation of harmonics and subharmonics. We have also analysed directly the noise with a spectrum analyser and we show that except near the critical field the frequencies measured in the $\frac{dV}{dI}$ characteristics with the external synchronisation and those measured by the direct analysis of the noise are identical. All the quasi-periodic noise can be described with three fundamental frequencies with harmonics and subharmonics. With the same model than in Part I, we explain why we observe an increase in the differential resistance at the periodic frequencies. We also explain that the coherent signal measured between the voltage leads in despite of the great numbers of domains in the sample results from the locking of all the domains at a given frequency. Finally we verify the linear variation of the frequencies with the current carried by the CDW. The slope measures the number of electrons in the band affected by the gap. We find that the same number of electrons is concerned for each CDW and this number is in excellent agreement with those which is deduced at room temperature by band calculations.

II - EXPERIMENTAL TECHNIQUES

The characteristics of the samples that we have measured are indicated in Table I of Part I. The technique of synchronisation of the quasi-periodic noise by an external rf field is shown in the block diagram of Fig. 1. The rf generator delivers a variable frequency which is swept linearly with time. The amplitude of the rf current is measured through the resistance R with the oscilloscope. The frequency is measured

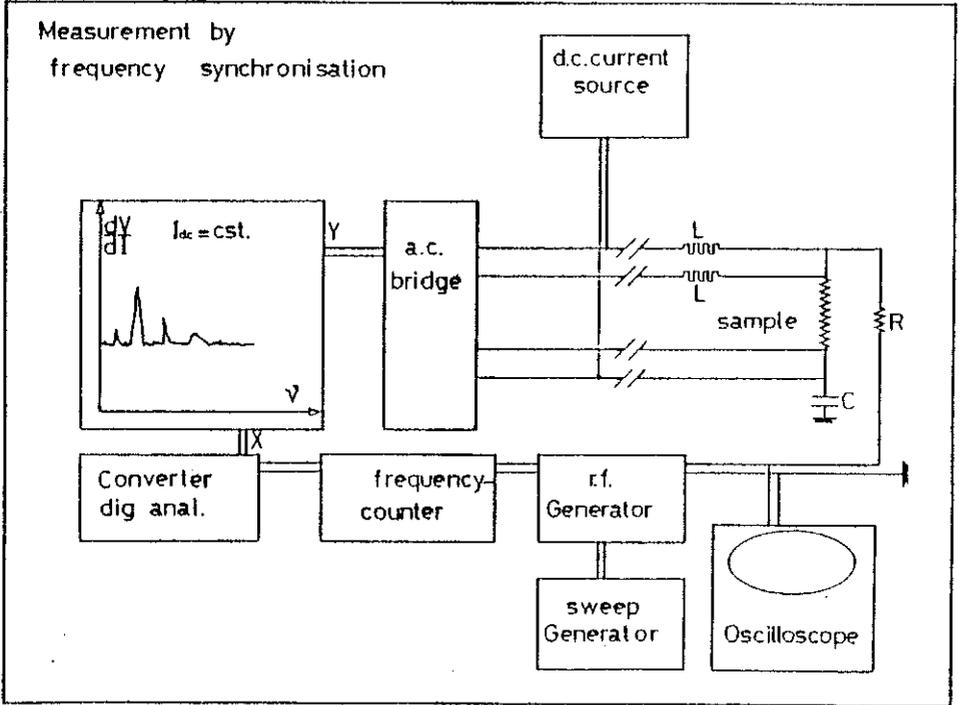


Fig. 1 : Block diagram of the synchronization experiment between an external rf frequency and the voltage noise induced in the non-linear state of NbSe_3 .

with the frequencemeter and is recorded through a digital analogic converter on a X-Y recorder. The differential resistance is obtained with four contacts with an a.c. bridge working at 33 Hz where the ac current can be varied between 0.01 μ A and 10 μ A (typically 1 μ A). Any parasite reflexions in the current leads between 20 kHz and 20 MHz were eliminated with adequate inductances and capacitances.

For the direct analysis of the noise across the sample, the voltage noise was amplified with a differential amplifier with a band pass of 2MHz and analysed with a 7L5 Tektronix spectrum analyser. The eigen-frequencies are directly visualised on the oscilloscope and can be drawn on a XY recorder by sweeping the frequency. When the contacts were made with silver paint as for sample B2 in ref. 12 or for sample B15, the Fourier spectrum analysis led to frequencies not very well defined because asymmetrical and broad. When contacts were made by small pressure between the sample and gold evaporated leads on a quartz substrat, as for sample B17, very sharp peaks are observed in the Fourier analysis perhaps because the better definition of the equipotentials at the voltage contacts. Therefore for sample B17, we have extended the noise analysis with the 7L13 Tektronix spectrum analyser where the central frequency can be varied between 100 kHz and 1.8 GHz. The noise voltage is amplified with a broad band amplifier which is not differential but we have verified that separately for each voltage lead the same spectrum was obtained. We have observed fundamental frequencies up to 100 MHz and harmonics up to 400 MHz.

We have studied the two CDWs in NbSe₃. The measurements for the upper CDW were performed in liquid argon to eliminate any heating problems and for the lower CDW in regulated helium gas flow.

III - EXPERIMENTAL RESULTS

III.1 - Synchronisation of the periodic noise by an external rf field

In Fig. 2 we emphasize the effect of the superposition of a rf current and a dc one for the upper CDW transition. We have applied to the sample a rf current with a constant amplitude and a fixed frequency and we have swept the dc current. The differential resistance (at 33 Hz) shows the same features than reported in Part I in Fig. 2 : $\frac{dV}{dI}$ is constant up to a critical electric field E_c (or a critical current because we are in the current regulated regime) above which the pinning is overcome. Above E_c , $\frac{dV}{dI}$ decreases. But the effect of the rf field is characterized by the presence of several peaks. As explained in Part I, in the depinned regime the current carried by the CDW has a ac component which is a function of the electric field in the sample. When the frequency of this modulated current is equal to the external applied rf frequency there is interference as seen by an increase in $\frac{dV}{dI}$. In practice we do not perform the experiments like this but we keep constant the dc current higher than the critical one as the amplitude of the rf current and we sweep the frequency of this rf current.

III.1.A - Effect of the amplitude of the rf field

The observation of peaks in the variation of $\frac{dV}{dI}$ with the external frequency requires the rf current to be sufficient. In Fig. 3 we show the variation of $\frac{dV}{dI}$ for the upper CDW transition of sample B15 at different rf currents for $E/E_c(I_{rf}=0) = 1.57$. We observe that below the rms amplitude of the rf current of 71 μA , there is no peak. For higher rf values, one peak appears. For the following we will call fundamental the first frequency F_0 which appears when we increase the amplitude of the rf field. For all the samples studied and all the temperatures the ratio between the rf electric field and the dc electric field in the sample for observing the fundamental frequency in $\frac{dV}{dI}$ is around 6 %. When the rf current is increased further, the amplitude of the fundamental increases,

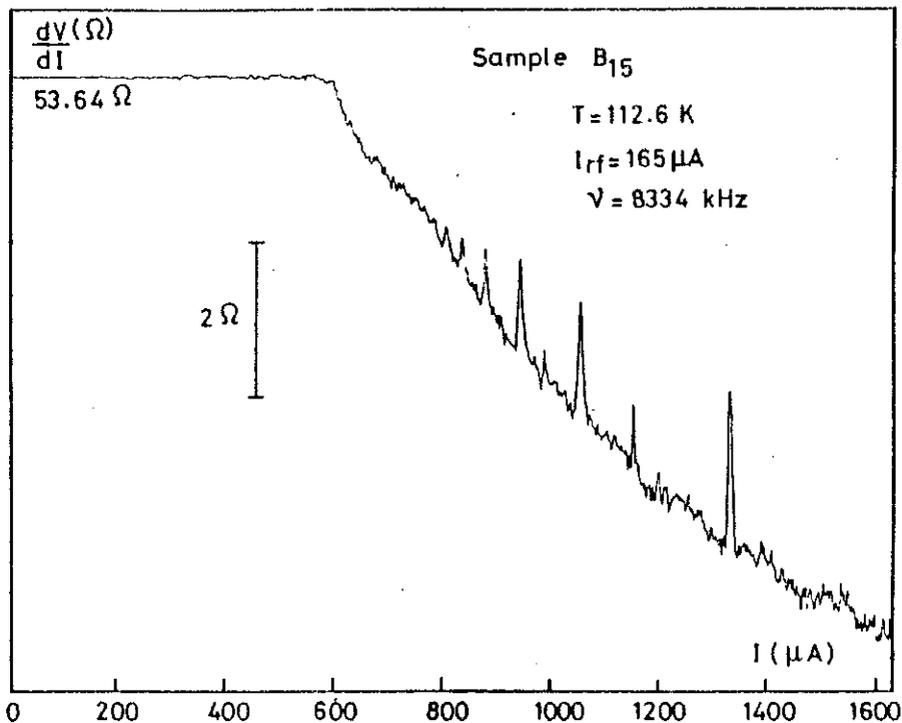


Fig. 2 : Differential resistance $\frac{dV}{dI}$ (at 33 Hz) as a function of the current swept in the sample with a 8.334 MHz rf field applied. Peaks indicate synchronization of the noise frequencies with the external frequency.

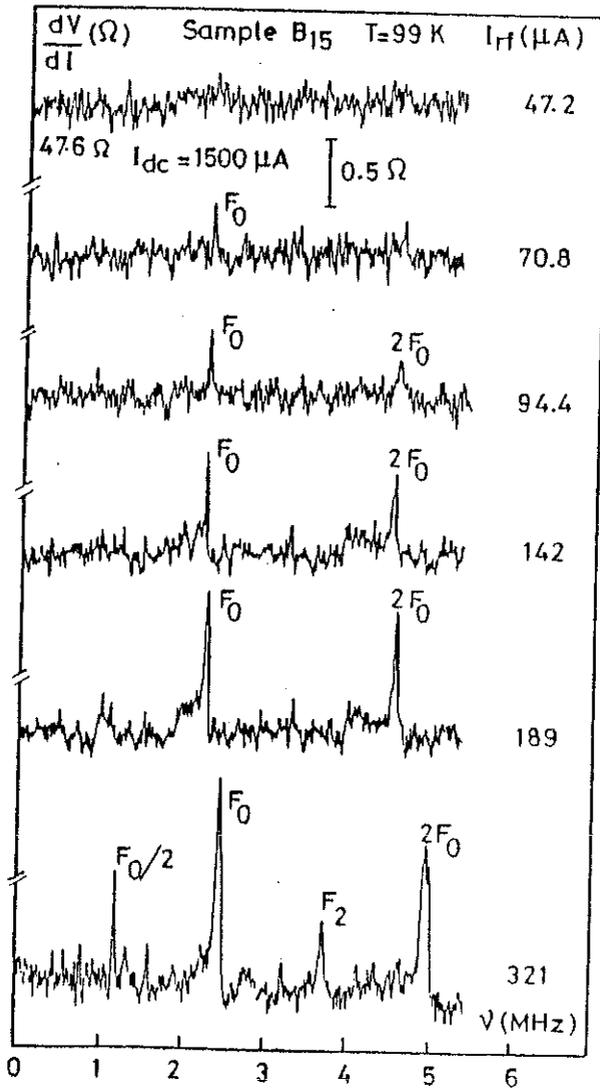


Fig. 3 : Differential resistance $\frac{dV}{dI}$ as a function of the external frequency for an electric field E/E_c ($I_{rf}=0$) = 1.57 at different amplitudes of the rf current. Fundamental peak in $\frac{dV}{dI}$ appears only when $I_{rf} > 70.8 \mu\text{A}$. For higher rf amplitudes, harmonics and subharmonics of F_c are observed.

harmonic and subharmonics appear and also two other frequencies F_1 and F_2 are observed. We have verified that the amplitude of F_0 (or F_1 and F_2) saturates at high rf currents. When the rf field is not too strong compared with the dc electric field, the frequencies of the fundamental and its harmonics are independent of the rf current which is not the case at too high rf current (321 μ A in Fig. 3) or near the critical field. But as it was shown in Part I, III.5 the depinning conditions are changed when we superpose a high amplitude rf field at a relatively low frequency (~ 1 MHz). The dc critical field is reduced and therefore for the same applied field, following equation 11 in Part I, synchronisation takes place at higher frequencies.

III.1.B - Variation of $\frac{dV}{dI}$ with the external frequency

In Fig. 4 we show the variation of $\frac{dV}{dI}$ concerning the upper CDW transition of sample B15 as a function of the external applied frequency in the 0.1 - 1.1 MHz range for different dc currents higher than the critical one. At 112.4 K, $E_c = 600 \mu$ A as seen in Fig. 2. We note that all the frequencies increase with the dc current (or the dc electric field). All the peaks in $\frac{dV}{dI}$ can be labelled as harmonics or subharmonics of F_0 and also of another frequency F_1 . With the rf amplitude applied $\frac{E_{rf}}{E_c} = 0.275$ many subharmonics of F_0 (at least 7) are observed.

Fig. 5 shows the same $\frac{dV}{dI}$ variation than in Fig. 4 but for the lower CDW transition where the same features are observed. In the left part of Fig. 5 in the 0.1 - 1 MHz range all the peaks are labelled as harmonics and subharmonics of F_0 and F_1 . On the right part of Fig. 5 for higher electric fields we see that the subharmonics content decreases. But the experiments were performed with a constant value of I_{rf} and we have seen in III.1.1 that the important parameter for the observation of subharmonics is the ratio $\frac{E_{rf}}{E}$, so at high E the subharmonics amplitude decreases and only the fundamentals remain. However if we increase E_{rf} we observe again many subharmonics.

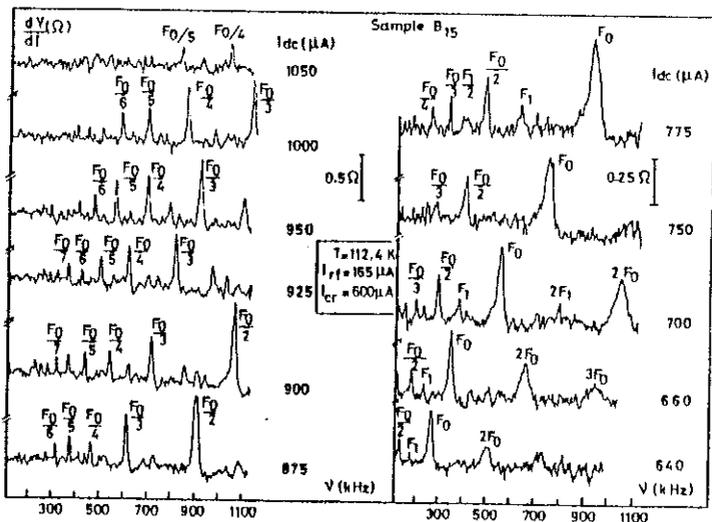


Fig. 4 : Differential resistance $\frac{dV}{dI}$ as a function of the external frequency in the 0.1 - 1.1 MHz range for sample B15 at 112.4 K with a constant rf amplitude and for different dc currents higher than the critical one. All the peaks are labelled as harmonics or subharmonics of the fundamental F_0 and two fundamental satellites F_1 and F_2 .

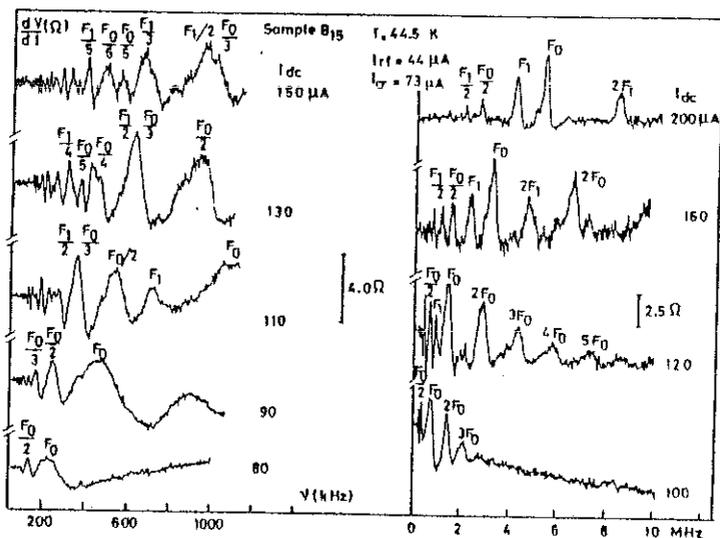


Fig. 5 : Idem than in Fig. 4 but for $T = 44.5$ K. On the left part in the 0.1 - 1.1 MHz frequency range, on the right part between 0.1 and 10 MHz.

In Fig. 6 we show the variation of $\frac{dV}{dI}$ at high electric fields compared with the critical one for the two CDWs in the 0.1 - 20 MHz frequency range. The amplitude of harmonics when observed is just slightly decreasing when their range is higher. We have reported previously¹² that the peaks in $\frac{dV}{dI}$ disappeared for 3 or 4 E_c . In fact it was only because the rf amplitude was kept too small. For sample B17 we have observed frequencies and harmonics up to 10 E_c .

III.1.C - Temperature variation of $\frac{dV}{dI}$

The variation of $\frac{dV}{dI}$ as a function of the rf frequency is totally similar for the two CDWs. We have observed that the peaks in $\frac{dV}{dI}$ are very broad in the temperature range between T_{c1} or T_{c2} and the temperature where the resistivity is maximum. If we define a Q of the "resonances" as measured at the middle of the peaks, near T_{c1} or T_{c2} Q is typically of around 3 but below the resistance maximum temperature Q is around 50. To illustrate this point in Fig. 7 we show $\frac{dV}{dI}$ at different temperatures for each CDW for approximately the same $\frac{T}{T_{c1,2}}$.

Thus by the application of a rf field, resonances are observed in $\frac{dV}{dI}$ which are harmonics or subharmonics of three fundamental frequencies (in the following the peaks are repered by the letters F_0, F_1, F_2 and their frequencies by ν_0, ν_1, ν_2).

III.2 - Direct analysis of the periodic noise

The Fourier components of the voltage noise can be obtained directly by analysing the noise with a spectrum analyser as made for the first time by Fleming and Grimes²² and after by several other groups²⁹⁻³².

III.2.A - Finite frequency at the critical field

When the differential resistance $\frac{dV}{dI}$ shows a continuous drop at the critical field as for sample B2 (Fig. 1 in ref. 32), or sample B14 (Fig. 1 in Part I) or for the samples measured by Fleming²⁹, the

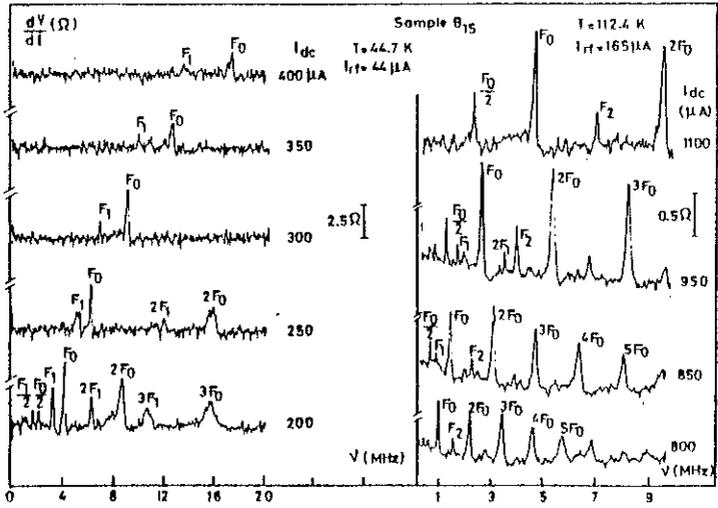


Fig. 5 : Differential resistance $\frac{dV}{dI}$ as a function of the external frequency in the range 0.1 - 20 MHz for sample B15 at $T = 44.7$ K and $T = 112.4$ K.

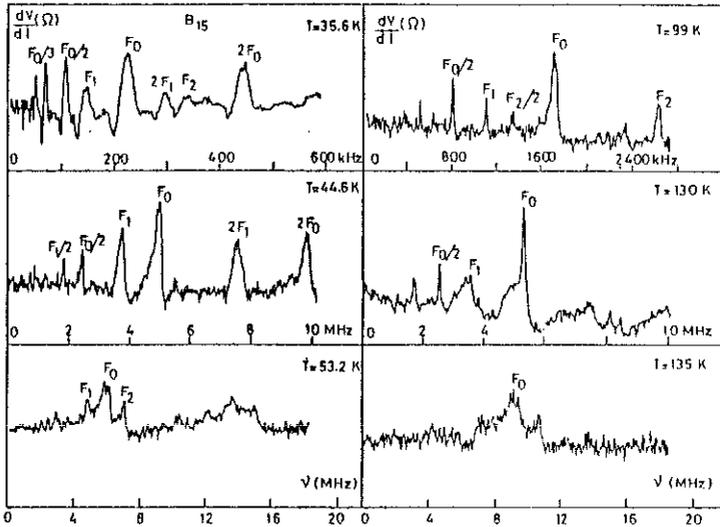


Fig. 7 : Differential resistance $\frac{dV}{dI}$ as a function of the external frequency with approximately the same reduced temperatures compared to the two CDWs formation $T_1 = 145$ K and $T_2 = 39$ K. Near $T_{c1,2}$ peaks are very broad and become sharp at low reduced temperature.

eigenfrequency starts to zero at E_c and increases with the electric field. However this is not the case for samples where $\frac{dV}{dI}$ shows a sharp discontinuity at E_c as sample B17 (Fig. 6 in Part I). In Fig. 8 we show the Fourier spectrum of the noise of sample B17 at 35.9 K drawn on a X-Y recorder. E_c at this temperature is 80.4 mV/cm. This field corresponds to the sharp drop in $\frac{dV}{dI}$ where, as seen in Part I, broad band noise is generated in the crystal. Just 2 mV/cm above E_c , the Fourier spectrum shows a frequency F_0 and its harmonics where the variation cannot be extrapolated at zero for E_c . As in III.1 we will define fundamental the first frequency which appear in the Fourier analysis. When E is increased a little more, another frequency F_1 is detected with its harmonics. The third frequency F_2 will be visible for $E = 105$ mV/cm. These eigenfrequencies appear at a finite value, F_0 at E_c , F_1 and F_2 for higher values of E . The variation of F_0 , F_1 , F_2 with E is drawn in Fig. 9. This behavior is directly related to the shape of $\frac{dV}{dI}$. Thus for B17 at $T = 48.6$ K where $\frac{dV}{dI}$ does not show a discontinuity at E_c , F_0 extrapolates to zero at E_c .

III.2.B - Eigenfrequencies at very high electric field

The sharpness of the Fourier peaks in the noise for sample B17 between 0 ~ 5 MHz leads us to follow these frequencies at higher electric fields. The 7L13 Tektronix spectrum analyser can measure frequencies up to 1.8 GHz but its frequency definition is much less precise than the 7L5 analyser especially at low frequency. We have increased the electric field up to 10 E_c above which the sample started to be not in thermal equilibrium. But the F_0 , F_1 , F_2 triplet is always visible and its amplitude is not decreasing. In Fig. 10, we show the Fourier spectrum in a finite frequency range for $\frac{E}{E_c} \sim 10$. More than the F_0 , F_1 , F_2 triplet and its harmonics, lower frequencies (F_3 , F_4 , F_5), which appear also as a triplet, are visible. These lower frequencies are not subharmonics of the three fundamental ones. In Table I, we indicate the values of the frequencies for two different values of E . We see that for $\frac{E}{E_c} \sim 3$ or 4, we are able to observe the 8th harmonics.

Normal eigenfrequencies of sample D7

T = 48.6 K
E_c = 46 mV/cm

E (mV/cm)	ν ₁ (Hz)		ν ₂	2ν ₁ (Hz)		2ν ₂	3ν ₁ (Hz)		4ν ₁ (Hz)		5ν ₁ (Hz)		6ν ₁	7ν ₁	8ν ₁
	ν ₁	ν ₁		2ν ₁	2ν ₁		3ν ₁	4ν ₁	5ν ₁						
124.5	11.6	10.51	10	23.5	22.7	20.2	33.5	47.5	44.0	59.5	55.2	72	83.2	95.2	
470.0	90.1	88.2	86.2	180.5	176.5	171.8	270.9	265.0	361.8	353					
	ν ₇	ν ₈	ν ₉	2ν ₇	2ν ₈	2ν ₉									
	81	75.2	74	164	150	148									
	ν ₆	ν ₇													
	47.8	45.5													

TABLE I

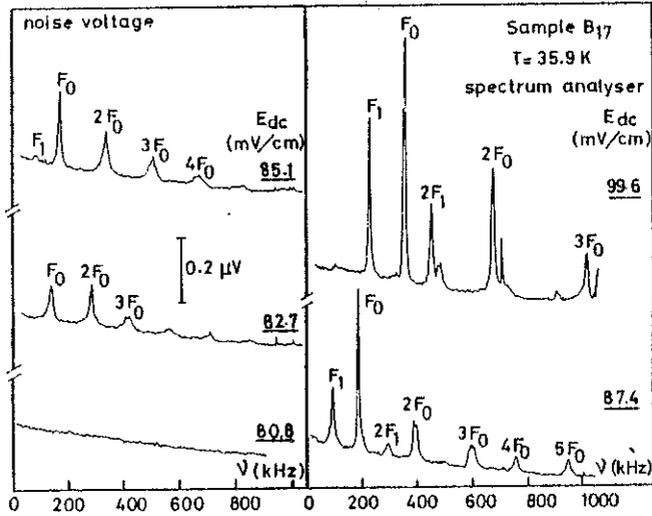


Fig. 8 : Fourier spectrum obtained by direct noise analysis with a spectrum analyser for sample B17 at $T = 35.9$ K. The critical field is $E_c = 80.4$ mV/cm. Fundamental frequency F_0 appears at a finite value at E_c , then F_1 and F_2 . This behavior is directly related to the shape of the $\frac{dV}{dI}$ variation which shows a discontinuity at E_c (see Part I).

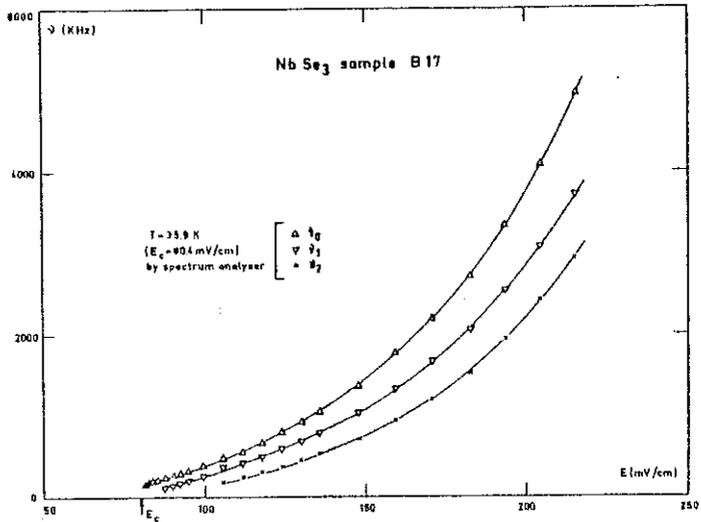


Fig. 9 : Variation with the electric field of the three fundamental frequencies ν_0 , ν_1 , ν_2 which appear in the noise at $T = 35.9$ K for sample B17.

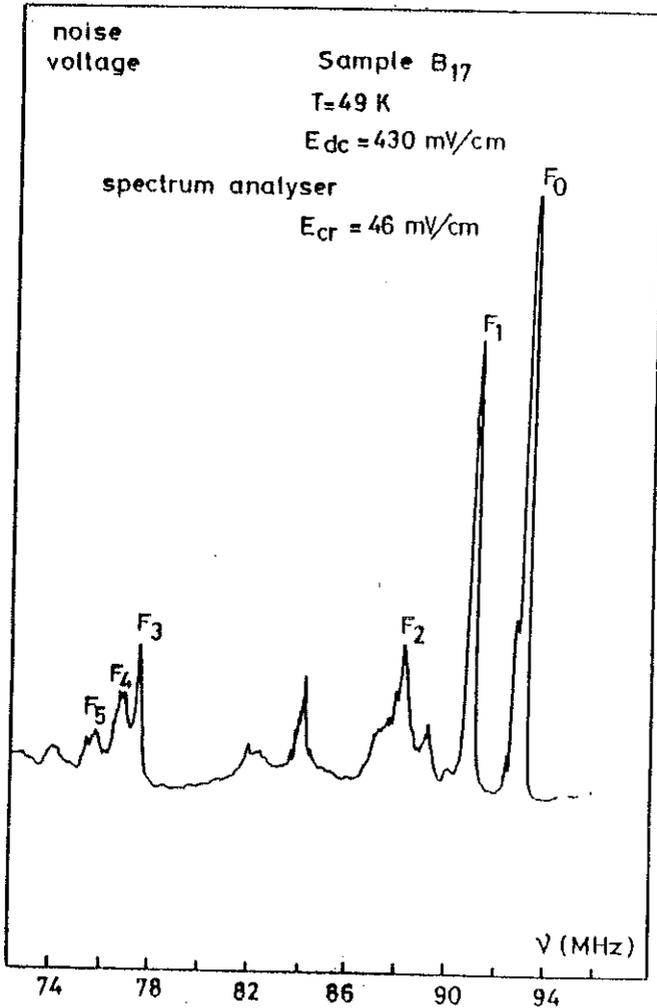


Fig.10 : Fourier spectrum of the noise induced in sample B17 for $\frac{E}{E_c} \sim 10$. The triplet frequencies are visible at 90 MHz. A lower frequency triplet F₃, F₄, F₅ appear at lower frequencies.

III.3 - Variation of the eigenfrequencies with the electric field

In Fig. 11 we have drawn the variation of the fundamental frequency ν_0 for the two CDWs of sample B15 as obtained in the synchronisation experiment. At high electric field ν_0 is almost linear with E but the curvature near E_c is more and more pronounced when T is decreased below the CDW critical temperature. In the synchronisation experiment the frequencies extrapolate to zero at E_c because the rf amplitude suppress the sharp dip in $\frac{d\nu}{dI}$ (as seen in Fig. 7, Part I).

Fig. 12 shows the variation of the fundamental eigenfrequency of sample B17 obtained by the synchronisation experiment and the noise analysis for the lower CDW. At 48.6 K in the noise analysis ν_0 extrapolates to zero at E_c because at this temperature the $\frac{d\nu}{dI}$ variation does not show a discontinuity whereas ν_0 has a finite value at E_c for T = 34.9 K. ν_0 is also independent of the rf amplitude. ν_0 obtained by the two techniques is exactly the same except for $E_c < E \lesssim 2 E_c$ where the frequency obtained by synchronisation is higher than in the noise analysis. Fig. 13 shows the triplet eigenfrequencies obtained in the two experiments at T = 48.6 K. The small frequencies measured in the noise analysis near E_c correspond to frequencies in the electric range where $\frac{d\nu}{dI}$ shows some rounding before the sharp dip (see Fig. 7, Part I). In this range the frequencies are very small. For higher electric fields ν_0 varies rapidly and linearly with E. This slope extrapolates to zero at the same electric field E_{cr} where $\frac{d\nu}{dI}$ drops. To illustrate the effect of the rf field near E_c we show in Fig. 14 the measured conductivity as a function of E with and without rf field. The low frequencies in the noise near E_c corresponds to the electric field range where σ increases smoothly near E_c and the fast variation of ν with E to the electric field range where σ increases the more rapidly. The rf field suppress this sharp variation of σ and gives a lower critical field E_c' . For a given electric field lower than E_{cr}^* , when we apply the rf field, the CDW is depinned and frequencies in the noise are observable.

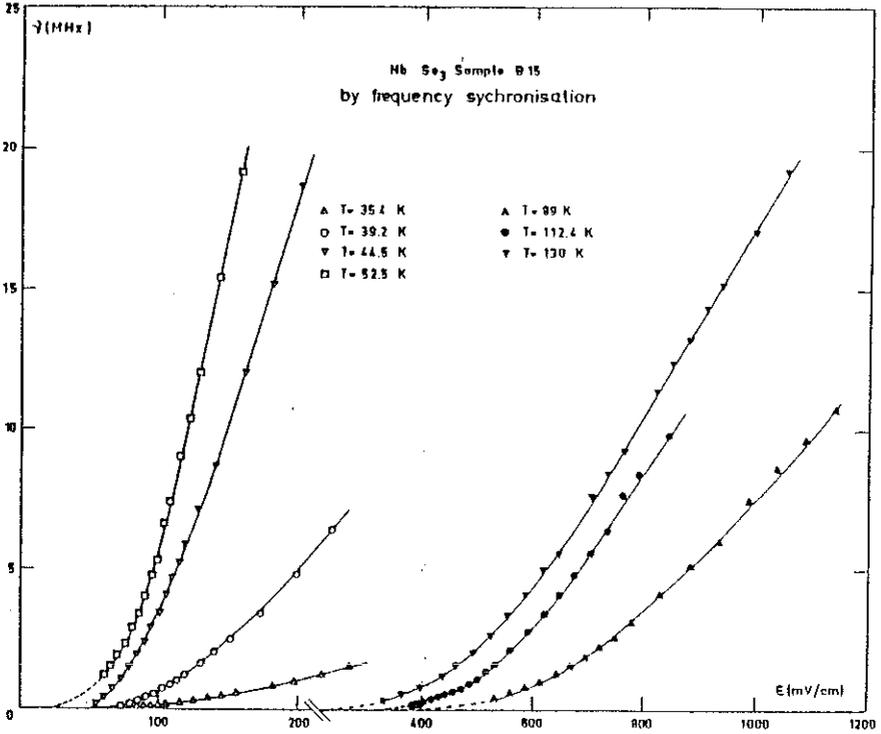


Fig.11 : Variation with the electric field of the fundamental frequency ν_0 of sample B15 measured in the synchronization experiment for different temperatures concerning the two CDWs.

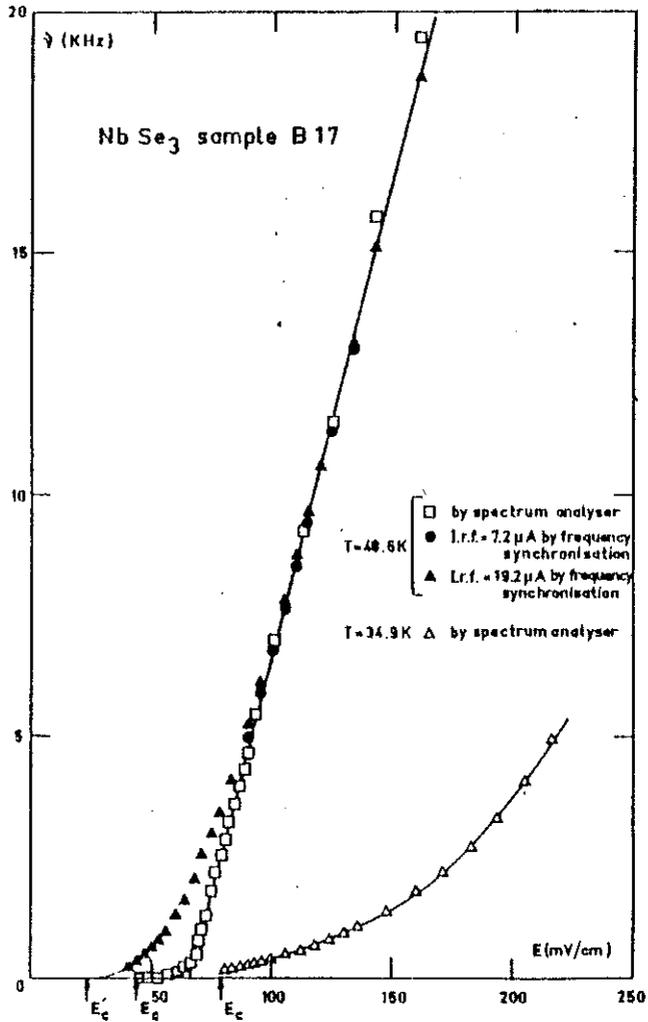


Fig.12 : Variation with the electric field of the fundamental frequency ν_0 of sample B17 obtained in the synchronization experiment and by direct analysis of the noise at T = 48.6 K. The difference in the variation near E_c is due to the effect of the rf field on E_c and the shape of the $\frac{dV}{dI}$ variation.

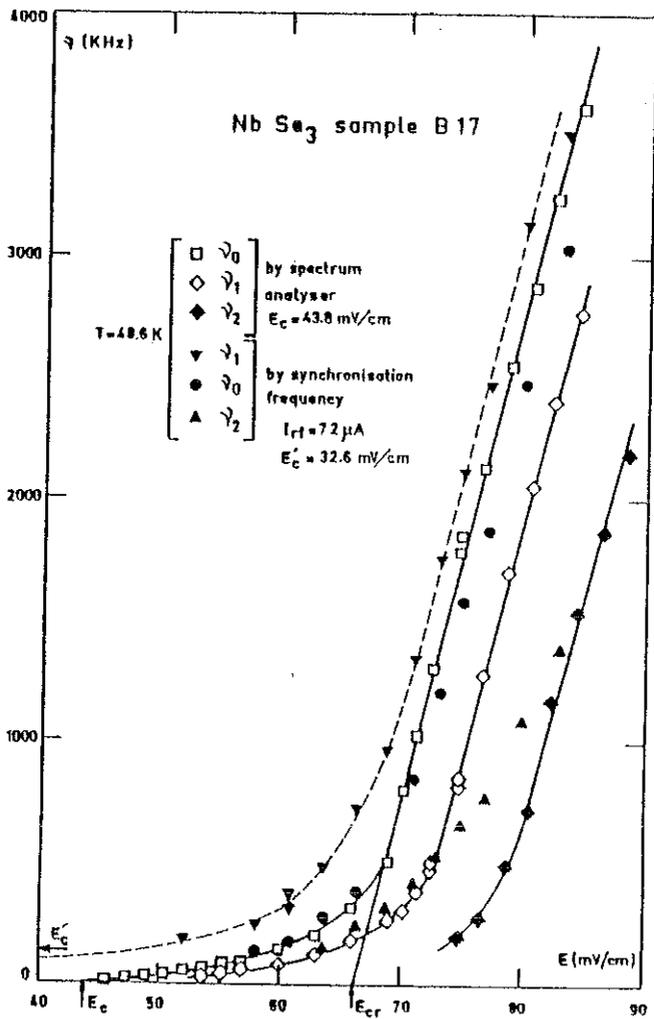


Fig.13 : Idem than in Fig. 12. We plot the triplet frequencies obtained in the synchronization experiment and by noise analysis near E_c . E_{cr} is the extrapolation of the discontinuous variation of $\frac{dV}{dI}$ (see Fig. 7 in Part I), E_c' the apparent critical field with the superposition of the rf field.

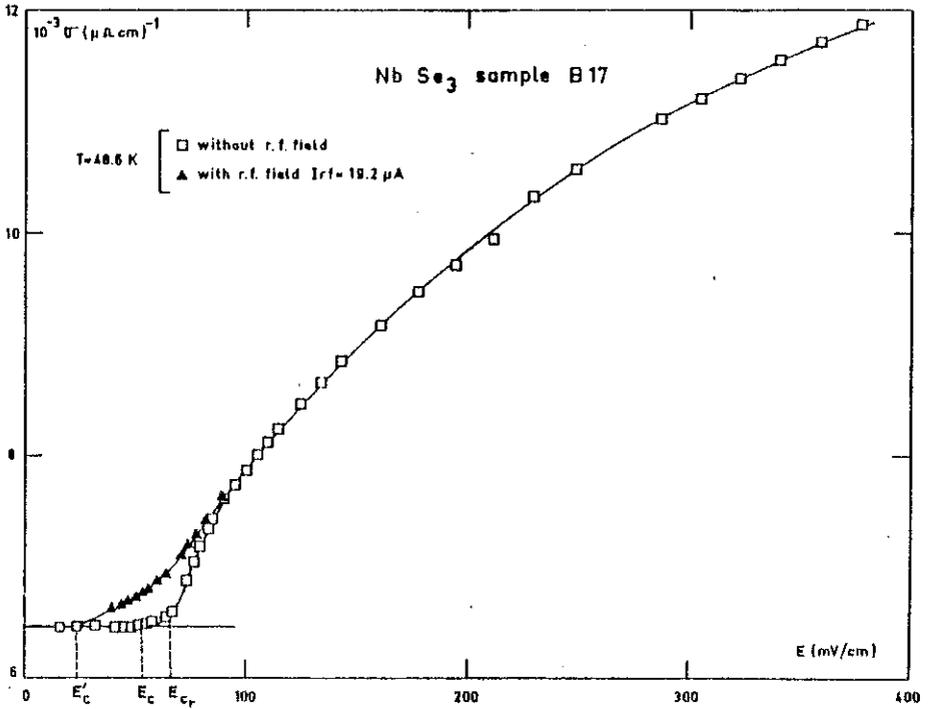


Fig. 14 : Variation of the conductivity as a function of the electric field for sample B17 at $T = 48.6 K$ with and without rf field superposed.

For sample B17, Fig. 15 shows the $\nu(E)$ variation in a very large electric field range. The linear variation seen in Fig. 12 up to 20 MHz does not hold for higher field and an upward curvature is observed. Between $3 E_c$ and $10 E_c$ we can write $\nu \sim A(E - E_c)^\alpha$ with $\alpha \sim 1.3$ whereas Weger and al¹⁴ have reported a value of $\alpha = 2$.

III.4 - Ratio between the three fundamental frequencies

As seen in III.1 and III.3, the whole frequency spectrum can be described with a strong amplitude fundamental frequency ν_0 and two satellite fundamental frequencies ν_1 and ν_2 . For sample B17 by direct noise analysis we have shown in Fig. 9 that the frequency which appears is ν_0 , then ν_1 and ν_2 . We have drawn in Fig. 16 the ratio $\frac{\nu_0}{\nu_1}$ and $\frac{\nu_2}{\nu_1}$ for different temperatures as a function of $\frac{E}{E_c}$. $\frac{\nu_0}{\nu_1}$ and $\frac{\nu_2}{\nu_1}$ show a strong variation between $1 < \frac{E}{E_c} < 2$ where the frequencies are more and more spread when E is nearer to E_c . For $\frac{E}{E_c} > 2$, $\frac{\nu_0}{\nu_1}$ and $\frac{\nu_2}{\nu_1}$ vary smoothly towards 1. However as seen in Fig. 10 for large values of $\frac{E}{E_c}$ the three frequencies are yet distinctable. For $T = 48.6$ K (right part of Fig. 16) $\frac{\nu_0}{\nu_1}$ shows a peak when the electric field is in the range where $\frac{dV}{dI}$ has a discontinuity (Fig. 7 part I). At the same temperature by synchronisation experiments we have observed the same frequencies as seen in Fig. 13; $\frac{\nu_1}{\nu_0}$ decreases smoothly and does not show a peak because the influence of the rf field on the discontinuity in $\frac{dV}{dI}$.

For sample B15 by synchronisation experiments the satellites ν_1 and ν_2 appear from each side of the fundamental ν_0 (Fig. 4 and 5). In Fig. 17 we have drawn the variation of $\frac{\nu_0}{\nu_1}$ and $\frac{\nu_0}{\nu_2}$ as a function of $\frac{E}{E_c}$. For the upper CDW, $\frac{\nu_0}{\nu_1} = 1.50 \pm 0.03$ and $\frac{\nu_0}{\nu_2} = 0.67 \pm 0.02$ up to $\frac{E}{E_c} \sim 2.8$ then $\frac{\nu_0}{\nu_1}$ decreases slowly down to 1. For the lower CDW for $\frac{E}{E_c} < 2$ we find that $\frac{\nu_0}{\nu_1} = 1.50 \pm 0.03$ and $\frac{\nu_0}{\nu_2} = 0.65 \pm 0.03$ and at high electric field the three frequencies converge together. Therefore it seems that for relatively small $\frac{E}{E_c}$ ν_0 , ν_1 , ν_2 are in a constant ratio $\frac{3}{2}$ and $\frac{2}{3}$ and that above a certain value of $\frac{E}{E_c}$ (which is not the same according to the two CDWs) the three frequencies become nearer and nearer. This constant ratio

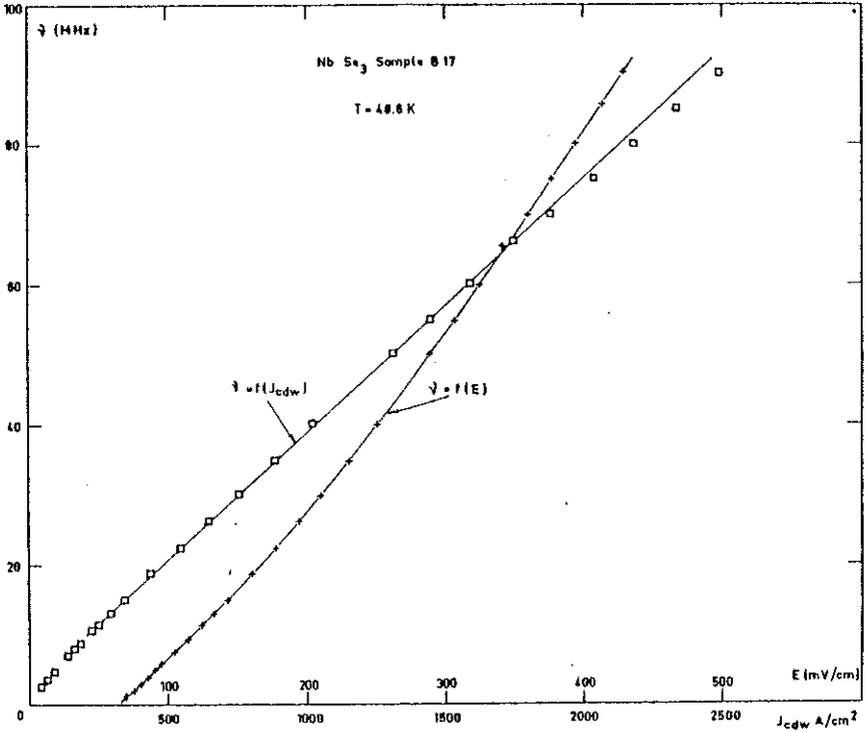


Fig. 15 : Variation of the fundamental frequency ν_0 as a function of the electric field for large values of E . We have shown also the variation of ν as a function of the current carried by the CDW J_{CDW} .

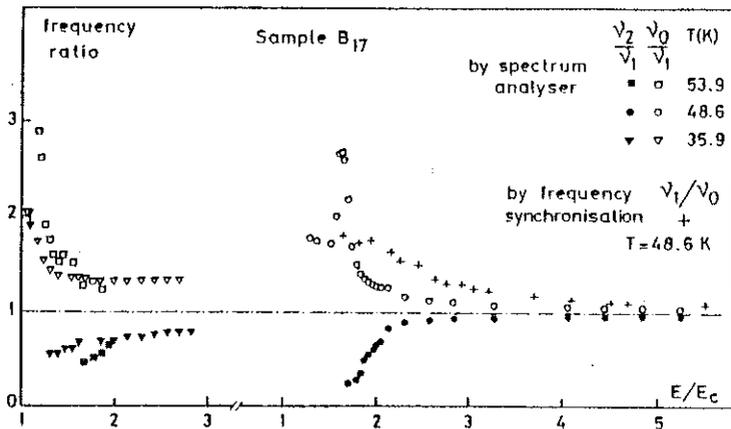


Fig. 16 : Variation with $\frac{E}{E_c}$ of the ratio between the satellite fundamental frequencies obtained in noise analyser compared to the fundamental ν_0 ; on the left part for T = 35.9 K and T = 53.9 K; on the right part for T = 48.6 K. The peak in $\frac{\nu_0}{\nu_1}$ at this temperature near E_c is the consequence of the discontinuous variation of $\frac{d\nu}{dE}$ at this electric field.

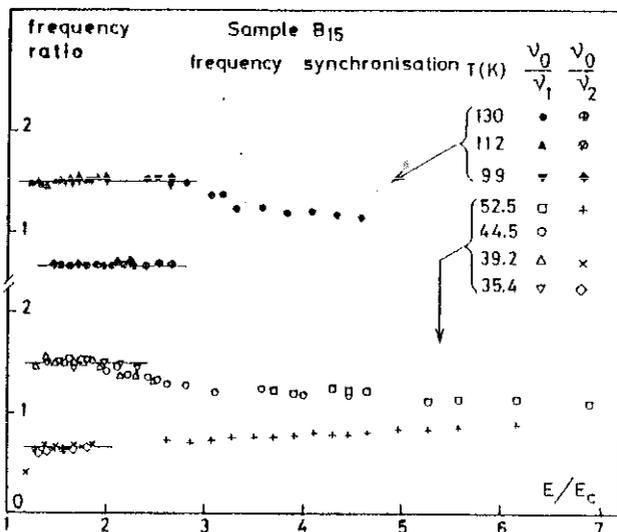


Fig. 17 : Variation with $\frac{E}{E_c}$ of the ratio between the satellite fundamental frequencies ν_1 and ν_2 compared with the fundamental ν_0 obtained by the synchronization experiment in sample B15. The upper part for the upper CDW, the lower part for the lower CDW. For $E_c < E < 2E_c$ ν_1 and ν_2 are practically $\frac{2}{3}\nu_0$ and $\frac{1}{2}\nu_0$.

between v_0 , v_1 , v_2 seems also to be induced by the rf field in the synchronisation because by direct noise analysis the three frequencies are much more spread near E_c .

IV - PHENOMENOLOGICAL MODEL

In this second part, we want to discuss the properties of the motion of CDW in our model, when a domain or an array of domains defined by a probability distribution of critical fields are subjected to a continuous field E higher than the depinning field, plus a weak field $E_0(t)$ function of time. Special attention will be paid to the case where the perturbing weak field is periodic. We shall see that many experimental features can be interpreted, at least qualitatively, by this calculation.

IV.1 - Perturbation of the motion of a single domain

IV.1.A - Perturbation of the motion of the wave by a weak time dependent field

We recall here the equations obtained in part I, IV.2*.

$$\left. \begin{aligned} \tau \dot{\phi} &= \frac{E}{E_c} + \sin \phi \end{aligned} \right\} \quad (9a)$$

$$\left. \begin{aligned} j &= \sigma \left[E + \beta E_c \tau \dot{\phi} \right] \end{aligned} \right\} \quad (9b)$$

Let us call e and $e_0(t)$ the dimensionless variables $\frac{E_{d.c.}}{E_c}$ and $\frac{E_0(t)}{E_c}$, $e_0 \ll 1$.

* We keep the same numbers for the equations than in Part I and we pursue the numerotation in Part II. The new equations in Part II start from (25).

We have to solve :

$$\tau \dot{\phi} = e + \sin\phi + e_0(t) \tag{25}$$

If we call ϕ_0 the unperturbed solution :

$$\tau \dot{\phi}_0 = e + \sin\phi_0 \tag{26}$$

we can try for the solution :

$$\phi = \phi_0 + \epsilon \tag{27}$$

Since e_0 is small, we can expect that ϵ also, and develop to first order :

$$\sin(\phi_0 + \epsilon) = \sin\phi_0 + \epsilon \cos\phi_0$$

Replacing in (25) and using (26), one has :

$$\tau \dot{\epsilon} - \epsilon \cos\phi_0 = e_0(t) \tag{28}$$

This linearized equation can be solved by standard methods, ϕ_0 being a known function of t . The result is :

$$\phi = \phi_0 + \frac{1}{\tau} (e + \sin\phi_0) \int^t \frac{e_0(t) dt}{(e + \sin\phi_0)} \tag{29}$$

The calculation can be considered as correct, unless the perturbing term $(\phi - \phi_0)$ becomes of the order of unity. Using the formulas (14) and (15) of Part I, we see that $|(e + \sin\phi_0)| < (e + 1)$, and that :

$$|\epsilon| < \frac{e + 1}{\tau} \int^t \frac{e_0(t) dt [e + \sin(\omega t + \psi)]}{e^2 - 1}$$

Since $e_o(t)$ has no continuous component, and if $e \gg 1$, the only problem that can arise is associated with the integral of the product $e_o(t) \cdot \sin[\omega t + \psi]$, if it happens that $e_o(t)$ has a Fourier component at the natural frequency of the ODW.

IV.1.B - The important case of a periodic perturbation

If :
$$e_o(t) = e_o \cos \omega_o t$$

even if $\omega_o \neq \frac{\sqrt{e^2 - 1}}{\tau} = \omega$, where ω is the fundamental frequency of the modulated current (equat. 11 in Part I), the integral contains a term in $\frac{1}{\omega - \omega_o}$ which magnifies the amplitude e_o . In this case we shall look for a forced oscillator behavior. Let us call (a) the reduced continuous field, which, if it was applied alone, would give exactly ω_o for the natural motion frequency. Since $\omega \neq \omega_o$, $a \neq e$. Call ϕ_1 the solution of :

$$\tau \dot{\phi}_1 = a + \sin \phi_1 \tag{30}$$

and try :
$$\phi = \phi_1 + \epsilon$$

If ϵ is small, the same calculation as in the IV.1.A gives :

$$\tau \dot{\epsilon} - \epsilon \cos \phi_1 = e - a + e_o \cos \omega_o t \tag{31}$$

and :

$$\phi = \phi_1 + \frac{1}{\tau} (a + \sin \phi_1) \int \frac{e_o \cos \omega_o t + (e-a)}{a + \sin \phi_1} dt \tag{32}$$

and from 14 in Part I :

$$\frac{1}{a + \sin \phi_1} = \frac{1}{a^2 - 1} \left[a + \sin(\omega_o t + \psi) \right]$$

So that the continuous part of the function to be integrated contains $a(e-a)$ and the mean value of :

$$\overline{e_0 \cos \omega_0 t \cdot \sin(\omega_0 t + \psi)} = \frac{e_0}{2} \sin \psi$$

This continuous part must vanish and therefore we have the phase relation :

$$\sin \psi = \frac{2a(e - a)}{e_0} \quad (32a)$$

$$\cos \alpha = - \frac{2a(e - a)}{e_0} \quad (32b)$$

where we have made use of (16) part I, which gives the phase of the fundamental of the current ($\tau \frac{d\phi}{dt}$) equal to : $\alpha = (\psi + \frac{\pi}{2})$, α is the relative phase between the current at ω_0 carried by the solution ϕ_1 , and the exciting field at the same frequency. Solutions can only be found between e_m and e_M , the phase factor varying from +1 to -1, and $\alpha = \frac{\pi}{2}$ if $e = a$ (Fig. 18). This variation is to be expected from energy considerations : if for example $e < a$, the natural frequency will be lower than the applied ω_0 , but the motion with the forced oscillator is at ω_0 : the mean velocity is higher, the rf field has to push the wave to overcome damping. This corresponds to an electrical power :

$$|J^{(v)}| |e_0| \cos \alpha > 0$$

Of course if one increases e_0 , linearization is no longer justified, but ε has a strong periodic component at ω_0 , and :

$$\begin{aligned} \sin(\phi_1 + \varepsilon_0) &\neq \sin[\phi_1 + |\varepsilon_0| \sin \omega_0 t] \\ &= \sum_k J_k |\varepsilon_0| \sin(\phi_1 + k\omega_0 t) \end{aligned}$$

Synchronisation can occur if ϕ_1 has a component at $n\omega_0$ (n integer), so that for the fundamental mixing ω_0 appear as a subharmonic of the fundamental frequency of ϕ_1 .

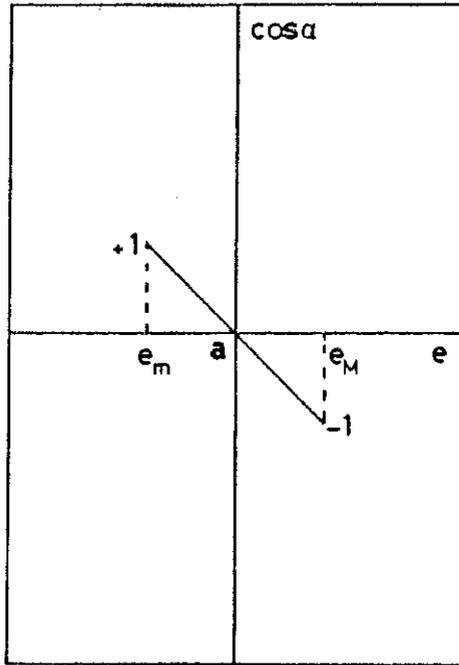


Fig. 18 : Variation of the relative phase α between the rf exciting field $e_m \cos \omega t$ and the current carried at the same frequency with $\cos \alpha$ defined in 32b.

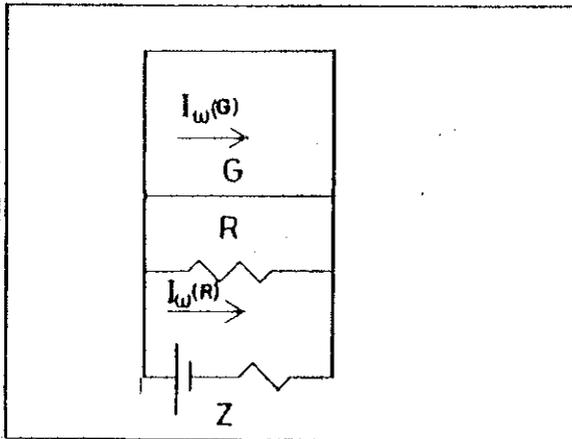


Fig. 21 : Schematic diagram of a depinned domain : a non linear generator connected to the ohmic resistance of the sample and the dc generator with a very high internal impedance.

IV.1.C - Explanation of the peaks in $\frac{dV}{dI}$ when a dc field E and a rf field ($E = E_a \cos \omega_0 t$) are superposed - Case of a single domain

On the curve $\omega(E)$ of Fig. 19a, we plot the field A corresponding to the applied rf frequency ω_0 . For a given rf amplitude, synchronisation occurs in the range between E_m and E_M . But since ω is proportional to the velocity, it is also proportional to the dc current carried by the CDW. If we apply small variations of E between E_m and E_M , since $\omega = \omega_0$, the δj_{CDW} does not change. δI associated with δV is only due to the ohmic conduction giving a peak in the $\frac{dV}{dI}$ curve equal to the ohmic value. The center of the peak is independent of the rf amplitude and the width increases with it. If one increases the rf amplitude, subharmonics and harmonics peaks can appear. By increasing the amplitude, the first peak to appear corresponds necessarily to the fundamental frequency. This is important in order to label what is really the fundamental in complicated spectras.

In order to increase the sensitivity, most of the experiments have been performed at constant dc field and by slowly sweeping the frequency. For a given amplitude not too large we shall have a frequency range between ω_m and ω_M in which the eigenvalue in the domain is locked on the rf external one (Fig. 19b). If we change slightly the electric field E delivered at 33 Hz by the ac bridge for the $\frac{dV}{dI}$ measurement, frequency remains monitored by the rf one and there is no CDW current given for this small excess dV. So in the lockin detection we have no 33 Hz component for the CDW current and we might recover the ohmic value.

In Fig. 20 we show the variation of $\frac{dV}{dI}$ as a function of the external frequency for a constant dc field and with different current delivered at 33 Hz by the ac bridge. It is to be noticed that for high enough 33 Hz current, say a rms value of 7 μA or an amplitude of 10 μA , the peaks have totally disappeared.

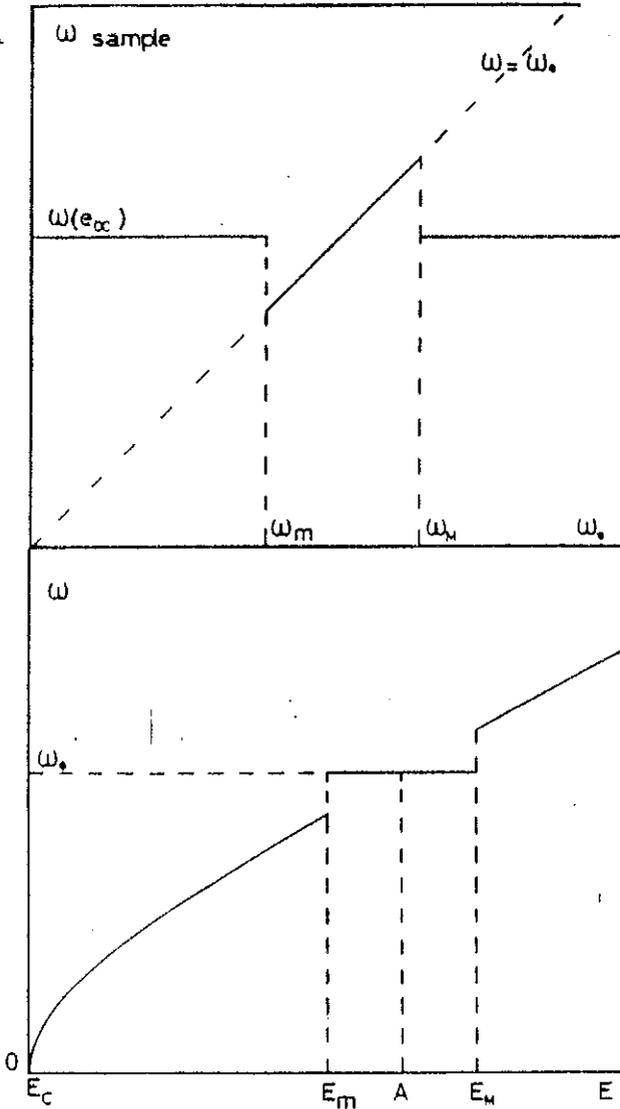


Fig. 19 : a) Variation of ω with the electric field. If A is the electric field corresponding to the applied rf frequency ω_0 , synchronization takes place in the range between E_m and E_M .
 b) In the frequency range ω_m and ω_M the eigenfrequency in the domain is locked on the rf external ω_0 frequency.

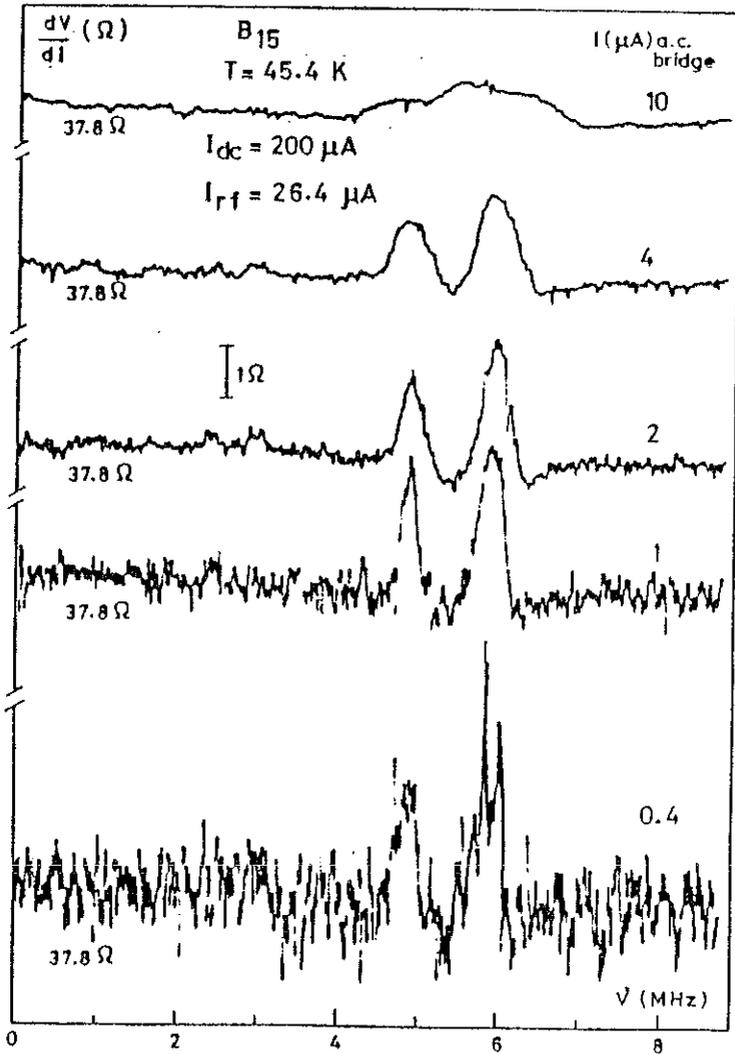


Fig. 20 : Variation of the differential resistance $\frac{dV}{dI}$ as a function of the external rf field for a constant electric field at different current of the 33 Hz ac bridge. Peaks disappear for $I_{33 Hz} > 10 \mu A$ which corresponds to the suppression of the synchronization frequency range shown in Fig. 19b.

This is easy to understand with the help of fig. (19b) ; If the variation of E due to the $\frac{dV}{dI}$ measurement exceeds the locking value corresponding to ω_m or ω_M , we shall recover motion of the CDW no more monitored by the rf field, but by the applied field on a noticeable fraction of the cycle : the result will be a dynamical impedance between the ohmic value and it's value in the absence of rf field. Since the dynamical resistance is 40 Ω , the a.c. field at 33 Hz has an amplitude of 0.40 mV. The formula (32b) gives for the extreme e value :

$$e - a = \frac{e_0}{2a} + E - E_a = E_c \left(\frac{E_0}{2E_a} \right)$$

The limit is obtained for $E - E_A = E_{33Hz} = 0.40$ mV. E_0 is the amplitude of the rf field : 2.35 mV, and in this case $E_c = 4.32$ mV, $\frac{E_0}{E_c} = 2.74$.

So that :

$$E_c \left(\frac{E_0}{2E_a} \right) = 2.35 \times \frac{1}{2 \times 2.74} = 0.43 \text{ mV}$$

to be compared to 0.40 mV, amplitude of the 33 Hz bridge. It should be noted that this exceptionally good agreement is quite model independent : every non linear equation will give a frequency locking, and the factor 2 in the equation is associated with $\sin^2 \omega t = \frac{1}{2}$.

IV.2 - Many domains self-synchronisation, periodic components of the noise at regulated d.c. field

To interpret, at least qualitatively, the shape of the d.c. $\frac{dV}{dI}$ curve, in Part I, we have had to introduce a gaussian distribution of critical fields inside a given sample. If we neglect every correlations from domain to domain, the result will be a sum of currents, each one reflecting it's own frequency in the given d.c field, with arbitrary phases which are equivalent to a noise with a spectrum centered at the frequency associated with the mean value E_M of the probability distribution, and a width reflecting it's standard deviation S.

To explain discrete frequencies especially low discrete frequencies, we have to introduce interaction between domains and look for a self-synchronisation of many domains on their own rf field, even in the absence of applied external a.c current.

In the presence of a d.c field E and of depinned domains, the magnetic equivalent model developed in IV.3 of Part I, still holds, and a mean field approximation will lead to the use of mean values of the ohmic current density, electric field, and CDW current density. This was achieved in IV.3 of Part I for the d.c components. But since j_{CDW} has a continuous but also a fundamental and harmonic terms, we can introduce an a.c component for the "magnetization" with corresponding a.c components for the electric field : $E_0 \cos \omega_0 t$, the ohmic current, and so on. If we assume that the domains are enough elongated "demagnetizing coefficients" disappear and, for d.c and a.c components :

- the field on each domain is equal to the mean field,
- the mean CDW current is the integral of the normalized probability, multiplied by the current delivered by each depinned domain.

We have seen that, for weak E_0 , synchronization can only occur when the fundamental frequency is near ω_0 . So that harmonic terms in the CDW current give only rise to harmonic terms in the electrical field, without further perturbation on the motion. They can be neglected in the following discussion.

At a given ω_0 , if there is synchronization, the depinned domains are equivalent, as shown in Fig. 21, to a non linear generator G , connected to the ohmic resistance R of the sample and to the d.c generator through a very high impedance Z . By current conservation one has :

$$i_{\omega}(G) + i_{\omega}(R \text{ and } Z) = 0 \quad (33)$$

i_z can be neglected, and since R is purely resistive, with the remarks we have made above, one can transform this equation in :

$$\int \left| j_{CDW} \right|_{a.c} \cos \alpha \cdot p(E_c) dE_c + \sigma E_0 = 0 \quad (34)$$

where α is the phase angle between E_0 and j_{CDW} at ω_0 , and where $|j_{CDW}|$ and $\cos \alpha$ are functions of E_0 . Calling the integral I, the plot of σE_0 and of $(-I)$ as schematized in Fig. 22 gives the solutions :

- $E_0 = I = 0$ in case 1 ;
- three intersection points in case 2.

Since the driving term is $(-I)$ and the resistive one σE_0 , discussion of the stability of the equilibrium shows that only point S is stable : in this case we get self synchronization.

IV.2.A - Domain of synchronization for a given E.

Since we need the integral I for a given E_0 , we have to see what is the domain of synchronization in a given E. The problem is slightly different of IV.1.B, where for a given domain one varies the d.c field E. Here E is given, and the critical field of the domains varies following the probability law : we look on the range of critical fields which are self-synchronized by $E_0 \cos \omega_0 t$.

If we remember that in Part I, we have shown that for a given domain j :

$$E_{c_j} = \frac{f_j}{n'e} \quad (6)$$

$$\tau_j = \frac{n}{f_j} \quad (7)$$

Since η and $(n'e)$ are the same for all domains, f_j being different from domain to domain, one can define τ_M as the time constant associated with the mean value of the critical fields E_M , and write :

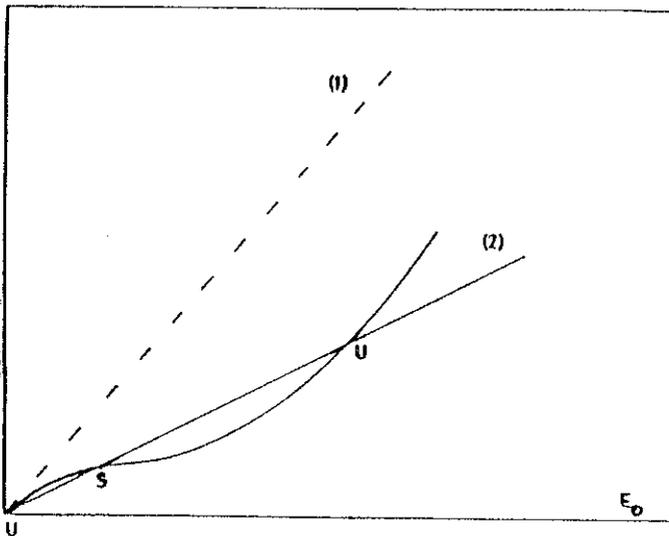


Fig. 22 : Schematic solutions of equat. 34. In the case 1 there is no self synchronization. In the case 2, the self synchronization takes place in S and well defined frequencies will be observable in the crystal.

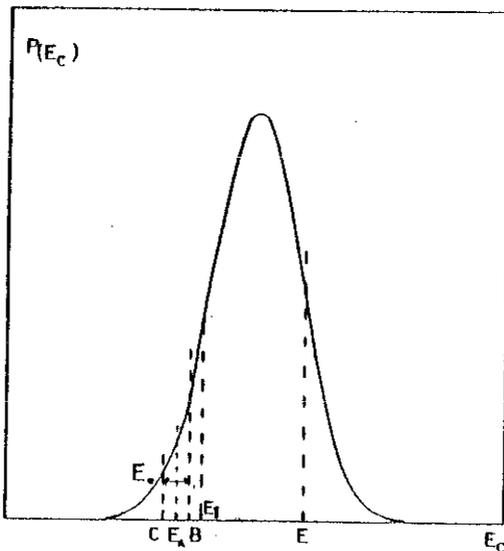


Fig. 23 : Gaussian distribution of the critical electric fields of the assembly of domains. E is the applied electric field, E_A the critical field which gives the frequency ω , in the applied field E . Self synchronization will take place between B and C .

$$\tau_j = \tau_M \frac{E_M}{E_{c_j}} \quad (35)$$

The equation of motion of the phase becomes :

$$\tau_M E_M \dot{\phi} = E_c \sin \phi + E + E_o \cos \omega_o t \quad (36)$$

We can define the critical field E_A , such that it gives in the applied field E exactly the frequency ω_o :

$$\tau_M E_M \dot{\phi}_1 = E_A \sin \phi_1 + E$$

and look for a solution :

$$\phi = \phi_1 + \epsilon$$

The calculation is quite analogous to those of IV.1.B. The result is that the phase between $\dot{\phi}_1$ and E_o must be equal to :

$$\cos \alpha = 2 \left(\frac{E_A - E_c}{E_o} \right) \quad (37)$$

So that we have the following features (Fig. 23) :

- Every domain in the range of critical fields :

$$E_A - \frac{E_o}{2} < E_c < E_A + \frac{E_o}{2}$$

is self synchronized.

- The synchronization frequency corresponds to the natural frequency on the d.c field E , for a critical field at the middle of this range.

- The modulus of the a.c component of j_{CDW} is essentially those of the solution without a.c field for the critical field E_A .

- There is also a weak contribution of $\dot{\epsilon}$, the perturbation of the solution ϕ_1 , which is proportional to E_o , the excitation a.c field.

IV.2.B - Contribution of non synchronized domains to the a.c synchronized current

For critical fields higher than C or lower than B, the domains are not synchronized and work on their own frequency. But the perturbation due to the mean a.c field exists. Formula (29) applies in this case :

$$\dot{\epsilon} = \frac{1}{\tau_o} e_o \cos \omega_o t + \frac{1}{\tau} \frac{d}{dt} \left[e + \sin \phi_o \right] \times \int^t \frac{e_o \cos \omega_o dt}{e + \sin \phi_o}$$

The first term is a resistive one. But since :

$$\left[e + \sin \phi_o \right]^{\pm 1}$$

have components at the true frequency of the given domain, by mixing, the integral will contain $|\omega_o \pm \omega|$, and the product, a component at $\omega_o = \omega_o \pm \omega \mp \omega$.

A straight forward calculation gives :

$$J_{\omega_o} = B \omega_o \cos \omega_o t \frac{K}{2\sqrt{e^2 - 1}} \frac{\omega^2}{\omega^2 - \omega_o^2} = |J_{\omega}| \frac{E_o \cos \omega_o t}{4E_c} \left(\frac{1}{e^2 - e_1^2} \right) \quad (38)$$

where ω is the frequency of the domain, $|J_{\omega}|$ modulus of the unperturbed solution for the domain, $e = \frac{E}{E_c}$, $e_1 = \frac{E}{E_A}$ and K was defined in (17) in Part I.

At C one has :

$$E_B = E_A + \frac{E_o}{2}$$

So that, for weak E_o :

$$j_{\omega_o} \Big|_C \approx - \frac{|j_{\omega}(C)|}{4} \cdot \left(\frac{E_A}{E}\right)^2$$

Since $\frac{E_A}{E} < 1$, the perturbation is small, compared to the unperturbed current : Perturbation calculation still holds. The schematic variation of equat. (38) is drawn in Fig. 24.

IV.2.C - Frequency locking for high applied fields E

If a frequency locking appears, eq. (34) has to be verified. The integral (-I) will contain 3 contributions :

- a) A contribution of the phase locked domains between B and C : $\dot{\phi}_1$
- b) A contribution of the perturbing $\dot{\epsilon}$ in the same range
- c) A contribution due to the $\dot{\epsilon}$ value for the domains in the wings, outside the range BC.

(a) and (b) give, for small E_o , contributions to (-I) proportional to E_o^2 and are unable to explain locking :

For (a) :

$$I_{(a)} = \frac{E_A + \frac{E_o}{2}}{E_A - \frac{E_o}{2}} \int_{E_A - \frac{E_o}{2}}^{E_A + \frac{E_o}{2}} p(E_c) dE_c \cdot 2 \left(\frac{E_A - E_c}{E_o} \right) \left| j_{\omega_o}(E_A) \right|$$

But :

$$p(E_c) = p(E_A) + (E_c - E_A) p'(E_A)$$

By parity $p(E_A)$ gives 0, and :

$$I_{(a)} \approx \frac{2}{3} \left| j_{\omega_o}(E_A) \right| p'(E_A) \left(\frac{E_o}{2}\right)^2$$

For the contribution (b), as noticed, ϵ_{BC} is proportional to E_o , and since the width of integration is E_o , the integral whatever the phase of ϵ is at most like E_o^2 .

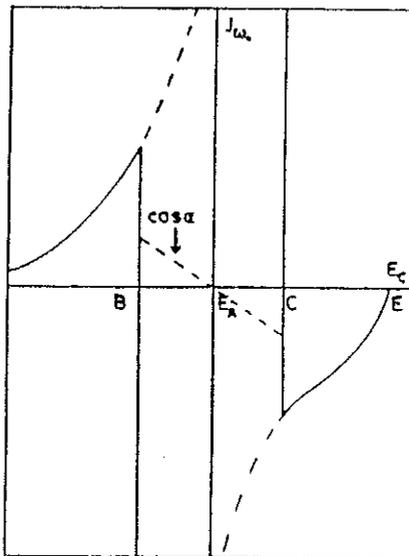


Fig. 24 : Schematic contribution to the a.c. synchronized current j_w , for the domains where the critical electric fields is higher than C or lower than B. Between B and C every domain is self synchronized.

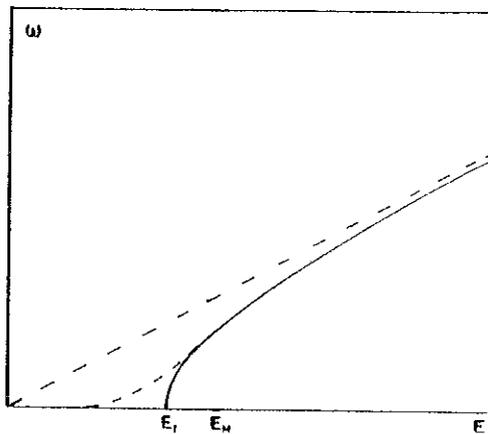


Fig. 25 : Schematic variation of $w(E)$ with the self synchronization of the domains in the sample. Our model might give an inflexion point near E_2 but experimentally we observe an upward curvature.

But for the contribution (c), we have a net current at B or C, independent of E_o due to the amplification term $\left[\frac{\omega^2}{(\omega^2 - \omega_c^2)} \right]$. If E is a few times the critical field; $|j_w|$ becomes j_o independent of E_c as seen in

IV.2.C Part I and shown in Fig. 9 of Part I. So that the contribution is :

$$I_c = \frac{j_o}{4} \frac{E_o \cos \omega_o t}{E_A} \left[\int_{-\infty}^{E_1 - \frac{E_o}{2}} f dE_c + \int_{E_1 + \frac{E_o}{2}}^{\infty} f dE_c \right] \quad (39)$$

with :

$$f = p(E_c) \frac{E_c^2 E_A^2}{E^2 (E_A^2 - E_c^2)}$$

If E_o is small, by changing the variable :

$$E_c = E_A + X \frac{E_o}{2}$$

One can show that :

$$I_c \sim - \frac{j_o}{4} E_o \cos \omega_o t \cdot \left(\frac{E_A}{E} \right)^2 \int_0^{\infty} \frac{dE_c}{E_c} \left[p(E_A + E_c) - p(E_A - E_c) \right] \quad (40)$$

($E_o \rightarrow 0$)

We have now a linear term in E_o which can overshoot the resistive term (σE_o) of the fig. 22. If it is the case, we are in the case (2) and one can expect a self synchronization: the origin ($E_o = I = 0$) becoming unstable.

Since the important part of the integral in (40) is for small values of E_c , it's maximum is obtained for E_A very near of the rising inflexion point E_I of the repartition curve. So, this point corresponds to the higher a.c level, and probably the most stable. The integral is of the order of $\frac{1}{s}$ and moreover :

$$j_o = \beta \sigma E_A$$

Self synchronization will appear only if :

$$\frac{1}{4} \beta \frac{E_A}{S} \left(\frac{E_A}{E} \right)^2 \gtrsim 1$$

Even if $\frac{E_A}{S} \sim 20$, $\beta \sim 2$, $E < 3 E_A \sim 3 E_C$ three times the critical field. But self synchronization has been observed for higher fields, say $10 E_C$.

By decreasing the applied dc field E , $|j_{\omega}|$ becomes a function of E_C and the integral is much more complicated, so that E_A becomes a complicated function of E_{dc} . But one cannot expect variations of E_A higher than a few standard deviation S of the statistical law, below the inflexion point so that the best fit one can hope with the experimental $\omega(E)$ is a pronounced inflexion point near E_M (as drawn in Fig. 25). However experimentally $\omega(E)$ shows a upward curvature.

Since harmonics have been seen in very high fields, one possible explanation could be that the law of motion in true domains is different from those we have chosen with higher contributions altogether for the fundamental and for the harmonics, compared to the continuous contribution.

V - DISCUSSION

The $NbSe_3$ crystals were grown as described in ref. 1. We recall that its structure consists of infinite chains of selenium trigonal prisms stacked on top of each other by sharing the triangular faces. The niobium atoms are located roughly at the centre of the prisms. The chains are parallel to the b axis and the chains are linked together so as to form infinite slabs parallel to the bc plane. These slabs are two trigonal prism thick and they are linked together by weak Se-Se bonds. Band structure^{34,35} studies show that the energy bands rise rapidly along the b axis but vary slowly along the directions perpendicular to the chain axis, indicating a pseudo-one dimensional character for $NbSe_3$. These calculations also show that the Fermi level crosses only four bands.

The monoclinic unit cell is formed with six chains which, following Wilson³⁶, can be separated in three groups of two according to the distance between the Se-Se bondings in the basic triangle of each trigonal prism. These distances are respectively 2.37 Å and 2.49 Å and 2.91 Å. The two short distances are of the same order of magnitude as that found in solid selenium (2.32 Å) and suggest a covalent bonding $(Se_2)^{--}$. The six cations per unit cell introduce 30 electrons. Each chain with strong interaction Se-Se (x4) accounts for 2 electrons for $(Se_2)^{--}$ and 2 electrons for Se^{--} . The chain with the weakest Se-Se interaction (x2) accounts for 2x3 electrons for each Se^{--} . 2 electrons remain to be shared between only four niobium atoms (because the energy band of the chains with an equilateral basis is much higher than the Fermi level)³⁴⁻³⁶. So there are 0.5 electron per niobium ; with the spin degeneracy the Fermi level in the one-dimensional picture is exactly at 0.25 b^* . In fact the four niobium atoms are not exactly equivalent and there are not exactly 0.5 electron per each niobium ; experimentally the superstructure spots appear at 0.243 b^* for T_1 and 0.259 b^* for T_2 .

The previous measurements gave an absolute resistivity of $600 \mu\Omega cm$ ¹⁶. Because of the great difficulty of measuring accurately the cross sectional area, values of the absolute resistivity show in the literature great dispersion. We measured the cross section of several crystals with a scanning electron microscope and found $\rho \sim 250 \mu\Omega cm$ ³². Ong and Gould³¹ have reported $\rho \sim 150 \mu\Omega cm$, Nakamura and Aoki³⁷ a value of $100 \mu\Omega cm$ and Kahlert³⁸ a even smaller value on a very tiny sample ($\sim 1 \mu^2$). In the following we will keep the value of $250 \mu\Omega cm$ but a large uncertainty remains which requires more systematic measurements.

With two electrons for each unit cell we obtain at room temperature an electron concentration of $3.9 \cdot 10^{21} cm^{-3}$. Tessema and Ong¹⁹ have deduced from Hall effect measurements a value of $1.39 \cdot 10^{21} cm^{-3}$ which is less than three times lower than the value we obtained. We think that the description of $NbSe_3$ as a semi-metal with small pockets of holes and electrons is not correct at room temperature³⁶. Such a model requires that some bands cross near the Fermi level as for TTF-TCNQ where the bands are π type. But in $NbSe_3$ all the bands are dz^2 type and band calculations

show that their energies monotonically increase along the b axis.*

The two basic equations of our model were derivated in Part I. We have calculated the current J_{CDW} carried by the CDW as a function of the electric field and we have shown that this current is the superposition of a continuous one and a modulation where the fundamental frequency as a function of E is given in equation (11). However J_{CDW} can be directly related to the frequency ν by the model independent relation.

$$J_{CDW} = n'e\nu$$

where $n'e$ is the number of electrons affected in the band by the CDW gap $\nu = 2\pi VQ$ where Q is the CDW distortion vector. So :

$$J_{CDW} = \frac{n'e 2\pi V}{Q} \quad (41)$$

* It is interesting to compare NbSe₃ for instance to copper. The conductivity is given by $\sigma = \frac{ne^2\tau}{m^*}$; for copper m^* equals the electronic mass m and $n \sim 25.000 \text{ c/cm}^3$. For NbSe₃ $m^* \sim 6m$ (the effective mass of the d electrons of niobium) and we estimate $n \sim 625 \text{ c/cm}^3$ (with 2 electrons by unit cell). So

$$\frac{\sigma_{\text{copper}}}{\sigma_{\text{NbSe}_3}} \sim 250 \frac{\tau_{\text{copper}}}{\tau_{\text{NbSe}_3}}$$

But $\sigma_{\text{copper}} = 62.5 \cdot 10^4 \text{ } (\Omega\text{cm})^{-1}$ and we take $\sigma_{\text{NbSe}_3} = 0.4 \cdot 10^4 \text{ } (\Omega\text{cm})^{-1}$ and

$$\frac{\sigma_{\text{copper}}}{\sigma_{\text{NbSe}_3}} \sim 150.$$

Unfortunately we do not know τ_{NbSe_3} . It is likely that in a covalo-ionic system as NbSe₃, it might be lower than in copper. However by this comparison we show that the number of electrons at room temperature for NbSe₃ can be deduced by simple calculations.

J_{CDW} can be obtained directly by measuring the non-linear characteristics $V(I)$. We assume that :

$$J_{CDW} = J \left(1 - \frac{R}{R_n} \right) \quad (42)$$

where J is the applied current density, R the resistance for this J value and R_n the ohmic resistance for $J \sim 0$. In the direct noise analysis we have measured for each temperature the resistance R as a function of E .

To account for the effect of the rf field in the synchronization experiment, as seen in Fig. 14, we have measured R with a rf field of 100 kHz with the same amplitude that those used in the $\frac{dV}{dI}$ experiments. The cross section of the samples taken for the calculation of J_{CDW} is deduced from the room temperature resistance assuming the same resistivity of 250 $\mu\Omega\text{cm}$ for all the samples. In Fig. 26 we have drawn v as a function of J_{CDW} for sample B15 at seven temperatures concerning the two CDWs, the upper part of Fig. 26 for low J_{CDW} current densities and the lower part for large extensions of J_{CDW} . The $v(E)$ curves for the same temperatures were shown in Fig. 11. We note that all the $v(E)$ curves for the two CDWs, when plotted as a function of J_{CDW} , gather in a compact pattern. v is linear with J_{CDW} up to around 100 A/cm² and shows a slight curvature for higher J_{CDW} . We want also to point out that for each CDW the slope of $v(J_{CDW})$ is higher when T reaches T_{c1} or T_{c2} . The inverse of this slope is proportional to n' the number of electrons in the band affected by the CDW gap. The values of n' deduced from our measurements are in Table II in the low J_{CDW} limit and in the high J_{CDW} limit ($J > 100$ A/cm²). Near T_{c1} and T_{c2} the CDW gap is not totally established and n' has a smaller value than at lower temperature.

In Fig. 27 we show the same $v(J_{CDW})$ for sample B17. The break in $v(E)$ at $T = 48.6$ K as seen in Fig. 13 due to the rounding in $\frac{dV}{dI}$ before its fast decrease is suppressed when v is plotted as a function of J_{CDW} and we obtain again a linear variation. The slopes for B17 are a little higher than for B15. Finally in Fig. 28 we have plotted v_0 , v_1 and v_2 as a function of J_{CDW} for five samples at the temperature where the resistivity is maximum for the lower CDW. There is some dispersion which

TABLE II

Sample	T(K)	$n \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$	
		$J < 100 \text{ A/cm}^2$	$J > 100 \text{ A/cm}^2$
B15	35.4	1.23	
	39.2	1.11	
	44.5	0.91	1.33
	52.5	1.10	1.25
	99	1.08	1.46
	112.4	0.94	
	130.0		1.23
	135.3	0.86	1.13
B17	35.9	0.77	
	48.6	0.78	1.28
	53.9	0.64	
B2 ⁺	47.0	0.83	
B7	47.0	1.30 (v_0)	
		0.86 (v_1)	
B13	46.0	1.33 (v_0)	
Ta251	45.5	0.86 (v_0)	

Electronic concentration condensed by the CDW formation. These numbers are obtained from the slope of $v(J_{\text{CDW}})$ in two different J_{CDW} ranges for several temperatures and different samples. The results for B₂ were previously shown in ref. 12.

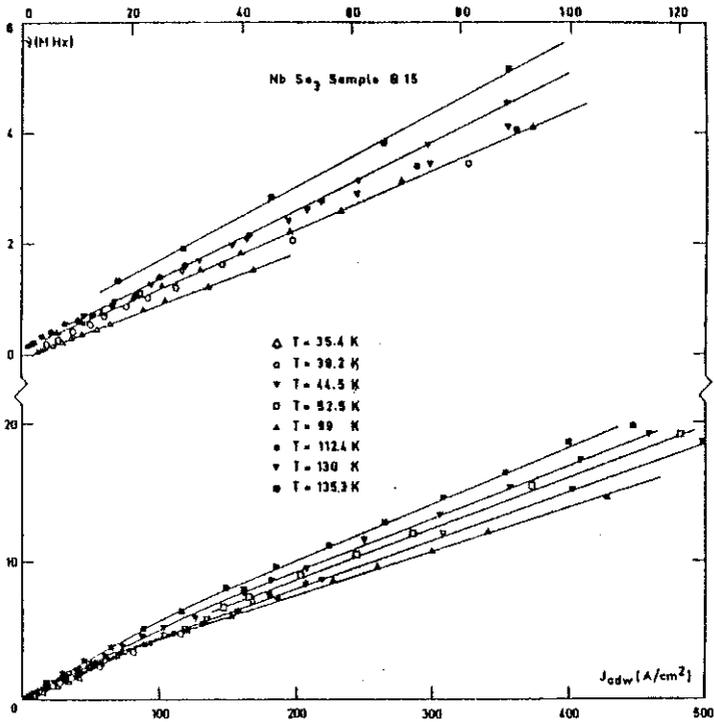


Fig. 26 : Variation of the fundamental frequency ν_0 in the noise for sample 815 as a function of J_{CDW} , the current density carried by the CDW, in the upper part for $J_{CDW} < 100 \text{ A/cm}^2$, in the lower part for J_{CDW} up to 400 A/cm^2 . The $\nu(E)$ curves for the same temperatures were drawn in Fig. 11. The inverse of the slope of $\nu(J_{CDW})$ is proportional to the number of electrons condensed by the CDW gap.

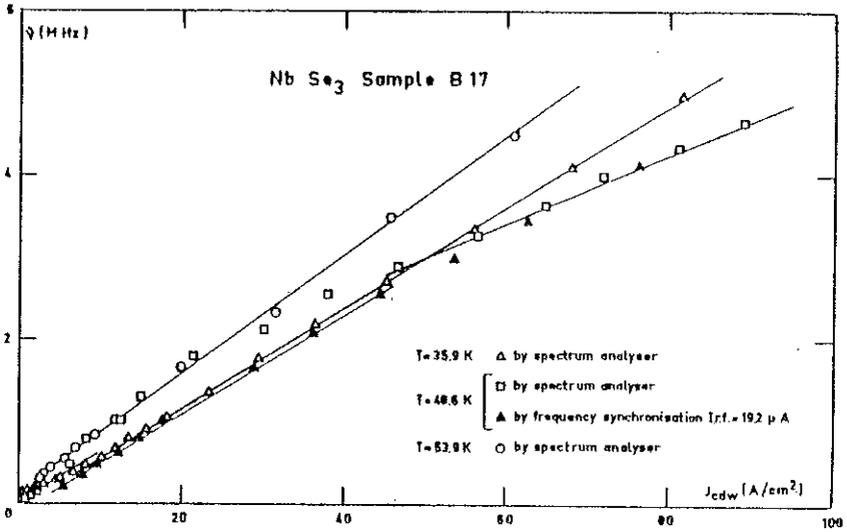


Fig. 27 : Variation of the fundamental ν_0 in the noise as a function of J_{CDW} for sample B17 for the lower CDW.

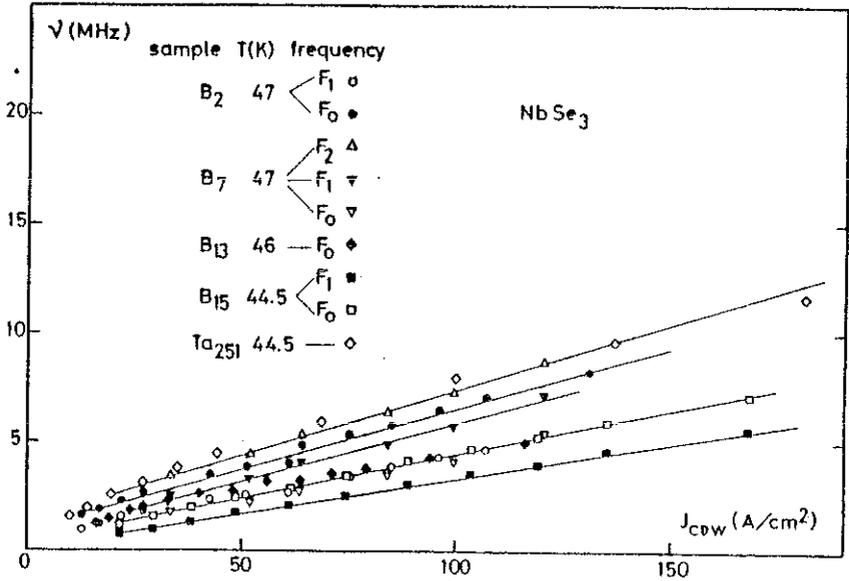


Fig. 28 : Variation of the fundamentals ν_0 and ν_1, ν_2 in the noise as a function of J_{CDW} for the lower CDW at the temperature where the resistivity is maximum for five different samples.

can be considered as reasonable if we take into account the error in the measurements of the dimensions of the samples. It can be noted also that the sample doped with tantalum impurities follow the same variation than the pure one.

We consider that at room temperature only four chains participate to the conduction with 0.5 electron room temperature per niobium. We have deduced that the total numbers of electrons is therefore $n = 3.9 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. As two chains are concerned by each CDW before the distortion at room temperature $n = 1.95 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. We find that for each CDW the number of electrons affected by the gap is around $1.0 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. If we had taken $\rho = 150 \mu\Omega\text{cm}$ as measured by Ong and Gould¹⁵ for each CDW, n' would be $\sim 1.7 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$.

The low temperature specific heat of NbSe_3 has been recently measured¹⁶. Between 0.15 K and 1 K the electronic contribution to the specific heat is $\gamma = 24.5 \text{ erg/gr K}^2$. If we assure a free electronic mass for the carriers at low temperature we deduce that the number of electrons below the two CDWs is around $0.98 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. Therefore we get a consistent picture for NbSe_3 : the room temperature electronic concentration is assumed to be $3.9 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ (from band calculation), an equal number of electrons around $1 - 1.2 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ is condensed below each CDW gap (from our measurements described above) and it remains approximately 25 % of electrons at low temperature (from specific heat measurements).

VI - CONCLUSIONS

In these two parts, we have measured for many samples the differential resistance dV/dI as a function of the electric field, studied the noise generated above E_C and performed synchronization of this noise by an external rf field. We have noted that the two CDWs which take place in NbSe_3 behave similarly. It appears well established that the non-ohmicity of NbSe_3 is due to the motion of the CDWs. We have explained that the pinning force which modulates the current has a

periodicity 2π in $\phi(r_i)$ where r_i is the position of the impurity. A sufficient electric field is necessary to overcome the pinning energy. Above this critical field the current is formed by the superposition of a continuous one and a modulation with a fundamental frequency and harmonics. We have shown that the frequency is a linear function of the current carried by the CDW and deduced a number of electrons affected by the CDW gap in excellent agreement with band calculations.

We have developed a model where the phase of the CDW is described by an overdamped oscillator. This model explains qualitatively the shape of the $\frac{dV}{dI}$ curves as shown in Part I and the synchronization of the noise by an external rf field and the observation of peaks induced in the dc $\frac{dV}{dI}$ characteristics by the rf field (III.1 in Part II). We have also described the principle of the self synchronization of all the domains to give well defined frequencies in the noise spectrum.

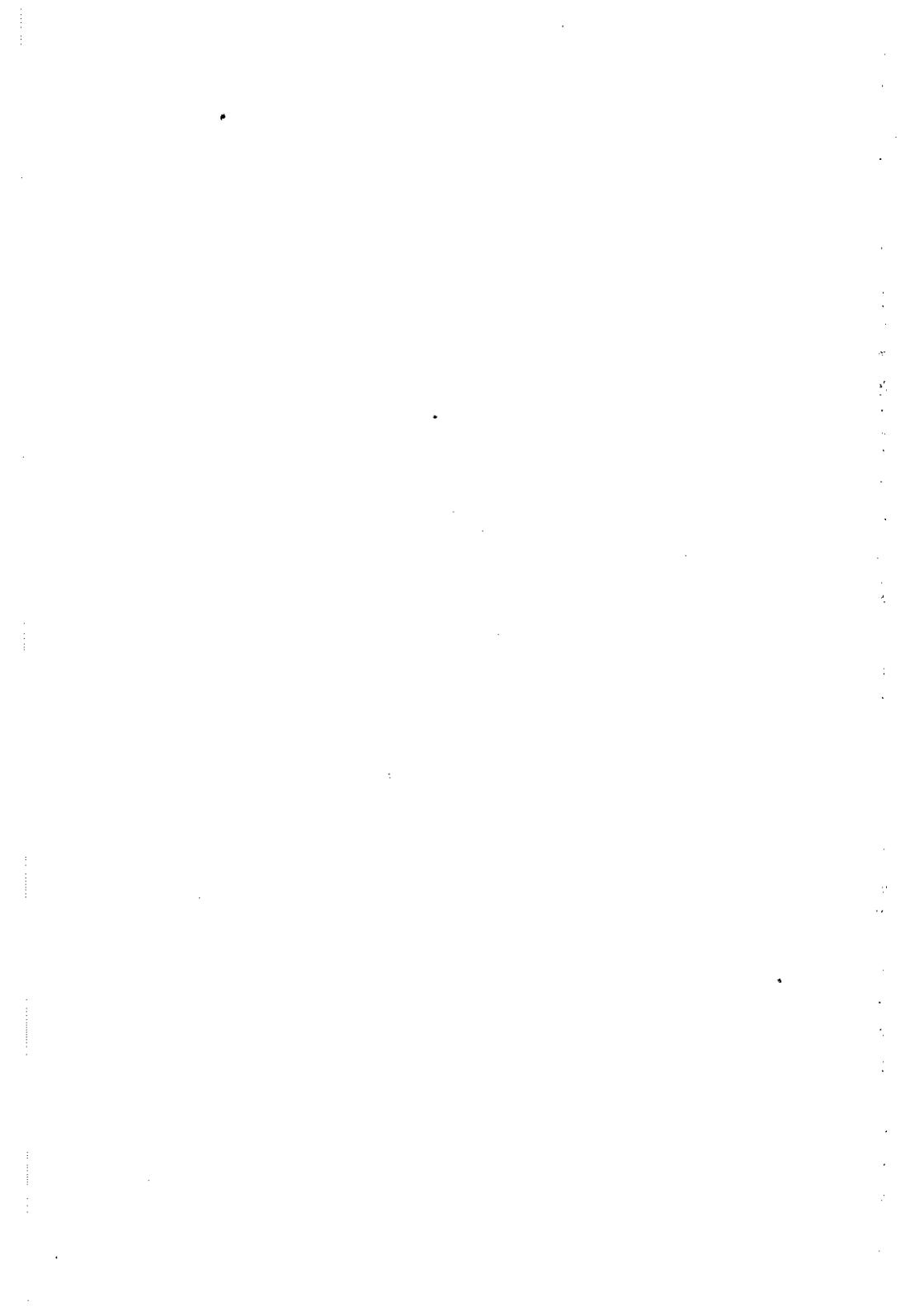
However with this model we get some problems when we want to obtain a quantitative agreement with the experimental results. We have seen in Part I that the shape of $\frac{dV}{dI}$ varies very rapidly with T for the lower CDW. To explain this behavior we have to make the hypothesis of a change of the size of the domains at low temperature, in a temperature range where the coherence length of the CDW does not vary anymore. Our model gives a down-wards curvature in the variation of ν with the electric field. We show in IV.2.C of Part II that, in the synchronization of the domains, we can obtain a strong inflexion point for the electric field where the electric field distribution is maximum. However our experimental results show an upward concavity in the whole range (Fig. 11-12). Finally the calculations indicate that the harmonics in the noise must decrease rapidly (Part I, Fig. 9) but experimentally harmonics are detectable at $10 E_c$.

These difficulties lead us to criticize the model we have used. As noted by Sokoloff²⁶, the kind of overdamped non-linear equation that we have derivated will always give an infinite $\frac{dV}{dE}$ near the critical field for a single domain. The existence of domains with well defined walls is not proven. Others models are much more difficult to study like a

continuous $\phi(r,t)$ in the bulk or a $\phi(r,t)$ with dislocations or solitons and therefore impossible to compare with experiment. In fact we have treated the CDW lattice as a polycrystal but another method would be to treat the CDW lattice as a crystal with dislocations. Our model gives a unique fundamental frequency but experimentally all the Fourier spectrum is described with three fundamental frequencies. Non linear solutions of a damped oscillator submitted to an external rf field has been studied recently⁶⁴ by varying the frequency ω and the amplitude Γ . The $\Gamma(\omega)$ diagram is rather complicated but shows zones of periodic solutions and bifurcation to chaotic regime. Such a behavior might be applicable to NbSe_3 . Finally the treatment of the domains in a mean field approximation especially for the transport properties like $\frac{dV}{dI}$ is not very satisfying. Percolation would be more adapted and could perhaps explain the rapid drops of $\frac{dV}{dI}$ when enough domains begin to move, especially for high β values i.e at low temperatures.



CHAPITRE IV



CHAPITRE IV

EFFET DE LA PRESSION, DES IMPURETES ET DES DEFAUTS SUR LE CHAMP CRITIQUE

I - INTRODUCTION

Comme nous l'avons mis en évidence dans les premiers chapitres, nos mesures de dV/dI montrent clairement l'existence d'un champ seuil qui est calculé dans les théories de Lee et Rice (21) et de Bardeen (28). Par contre, la théorie des "solitons" paraît mal adaptée au problème de $NbSe_3$. La théorie de Lee et Rice prévoit (si ρ_c est proportionnel au gap Δ_0) un champ critique indépendant du gap Δ_0 en fort couplage et proportionnel à Δ_0^{-1} en faible couplage. La pression diminuant fortement le gap, il nous a paru intéressant d'étudier la variation du champ critique sous pression. En ce qui concerne les impuretés, la variation de T_c est en c^2 en couplage faible et en c en couplage fort. Pour tester ces hypothèses, une étude du champ critique en fonction de la concentration fut entreprise. Des premières mesures furent réalisées par Ong et al (51) sur des échantillons dopés avec du tantale qui est isoélectronique avec le niobium ; ils déterminent une variation de T_c en c^2 conforme à la théorie de Lee et Rice. Pour notre part, nous avons effectué des mesures sur des échantillons de $NbSe_3$ avec impuretés de tantale, de titane et de zirconium ; nos résultats sont fort différents de ceux de Ong et al. Nous montrerons en quoi et essaierons d'en expliquer les causes. Signalons également que les impuretés non magnétiques doivent, d'après de nombreux auteurs (51, 52, 53) affecter fortement la T_c de l'ODC, de façon similaire aux impuretés magnétiques dans les supraconducteurs. Nous verrons également dans quelle mesure les T_c sont affectées par la présence d'impuretés.

Pour des échantillons fortement dopés, nous avons également pu réaliser les premières déterminations de champ critique en dessous de 20 K. L'existence de 2 champs critiques est alors particulièrement nette.

L'onde de densité de charge est également piégée par les défauts, une manière de créer ces défauts et d'en connaître approximativement le montant est la technique d'irradiation. W.W. Fuller (10) a irradié avec des protons de 2,5 MeV à 300 K, nous avons irradié (57) avec des électrons de 3 MeV à 4,2 K. Nos mesures, là encore, conduisent à des résultats fort différents de ceux de Fuller. Nous donnons une interprétation de ces différences.

II - EFFET DE LA PRESSION

L'effet de la pression sur les T_c avait déjà été étudié par Haen et al (54). Avec une technique en courant pulsé (exposée dans le chapitre 2), nous avons procédé à l'étude du champ seuil de l'ODC basse température, sous pression P avec $P = 0, 1, 2, 3, 4, 5$ kbar. Pour ce faire, nous utilisons la même cellule de pression que lors des mesures des transitions résistives supraconductrices (cf. chapitre 2, II partie). Dans ce cas, notre échantillon est un monocristal de rapport de résistivité (RRR) de 38. Pour obtenir à chaque pression le champ seuil minimal, nous nous plaçons à la température du maximum de résistivité qui suit la 2ème transition ($T_2 = 59$ K si $P = 0$). Cette température, comme la température critique, décroît avec la pression. Les résultats de $E_c = f(P)$ sont montrés sur la figure 1 conjointement avec nos mesures à pression nulle sur le même échantillon.

L'analyse des résultats peut être faite dans le cadre du modèle de Lee et Rice. Rappelons (cf. chapitre 1, III partie) que, dans le cas d'un fort piégeage, le champ seuil

$$E_c = \frac{B \Delta_o c}{\rho_e}$$

Pour un faible piégeage

$$E_c = \frac{A \nu^4 c^2}{t^6 \rho_e}$$

Ainsi, dans l'hypothèse de ρ_e proportionnel à Δ_o :

- fort piégeage : E_c indépendant du gap

- faible " : $E_c \propto \Delta_o^{-1}$

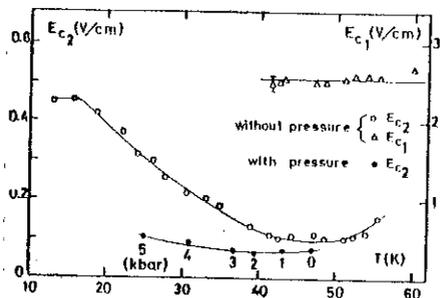


Figure 1 : Effet de la pression sur le champ critique minimum. Pour chaque pression, les points sont reportés à la température du champ minimum. Sont reportés également la courbe $E(c) = f(T)$ discutée au ch. 2.

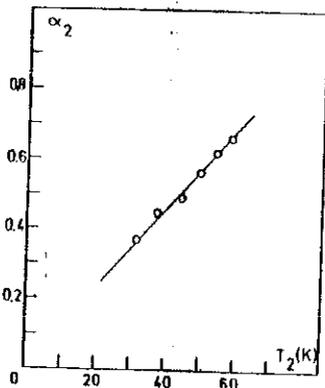


Figure 2 : Variation de $\alpha_2 = (\sigma_b/\sigma_a + \sigma_b)$ en fonction de la température critique de la 2ème ODC obtenue à diverses pressions.

Sous l'influence de la pression, T_c diminue et donc Δ_0 également ($\Delta_0 \approx 1,57 kT_{ODC}$). Ainsi, nos résultats paraissent plus compatibles avec un piégeage fort.

La valeur de ρ_e dépend, d'après Lee et Rice, de la fraction d'électrons condensés sous le gap ρ_c mais également des électrons "normaux" ; au voisinage de T_c , elle varie linéairement avec Δ . Aux basses températures, ρ_e est assumé être proche de la fraction d'électrons condensés sous le gap ρ_c . Une première analyse de Ong et Monceau (16) donnait un ordre de grandeur de ρ_c . Ces auteurs considéraient le paramètre

$$\alpha = \frac{\sigma_b}{\sigma_a + \sigma_b}$$

où $\sigma = \sigma_a + \sigma_b \exp\left[-\frac{E_g}{E - E_T}\right]$.

α_2 est supposé représenter la fraction de la surface de Fermi détruite par le gap se formant à T_2 et donc α_2 représente la fraction d'électrons condensés sous le gap. Les mesures résistives donnaient $\alpha_1 = 0,25$ et $\alpha_2 = 0,70$. En fait, la signification de α_2 a été remise en cause expérimentalement par nos mesures du courant de l'ODC en fonction de la fréquence (voir chapitres 2 et 3) où nous trouvons autant à T_1 qu'à T_2 environ 25 % d'électrons condensés sous le gap. Les mesures de chaleur spécifique de S. Tomic et al (55) viennent corroborer nos résultats. Ils trouvent en effet 25 % d'électrons condensés à T_1 et 30 % à T_2 . Les calculs de Gorkov et al (56) montrent que, compte tenu de la complexité du nesting, α_2 n'est pas simplement proportionnel à la surface de Fermi détruite par le gap. Néanmoins, nous avons constaté la dépendance linéaire de α_2 avec la température critique T_2 lors de nos mesures sous pression (cf. figure 2). Or T_2 est proportionnel au gap, α_2 est donc proportionnel à Δ_0 . Quelle est la réelle signification physique de α_2 ? C'est effectivement un des problèmes qui se pose actuellement.

III - EFFET DES IMPURETES

1 - Etude des champs critiques aux hautes températures (T > 20 K)

Il était intéressant de confronter les résultats théoriques de Lee et Rice aux valeurs expérimentales. Rappelons que, pour un fort piégeage (impureté non isoélectronique)

$$E_c \propto c ,$$

pour un faible piégeage (impureté non isoélectronique)

$$E_c \propto c^2$$

Le premier problème expérimental à résoudre est en fait la maîtrise de c.

a) Problème de la définition expérimentale de la concentration d'impuretés

Pour situer le problème, nous citerons deux ensembles de chiffres à notre avis caractéristiques.

- Ong et al (24) avec un échantillon dopé avec 1000 ppm de Ta obtiennent un champ critique de 60 mV/cm et un rapport de résistivité ($R_{300 K}/R_{4 K} = RRR$) de 50.

- Monceau et Richard (57) avec un échantillon dopé avec 250 ppm de Ta obtiennent un champ critique de 433 mV/cm et un RRR de l'ordre de 7.

La valeur du champ critique trouvée par Ong pour son échantillon dopé (1000 ppm Ta) est de l'ordre de grandeur des champs critiques que nous observons pour des échantillons considérés comme purs.

Il est clair que "l'échantillon dit pur" du départ est fortement différent pour nous et Ong et al (24). Nous n'en voulons pour meilleure

preuve que les RRR mesurés sont, pour nous, de l'ordre de 30 et pour nos collègues américains supérieurs à 100. La fabrication est a priori identique et les produits de départ également très purs dans les 2 cas. Un problème de fabrication subsiste donc.

Disposant d'un échantillon de type donné, peut-on définir la concentration d'impuretés "c" par la concentration nominale. La réponse est évidemment non du fait de l'inhomogénéité des échantillons comme on le constate sur le tableau n° 1 (Ta 251 et Ta 501 en particulier). Pour des faibles valeurs de concentration d'impuretés, la méthode utilisée (24) consiste à supposer la validité de la loi de Matthiesen. Ainsi

$$(\text{RRR})^{-1} = c_0 + c_1$$

où c_0 est la concentration d'impuretés résiduelles et c_1 la concentration d'impuretés imposées. Avec une certaine dispersion, Ong et al (24) vérifie ce style de loi. Mais nous estimons que pour des valeurs de RRR trop faibles (≈ 10) cette loi n'est plus vérifiée. En effet, dans ce cas, nous constatons aux basses températures une remontée importante de la résistivité quand T diminue provenant d'un autre mécanisme de diffusion.

En ce qui concerne la relation entre F_c et le RRR il est clair, à la vue de la figure n° 3, que pour des échantillons purs il y a une énorme dispersion. Tous ces échantillons sont certes de même pureté mais quel est par exemple le taux de lacune ? Or une lacune chargée piègera tout autant l'ODC qu'une impureté.

Il nous apparaît donc qu'à la fabrication de ces échantillons un ou plusieurs paramètres ne sont pas maîtrisés. Ils ne sont certes pas fondamentaux puisque ces cristaux sont du NbSe_3 purs tant par la stoechiométrie que par l'analyse aux rayons X, mais ces paramètres peuvent être déterminants en ce qui concerne le piégeage de l'ODC.

TABLEAU N° 1

Echantillon	T(K)	RRR	E_{C2} mV/cm	E_{C1} mV/cm	E_{C1}/E_{C2}	
<u>Nos échantillons</u>						
NbSe ₃ <u>pur</u>	B ₁	47,9	30,6	33,5		
	B ₂	46,8	97,8	58,6		
	B ₆	47,4	34,1	76,0		
	B ₇	46,7	17,6	99,7		
	B ₈	46,8	6,63	80,8		
	B ₁₂	46,8	29	105,4		
	B ₁₃	46,0	17,3	54,0		
	B ₁₄	50,0	38,7	87		
	"	132,0	"		395	4,5
	B ₁₅	48,0	22,3	50		
	"	130,0	"		395	7,9
	B ₁₇	49,0	22,3	40		
	NbSe ₃ + Ta ₂ S ₅ <u>impuretés</u>	"	45,5	7,3	433	
		"	131,8	"		1471
Ta501		48,2	14,5	143		
"		131			707	4,9
Zr2001		45,7	20,9	109,3		
Zr2002		45,3	23,4	115		
Zr5001		37,0	2,26	1197		
Zr5002		30,0	2,37	1699		
Tl1001		43,0	5,39	544		
Tl1002		43,1	9,27	361		
Tl1003	41,0	7,23	365			
"	128,0	"		2488	6,8	
Echantillons Ong et al () (Ordre de grandeur)						
Ta1000		50	60			
Tl101		8	3000			
Tl102		26	350			
Tl1000		~ 2	> 6000			

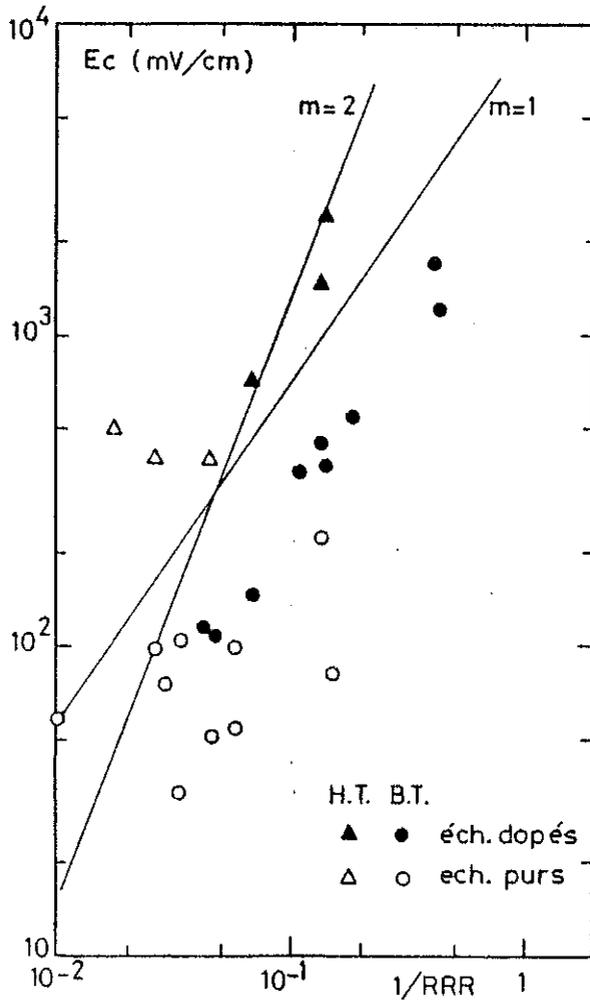


Figure 3 : Variation du champ critique E_c en fonction du RRR^{-1} pour des échantillons purs et dopés, ceci au voisinage de la 1ère transition (H.T.) et de la 2ème transition (B.T.). Les pentes $m = 1$ et $m = 2$ sont tirées respectivement des mesures d'irradiation de Fuller (10) et des mesures d'échantillons dopés de Ong et al (24).

b) Résultats expérimentaux

Les premiers résultats obtenus par Ong et al montrent que, pour "c" compris entre 200 et 2000 ppm de tantale, le champ critique varie en c^2 (en assumant $RRR^{-1} = c_0 + c_1$). Le titane a, dans leur cas, un effet drastique sur E_c comme on le constate dans le tableau n° 1.

Nous avons étudié les champs critiques d'échantillons dopés avec du tantale, du titane et du zirconium mais sans faire pour chaque impureté d'étude systématique. Des mesures ont également été réalisées au voisinage de la transition haute température. Tous les résultats sont reportés sur la figure 3.

Bien que l'absence d'étude systématique nous empêche de déterminer si E_c varie en c ou en c^2 , il apparaît néanmoins assez nettement que les différents types d'impuretés ont un comportement identique, que ce soit au voisinage de T_1 ou de T_2 , sur E_c . Tantale ou titane ne semblent pas plus effectif sur E_c contrairement à ce que l'on observe chez Ong et al. Nous pensons qu'en réalité impuretés isoélectroniques ou non-isoélectroniques ont le même effet. Ceci résulte de considérations sur la règle de somme de Friedel.

Quand une impureté est introduite dans une matrice, la fonction d'onde électronique se distord autour de cette impureté pour écranter sa charge. Le potentiel d'impuretés induit des oscillations de Friedel avec le même vecteur d'onde $2k_F$ que l'ODC, ce qui renforce le blocage de l'ODC aux sites d'impuretés (81). L'effet à longue distance du potentiel d'impureté est un déphasage et la règle de sommes de Friedel relie ce déphasage au nombre total des électrons de conduction soustrait ou ajouté par l'impureté (83). Ce déphasage contribue à la diffusion, et l'augmentation de la résistivité due aux impuretés est proportionnelle au carré du sinus du déphasage. Ainsi, les impuretés isoélectroniques n'augmentent pas la résistivité. Dans le cas du niobium, nous devons prendre en compte les électrons s et d. Une impureté de tantale aura un excès de charge nul en accord avec la règle de Friedel, ce qui indique que la somme des déphasages pour les électrons s et d est nulle. Mais chaque déphasage pour chaque type

2 - Etude des champs critiques aux basses températures ($T < 20$ K)

Aucune mesure du champ seuil n'avait encore été réalisée en dessous de 20 K, même avec des courants pulsés. En effet, compte tenu de la faible résistance des échantillons à ces températures et de la forte augmentation du champ critique, le courant critique nécessaire entraîne un chauffage important de l'échantillon qui masque la chute de dV/dI .

Dans le cas d'échantillons fortement dopés comme le Ti 1003, nous avons une valeur de résistance à 4,2 K de 80 Ohm (au lieu d'un ou deux Ohm) et il nous a paru possible d'essayer de déterminer si E_c avait tendance ou non à diverger quand la température diminuait.

Voulant étudier l'évolution des deux champs critiques à la fois par des mesures de bruit et de résistance différentielle, nous avons utilisé les méthodes de mesure par courant continu et non par courant pulsé.

L'évolution des champs critiques en fonction de la température est reportée sur la figure 5, pour 2 échantillons dopés avec 1000 ppm de titane Ti 1001 (RRR = 5,4) et Ti 1003 (RRR = 7,2). La dispersion des points aux basses températures résulte des problèmes de chauffage de l'échantillon. Compte tenu de ce chauffage, la mesure de E_c en dessous de 30 K est effectuée uniquement par une mesure du niveau de bruit. Nous pouvons avoir un ordre de grandeur de l'échauffement moyen de l'échantillon grâce à la connaissance de $\frac{dR}{dT}$ et de $R(T)$ en faible courant. Les points reportés sur la figure 5 sont ainsi corrigés du ΔT moyen du chauffage. Ces mesures non isothermes sont préliminaires. Pour étudier avec précision le champ critique dans cette zone de température, nous avons réalisé un montage permettant la mesure d'échantillons placés dans un liquide (hydrogène, néon), ce qui permet des échanges thermiques au moins d'un ordre de grandeur supérieur à ce que nous avons lorsque l'échantillon est refroidi par un gaz (un appareil du même type mais plus élémentaire a été utilisé pour effectuer des mesures dans l'argon et l'azote liquide, au voisinage de la 1ère transition (cf. chapitre 3)). Les mesures avec cet appareillage sont en cours.

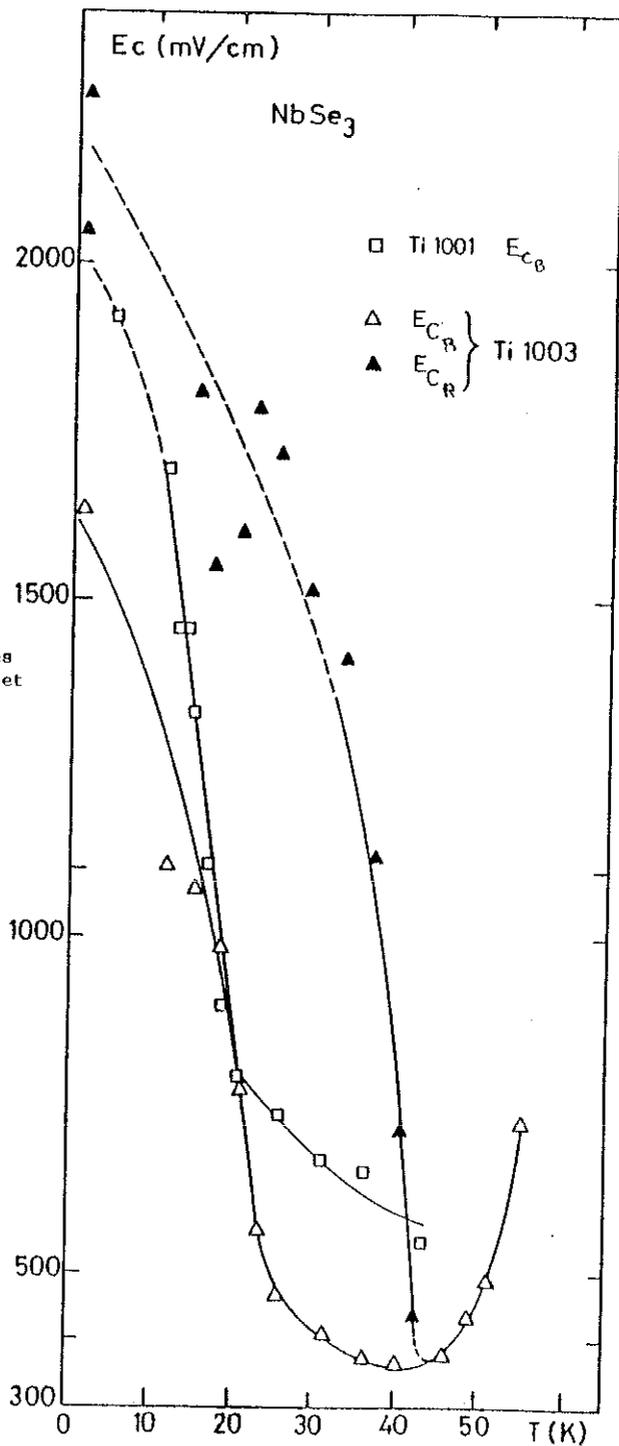


Figure 5 : Evolution des 2 champs critiques E_{cB} et E_{cR} pour l'échantillon Ti 1003 et de E_{cB} pour Ti 1001.

et également la chute relative de dV/dI . Nous estimons que la chute importante observée dans dV/dI à 1,8 K résulte de l'existence d'un autre mécanisme de diffusion présent en particulier dans les échantillons fortement dopés. Dû à ce mécanisme, la résistivité basse température croît de façon importante. Le dépiégeage de l'ODC revient à supprimer ce mécanisme et à rétablir la résistivité des électrons "normaux" comme c'est le cas pour les échantillons purs.

Notre étude sur le rôle des impuretés dans les échantillons de $NbSe_3$ nous entraîne aux conclusions suivantes :

- Pour des échantillons avec des rapports de résistivité de l'ordre de 40, les impuretés isoélectroniques ou non isoélectroniques semblent avoir sur le champ critique un rôle identique et devraient entraîner un piégeage de type "fort".

- L'existence de 2 champs seuils est particulièrement nette dans les composés dopés. Bien que la courbe $E_c = f(T)$ entre 4 K et 20 K soit assez controversielle, il est clair que les champs critiques ne divergent pas (tout au moins jusqu'à 1 K).

- Pour obtenir des échantillons avec des défauts, dont la densité soit à peu près connue, nous avons utilisé une technique d'irradiations aux électrons.

IV - EFFET DE L'IRRADIATION

EFFECT OF ELECTRON IRRADIATION ON THE NON LINEAR PROPERTIES OF NbSe₃

P. Monceau and J. Richard

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

and

R. Lagnier

Service des Basses Températures,
C.E.A., BP 85 X, 38041 Grenoble-Cedex, France.

ABSTRACT

We have measured the critical electric field above which the CDW, formed in NbSe₃ at 59 K, can slide freely in the crystal, as a function of defects created at helium temperature by irradiation with 3 MeV electrons. Contrary to doping with impurities or with proton irradiation the depinning electric field is only weakly dependent on the defect concentration.

PACS numbers : 72.15 Nj, 72.15 Eb, 61.80 - x.

Another method for creating defects is irradiation. The damage is made on the same crystal. It is easy to verify that the defects creation is proportional to the electronic flux. It may be difficult to calculate the exact defect concentration ; however the relative increase of defects between the flux is known very accurately. The effect of irradiation has been studied on organic one-dimensional compounds (ZUPPIROLI and al 1980)⁽⁷⁸⁾⁽⁸²⁾₍₁₀₎ and on two dimensional layered compounds (MUTKA 1980). FULLER (1980) has irradiated NbSe₃ at room temperature with 2.5 MeV protons. E_C for the lower transition increases linearly with the defect concentration. We have irradiated NbSe₃ with 3 MeV electrons at 4.2 K. The irradiation set up is described hereafter. Our main result is that, contrary to doped or protons irradiated samples, although a large number of defects are created, the critical electric field E_C is only slightly dependent on the defect concentration.

A - EXPERIMENTAL

The same cryostat is used for irradiation at 4.2 K and for in situ resistivity measurements between 4.2 K and 300 K. The irradiation set up is shown in Fig. 1. A liquid helium both A is maintained at a constant level with helium from a 500 liters storage tank and from the re-liquefaction of the cold helium gas evaporated in the cryostat. This small liquefier gives 2/3 of the refrigeration power needed during the irradiation. A second helium both S in which the samples are immersed during the irradiation evacuates the power towards the bath A through

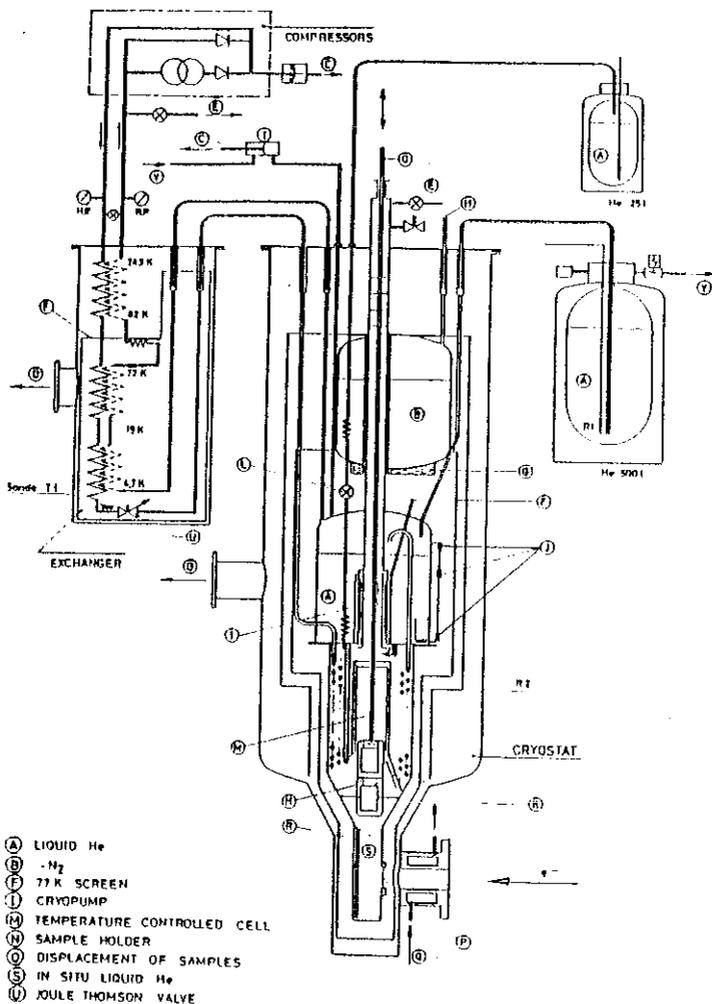


Fig. 1 : Schema of the irradiation set up. During irradiation the samples are immersed in the liquid helium bath S. The dissipated power is evacuated through the exchanger K towards the helium bath A. After irradiation the helium liquid in the bath S is removed and the samples are raised in the measurement cell M.

the exchanger K. The maximum power available is 10 Watts. After irradiation the helium liquid in the bath S is removed. The samples are raised into the measurement cell M the temperature of which can be regulated (linear increase with time or step by step). The cryopump I can maintain a residual gas pressure between 1 torr and 10^{-6} torr.

The 3 MeV electrons were accelerated by a Van der Graff generator at the Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble. The current measured behind the sample was typically 1.5 μ A. The NbSe₃ crystals used in this study were prepared in the usual way (MEERSCHAUT and ROUXEL 1975)⁽¹⁾. Two samples were held against the irradiation window whose area was 0.45 cm². The voltage contacts were made with silver paint near the edges of the window to avoid deterioration during irradiation. A low frequency a.c bridge was used to measure the four-terminal resistance of the specimens. Before irradiation the resistance ratios of the two samples were 26 for sample A and 35 for sample B. The increase of the resistance at 4.2 K of the two samples was measured during each irradiation, then the temperature was increased to 250 K. The temperature was measured with calibrated germanium and platinum thermometers. We studied the non-linear properties of the low CDW transition at the temperature where the resistance is a maximum. For this temperature we recorded the variation of $\frac{dV}{dI}$ when a constant dc current is applied to the sample and we measured the noise between the voltage leads with a PAR 124A lock-in amplifier used in a.c volt-meter mode.

B. - CREATION OF DEFECTS BY ELECTRON IRRADIATION

• 1. Low temperature resistance increase

Irradiations with six different doses were made (0.86, 2.14, 3.44, 3.60, 8.47, and 19.10^{17} el.cm⁻²). For each of these irradiations, the same procedure was followed : irradiation at 4.2 K, heating up to the temperature where the resistance is a maximum for the low temperature CDW, study of the non linear properties at this temperature, heating to 250 K, cooling to the new resistance maximum temperature and new study of the non linear properties and cooling down to 4.2 K. For the first and the last irradiations the increase of resistance ^{was} proportional to the

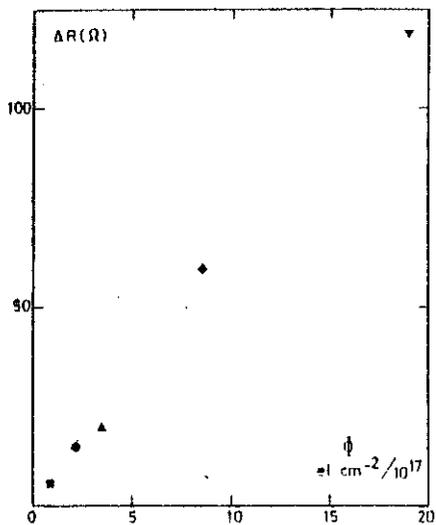


Fig. 2

Increase of the resistance at 4.2 K of the NbSe₂ crystal 3 as a function of the irradiation dose.

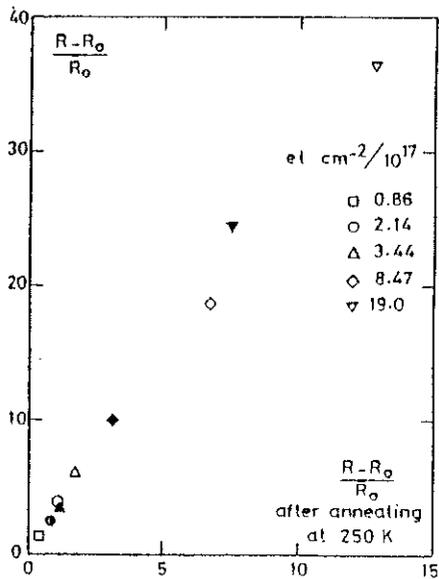


Fig. 3

Excess resistance at 4.2 K compared to the resistance R_0 at 4.2 K of the pure NbSe₂ sample 3 ($R_0 = 4.016 \Omega$) for each irradiation before and after annealing at 250 K. For each dose two thirds of the defects are approximately annihilated after annealing.

generator current and was linear with the dose ϕ and the slope of the increase was the same. We did not observe any saturation of the creation of defects which would indicate a migration of the defects with annihilation of the interstitial-vacancy pair or Frenkel defect. In Fig. 2 we show the increase of the resistance at 4.2 K for sample B as a function of the dose for each irradiation. ΔR is the difference between the resistance at 4.2 K after the i^{eme} irradiation and the resistance at 4.2 K after the $(i-1)^{\text{eme}}$ irradiation but after annealing at 250 K. (The resistance at 4.2 K of sample B before the first irradiation was 4.018 Ω). We conclude from these measurements that the creation of defects is proportional to the irradiation dose.

2. Annealing

After irradiation, the samples were warmed to 250 K and cooled to 4.2 K. In Fig. 3 we have plotted the excess resistance at 4.2 K compared to the resistance R_0 at 4.2 K of the pure NbSe₃ for each irradiation before and after annealing at 250 K. For instance it can be seen that for the heaviest irradiation $\frac{R-R_0}{R_0}$ is 36.4 before annealing and 12.8 after. But the important point that we want to point out is that the excess resistance after annealing is proportional to the excess resistance before. The decrease of the resistance at 4.2 K indicates that some Frenkel defects recombine at high temperature but this recombination is also proportional to the irradiation dose. For each dose approximately 30 % of the number of defects initially created remain after annealing.

3. Calculation of the number of displacement per atom

When a fast electron (energy higher than 1 MeV) strikes a crystal, only the elastic collisions with lattice atoms are dominant. The number of displacements per atom is

$$c = \sigma_d \times \phi$$

where σ_d is the cross-section for displacement and ϕ the dose. σ_d is an integral of the differential cross-section for energies between the displacement threshold energy E_d and the maximum energy T_m transferred

during a collision between an electron and an atom of NbSe_3 . E_d is the energy above which an atom is forced to move out from its site and form a Frenkel pair. In practice, E_d can be estimated by measuring the displacement cross-section as a function of the energy of incident electrons and by comparison with theoretical models. The threshold energy is always around several tens of eV. Experimentally the measured E_d is the threshold energy in the direction where the displacements are easiest; for anisotropic materials it is necessary to know the average value of E_d . For NbSe_3 we did not try to measure E_d . We chose E_d to be ~ 40 eV. The maximum energy transmitted during a collision is (for a review see CHADDERTON 1964) (75)

$$T_m = \frac{2E(E + 2mc^2)}{Mc^2}$$

E energy of incident electrons, c velocity of the light, M atomic mass of the atom. For electrons of 3 MeV and a Niobium atom, $T_m \sim 280$ eV.

The cross-section has been calculated by MOTT, Mc KINSLEY and FESHBACH on the assumption that when the transferred energy is higher than E_d the probability of creation of a Frenkel pair is one. With the estimations above, we find that $\sigma_d \sim 3000$ barns. So for the heaviest irradiation ($\Phi = 19.10^{17}$ elect/cm²) we obtain $\sim 6.10^{-3}$ displacement per atom. This estimation is very crude because of the difficulty of calculating the displacement cross-section in a polycrystal with different types of atoms which requires more sophisticated models (QUELARD and LESUEUR 1976) (80).

C° - TRANSPORT PROPERTIES

1. Temperature variation of resistivity

The variation of resistance as a function of temperature for different irradiation is shown in Fig. 3. The resistance variation for the smallest dose and after annealing at 250 K represents the "ideal" variation for a relatively pure sample. The variation is identical to the results published earlier for samples with the same order of resis-

tance ratio between room temperature and 4.2 K (CHAUSSY and al 1976) (76). We have plotted the resistance variation after irradiation with doses of 3.44, 8.47 and 19.0 10^{17} el./cm² on warming the sample up to 250 K and cooling down to 4.2 K. The drop at 35 K for the heaviest dose is due to the annealing of the defects at this temperature during the time taken to study the non-linear conductivity and noise as a function of the electric field.

Firstly it must be pointed out that the temperatures T_1 and T_2 where the CDW occur do not vary with the irradiation. The resistance variation is much more rounded near T_1 and T_2 because of the creation of defects ; but if the critical temperature is defined when the derivative $\frac{dR}{dT}$ is a maximum i.e the temperature of the inflexion point in the $R(T)$ variation, the measurements in Fig. 4 show clearly that T_1 and T_2 are not affected by irradiation. However the temperature where the resistivity peaks below T_1 or T_2 decreases linearly with the irradiation dose. For the lower CDW transition this maximum goes from 47 K for the pure sample to 32 K for the 19.010^{17} el./cm⁻² irradiated dose. This is also the case for the upper transition. For the highest dose the maximum in resistance is hardly visible and the resistance increases again at lower temperatures. We have obtained the same results with samples compacted from pure NbSe₃ powder and with NbSe₃ samples doped with titanium (NUNEZ-REGUEIRO 1979)⁽⁷⁹⁾. FULLER (1980) has observed this same effect with⁽¹⁰⁾ proton irradiation. We propose that the resistivity is the superposition of the true metallic resistance of NbSe₃ and a resistance with a semi-conducting type variations. The resistance at low temperature increases more and more when the sample of NbSe₃ is perturbed more and more (MONCEAU and al 1981)⁽⁷⁷⁾. For the compacted samples of pure NbSe₃ it was shown that this resistance decreases as $\frac{1}{T}$ between 4 K and 40 K (NUNEZ-REGUEIRO 1979)⁽⁷⁹⁾. The origin of this extra resistance may come from hopping through barriers between adjacent grains or domains. This supplementary resistance accounts for the shift of lower temperatures of the resistance peaks but rules out the possibility of calculating the concentration of defects by measurement of the resistance ratio between 300 K and 4.2 K except for initial doping because this requires that the low temperature resistivity is the sum of the intrinsic resistivity of NbSe₃ and of the

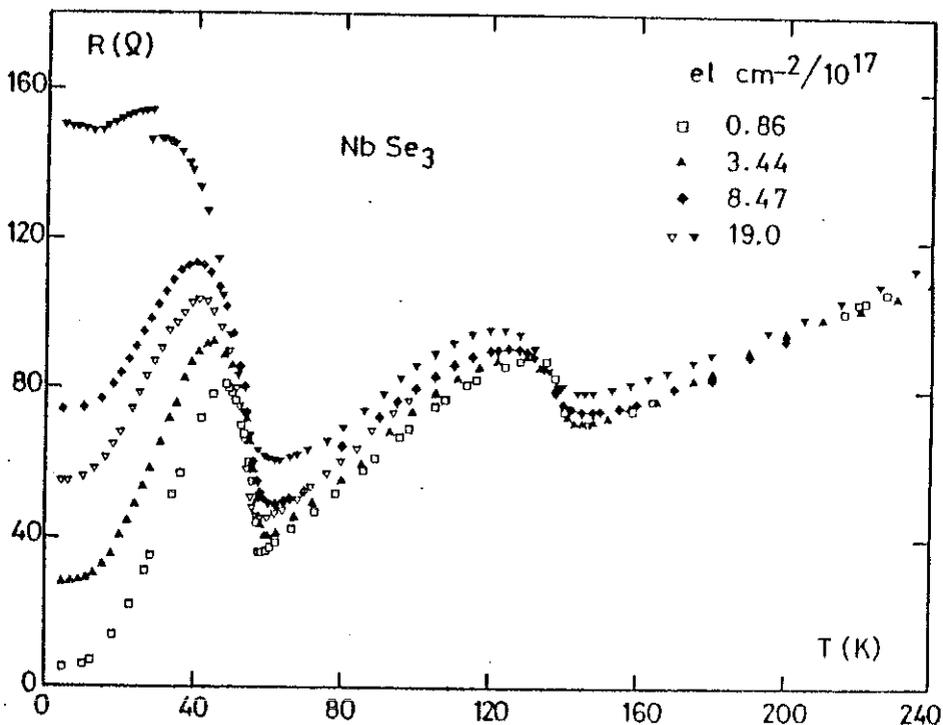


Fig. 4 : Resistance of sample B as a function of temperature for different irradiation doses. The black symbols are for increasing temperature and the white symbols for decreasing temperature. The curve with the dose of $0.86 \cdot 10^{17}$ el./cm² corresponds to the pure NbSe₃ sample. The drop in resistance at 32 K for the dose of $19 \cdot 10^{17}$ el./cm² is due to the annealing of the defects at this temperature during the time taken to study non-linear properties.

resistivity due to the defects (MATTHIESSEN's rule) which is obviously not the case.

2. Critical electric field-noise

After each irradiation we measured the differential resistivity $\frac{dV}{dI}$ at 33 Hz as a function of the dc current in the sample at the temperature where the resistance peaks below T_2 . As for the residual resistance at 4.2 K, the resistance of the peak increases linearly with the dose before and after annealing. In Fig. 5 we show $\frac{dV}{dI}$ versus I for different irradiation doses. At low current $\frac{dV}{dI}$ is equal to the resistance R of the sample. As shown by FLEMING and GRIMES (1979) above a critical electric field ($E_c = \frac{RI_c}{l}$ where l is the length of the sample) $\frac{dV}{dI}$ starts to decrease. For the sample annealed after the irradiation with $0.86 \cdot 10^{17}$ e.l./cm² where all the defects were annihilated, we found $E_c \approx 22$ mV/cm which is typically the value we have measured before on crystals of the same purity. In Fig. 4 it can be seen that $\frac{dV}{dI}$ is more rounded near the critical current for the sample irradiated than for the pure one. For the highest dose before annealing we found $E_c \sim 39$ mV/cm and after annealing 26 mV/cm but in § III we showed that two thirds of the defects were annihilated by annealing. Our measurements surprisingly show that the critical field is very weakly related to the defect concentration and that the critical behaviour seems to start at the same critical current (~ 250 μ A). The variation of E_c is due only to the variation of the resistance of the sample.

When $\frac{dV}{dI}$ decreases, noise is generated in the crystal (FLEMING and GRIMES 1979). This noise comprises large band noise on which are superposed coherent structures. We have associated this coherent noise with the motion of the CDW in the anharmonic pinning potential (MONCEAU and al 1980). We have measured the noise spectrum for different irradiations and we show typical variations for selected frequencies in Fig. 6. Even though there is no large effect due to the annealing on the variation of $\frac{dV}{dI}$, the large band noise for irradiated samples is much more important than for the pure sample.

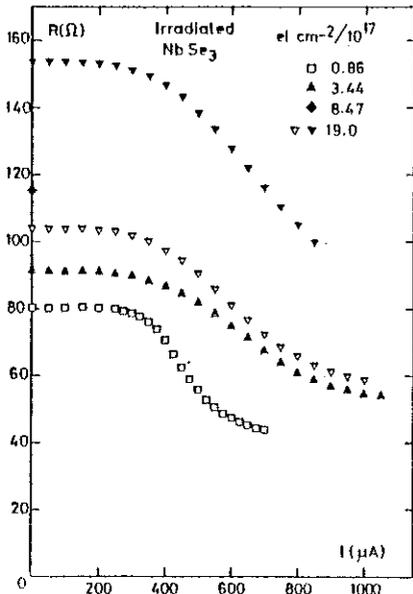


Fig. 5

Differential resistivity $\frac{\partial V}{\partial I}$ as a function of the dc current applied to sample B for different irradiation doses, measured at the temperatures when the resistivity anomaly due to the lower CDK shows a maximum. The black symbols correspond to the measurements before annealing and the white symbols after annealing at 250 K.

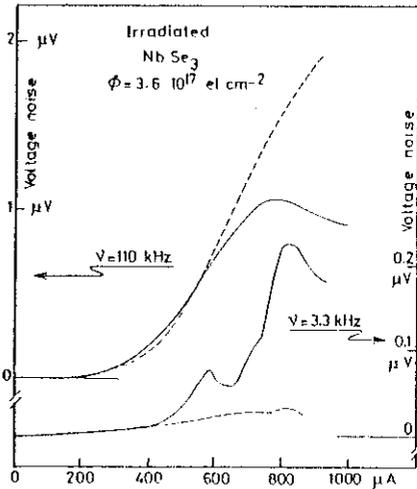


Fig. 5

Voltage noise between the voltage leads of sample B at two selected frequencies as a function of the dc current applied to the sample after the irradiation dose of $3.6 \cdot 10^{17}$ el/cm². The dotted lines are before annealing and the full lines after annealing at 250 K.

The annealing has the effect of increasing the low frequency noise at the expense of high frequency noise and also to reveal coherent structures at low frequencies near the critical electric field.

The difference between the irradiations with protons and electrons comes for the mass of the particles. Protons 2000 times heavier than electrons create extended defects which might be charged and which pin the CDW. The defects created by electrons are individual defects, Frenkel pairs, independent as we concluded from the non saturation of the defect creation at low temperatures. These defects are believed to be more similar to substitution defects. The critical electric field is just multiplied by a factor of two between the beginning of the irradiation and the heaviest dose used in this experiment. We conclude that the defects induced by electron irradiation do not strongly pin the CDW. However the surprising result we obtained is that the increase of the electric field comes from the increase of the resistance and that the depinning of the CDW starts at the same current in the sample for all the irradiation.

V - CONCLUSIONS

L'effet de la pression sur les champs critiques de l'ODC est différent de l'effet des impuretés ou des défauts, en ce sens que la pression supprime rapidement l'ODC contrairement aux impuretés qui, à faible dose, ne font pas varier la T_c . Pour des fortes doses, nous avons certes une diminution de la T_c , mais très vite un nouveau mécanisme de diffusion masque l'effet des transitions sur la résistivité.

Le champ critique dépend fort peu de la pression et si l'on suppose que la densité d'électrons condensés sous le gap est proportionnelle au gap, ceci peut s'expliquer par la théorie de Lee et Rice dans le cas d'un fort piégeage.

Les impuretés et les défauts ont un même effet : piéger l'ODC ; dans ce cas les résultats obtenus par différents groupes soit totalement différents. Il est clair que la dose d'impuretés nominale ne définit pas des échantillons de puretés identiques. Avec des échantillons dopés avec 1500 ppm de titane, nous trouvons des RRR de l'ordre de 8 et des champs critiques de l'ordre de 0,400 V/cm, alors que Ong et al (24) pour 100 ppm de titane obtiennent un RRR également de l'ordre de 8 mais un champ critique de 3,0 V/cm. Pour nous, les impuretés de tantale, zirconium ou titane paraissent avoir un effet identique sur le champ critique, contrairement aux mesures de Ong (24). Nous pensons que toutes ces impuretés peuvent être considérées comme non isoélectroniques et conduisent à un piégeage fort au sens de Lee et Rice (21).

Le désaccord entre nos mesures d'irradiations aux électrons et l'irradiation aux protons de Füller provient essentiellement du type de défauts créés. Les électrons créent des défauts individuels peu efficaces pour piéger l'onde, à la différence des protons qui doivent créer des défauts assez étendus et chargés, ce qui entraîne que l'irradiation aux électrons fait très peu varier le champ critique alors que par irradiation aux protons Füller obtient une variation de T_c proportionnelle à la concentration de défauts.

Des essais de détermination du champ critique pour un échantillon dopé avec 1000 ppm de Ti (RRR \approx 7), aux températures inférieures à 20 K semblent montrer qu'il n'y a pas de divergence de ce dernier jusqu'à 1,3 K. La très forte variation relative de dV/dI (\sim 55 %) mise en évidence à 1,8 K semble confirmer l'existence d'un autre mécanisme de diffusion à basse température pour les échantillons soit fortement dopés, soit fortement irradiés.

Toutes nos mesures sur des échantillons dopés ne sont que préliminaires. Une étude systématique permettrait de clarifier le problème, mais elle demande une détermination précise de la pureté des échantillons.

CHAPITRE V

C H A P I T R E V

BRUIT NON PERIODIQUE

I - INTRODUCTION

Faire une mesure de "bruit" pour en tirer une information physique traduit bien l'évolution de la physique en ce domaine. S'il y a un effet que les physiciens cherchent en général à éliminer c'est le "bruit". Dans le domaine des bruits classiquement mesurables par un appareillage électronique, on distingue principalement trois sources de bruit. Le bruit thermique, le bruit de grenaille et le bruit en 1/f.

Le bruit thermique (ou bruit Johnson) est un bruit thermodynamique provenant des chocs aléatoires des électrons avec le réseau. Ce bruit est donc observable en l'absence de courant électrique. Sa densité spectrale de puissance est indépendante de la fréquence. C'est un bruit "blanc". Nyquist a calculé la tension de bruit aux bornes d'une résistance R

$$\overline{v^2} = 4kTR\Delta\nu$$

T : température

$\Delta\nu$: intervalle de fréquence.

C'est le bruit minimum que l'on puisse observer dans des systèmes électroniques.

Bruit de grenaille (shot noise)

Il se manifeste par des fluctuations de courant dans les tubes à vide et les semiconducteurs. Il provient de l'arrivée aléatoire de charges électroniques discrètes à l'anode ou aux collecteurs. La valeur du courant de bruit dépend dans ce cas de l'amplitude du courant continu traversant le dispositif. Le spectre de bruit est également "blanc".

Bruit en $1/f$ (bruit de scintillation ou "flicker noise")

Comme son nom l'indique, ce type de bruit a un spectre de puissance en $1/f^n$ où n varie en général entre 0,7 et 1,4. Il existe dans tous les circuits électroniques et rend ainsi les mesures à basse fréquence particulièrement délicates. Sa densité spectrale d'énergie est en général proportionnelle au carré du courant. Mais le bruit en $1/f$ est observé dans de nombreux domaines de la physique (dispositifs semiconducteurs, résistances de carbone, métaux purs, liquides électrolytes, conducteurs ioniques, biopolymères, ...). La théorie unifiée de ce bruit n'est pas encore réalisée, mais de nombreuses explications sont données (65 - 66). Il apparaît ainsi que l'étude du bruit peut ne pas avoir comme seul but l'élimination d'un facteur expérimental gênant, mais au contraire permettre la mise en évidence d'un phénomène physique intéressant. Ainsi en est-il des travaux sur la turbulence (67-68) ou de l'étude du bruit dans les jonctions Josephson (64). L'étude du bruit périodique dans $NbSe_3$ a été entreprise dans les chapitres précédents ; Fleming et Grimes (22) ont les premiers montré l'élévation du niveau de bruit au champ seuil, mais aucune étude de la densité spectrale de puissance n'avait encore été réalisée. Nous avons ainsi entrepris, pour des fréquences variant entre 3 Hz et 100 kHz et pour différentes valeurs du courant, une étude de la densité spectrale de puissance pour un échantillon pur. Des mesures de l'amplitude du bruit large bande (0,1 Hz à 300 kHz) ont également été effectuées en fonction de la valeur du courant critique pour des échantillons purs et dopés. Nous avons également mis en évidence une variation de l'amplitude du bruit en fonction de la longueur de l'échantillon.

II - TECHNIQUE EXPERIMENTALE

1 - Rappels d'après (69)

Soit $x(t)$ une variable dépendant du temps t . Si $x(t)$ est filtrée à travers un filtre F et $x_p(t)$ la valeur à la sortie du filtre, la puissance

moyenne de $x_F(t)$ est :

$$W_x(v_0, \Delta v) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T |x_F(t)|^2 dt$$

Si Δv tend vers 0, $W_x(v_0, \Delta v)$ peut être considérée comme la différentielle d'une grandeur $P_x(v)$.

$$\lim_{\Delta v \rightarrow 0} W_x(v_0, \Delta v) = dP_x(v) \Big|_{v=v_0}$$

et

$$S_x(v) = \frac{dP_x(v, \Delta v)}{dv} \cdot dv$$

$S_x(v)$ est appelé la densité de puissance ou densité spectrale énergétique de $x(t)$.

Pour la définition de $S_x(v)$, Δv la largeur de bande du filtre F tend vers zéro; physiquement nous ne pouvons faire des mesures que lorsque Δv est différent de zéro. Nous mesurons en fait pour une fréquence donnée v_0 et sur un intervalle Δv

$$S_x(v_0, \Delta v) = \int_{v_0 - \frac{\Delta v}{2}}^{v_0 + \frac{\Delta v}{2}} S_x(v) dv$$

En répétant filtrage plus mesure de la puissance moyenne pour divers fréquences $v_1, v_2, \dots, v_n, \dots$ nous pouvons décrire point par point la densité spectrale $S_x(v)$. D'autres approches de la densité spectrale énergétique existent, soit par la transformée de Fourier, soit par les fonctions de corrélation.

2 - Méthode de mesure

La méthode utilisée a été choisie en partie en fonction du critère "d'efficacité temporelle". Pour cela nous avons utilisé une méthode analogique classique que nous pouvions monter rapidement, bien qu'il existe des méthodes numériques plus efficaces mais non disponibles au laboratoire.

La chaîne de mesure se compose d'un pré-amplificateur différentiel à faible bruit-0,2 Hz à 400 kHz (PAR 116) (la valeur théorique de la fréquence de coupure de ce pré-amplificateur est 100 kHz. Nos mesures font état d'une chute de 10 % à la sortie pour la fréquence de 400 kHz. C'est cette valeur que nous retenons comme fréquence de coupure). L'impédance d'entrée est, dans le cas différentiel, 200 még-Ohm et 10 pF. La sensibilité maximale pour la tension d'entrée correspond à 100 nV pleine échelle. Le signal après amplification est filtré par un amplificateur sélectif (PAR 124A) dont le facteur de surtension Q est choisi parmi les valeurs (1,2,5,10,20,50,100). Nous avons vérifié la constance de Q avec la fréquence. Puis le signal est traité quadratiquement et moyenné par un véritable voltmètre efficace dont la constante de temps du filtre de sortie peut varier de 1 à 60 s (construit par le service d'Electronique du laboratoire). Pour obtenir la densité spectrale, nous calculons pour chaque fréquence ν_i et pour $\Delta\nu_i$, donné par la valeur de Q ($\nu_i/\Delta\nu_i$), la moyenne du carré de la tension $\overline{v^2}$ et $S(\nu_i) = \overline{v^2}/\Delta\nu_i$.

Dans certains cas pour obtenir des valeurs approximatives nous avons utilisé l'amplificateur PAR 124A en mode voltmètre alternatif. Pour des signaux sinusoïdaux, il se comporte comme un véritable voltmètre efficace et la valeur obtenue est identique à celle déduite par la première méthode. Ce n'est plus le cas si les signaux sont quelconques mais nous avons constaté qu'en utilisant un Q élevé (50), le désaccord entre les 2 techniques n'était pas dramatique (v 10 à 20 %). L'intérêt de cette méthode est d'obtenir une valeur immédiate de la tension de bruit et l'on peut ainsi suivre l'évolution de la forme de la courbe de bruit en fonction du courant appliqué. Nous pouvons également, si nous nous plaçons en mode "large bande", déterminer un ordre de grandeur de la tension de bruit sur la gamme de fréquence 0,2 Hz à 400 kHz.

Précision des mesures

Une première erreur est inhérente à la méthode. En effet, le filtre est théoriquement parfait (fenêtre rectangulaire) et le temps de mesure pour chaque fréquence devrait être infini. Si $\Delta\nu$ est la largeur de

fréquence du filtre parfait, un temps non infini impose une dispersion des résultats et l'on peut définir la variance de l'erreur (69)

$$\delta = \frac{1}{\sqrt{\Delta vt}} \quad \text{avec } Q = \frac{v}{\Delta v}$$

$$\delta = \frac{1}{\sqrt{\frac{v}{Q} t}} \quad t : \text{durée totale du signal.}$$

Il apparaît clairement qu'il est préférable pour avoir des mesures précises à basse fréquence d'augmenter t et de limiter Q . Toutefois, si le spectre étudié n'est pas "blanc", il est préférable d'augmenter Q . Nous avons gardé un Q constant de 50 pour toutes les mesures, ce qui donne à 100 Hz un δ de 10^{-1} avec $t = 60$ s.

D'autres erreurs pourraient venir de la variation de Q avec la fréquence mais nous avons vérifié qu'à quelques pourcents près il n'en est rien ; enfin, la linéarité de la chaîne de mesure a été testée en déterminant le bruit thermique d'une résistance métallique de 100 k Ω à 300 K (cf. figure 2). La chute vers $3 \cdot 10^4$ Hz correspond à la coupure du pré-amplificateur qui a en non-différentiel une impédance d'entrée : $R = 100$ mégohm et $C = 20$ pF. Les valeurs reportées sont les valeurs réelles après déduction du bruit de la chaîne électronique. Nos filtres ne sont pas des fenêtres rectangulaires parfaites et les Q sont calculés pour une largeur de bande prise à 3 db ; pour calculer la largeur de bande de bruit équivalente, nous avons admis qu'elle est $\pi/2$ fois la largeur de bande déterminée par la valeur de Q . (70). Tous nos calculs sont faits en utilisant cette correction. Ainsi, l'accord entre les points expérimentaux sur le bruit thermique d'une résistance de 100 k Ω à 300 K et la valeur théorique indiquée par une ligne pointillés sur la figure , est tout à fait satisfaisant et nous a permis d'étudier la densité spectrale de bruit d'échantillons de NbSe₃. Dans le cas de la mesure de NbSe₃, nous mesurons la valeur de la tension de bruit $\sqrt{V_T^2}$ à un courant I_1 fixe, supérieur au courant critique I_{CB} , puis pour I_2 inférieur à I_{CB} nous effectuons une deuxième mesure de

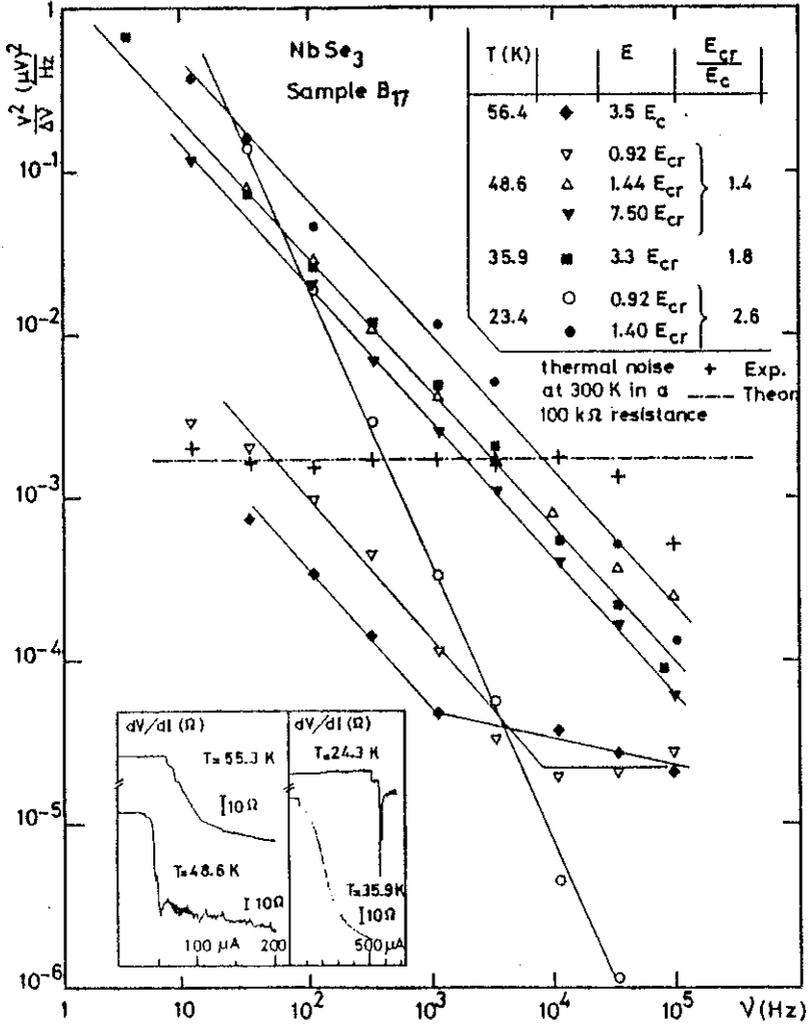


Figure 1 : Densité spectrale de bruit pour l'échantillon B₁₇ à différentes températures et différents courants. Les signes (+) représentent le bruit thermique à 300 K d'une résistance de 100 MΩ.

la tension de bruit $\sqrt{V_e^2}$. Nous admettons pour déterminer la tension de bruit propre uniquement à l'échantillon, l'additivité des puissances de bruit. Ainsi

$$\overline{V_T^2} = \overline{V_e^2} + \overline{V_N^2}$$

où $\overline{V_N^2}$ est la puissance de bruit propre à NbSe_3 après le champ seuil et $\overline{V_e^2}$ est la puissance de bruit avant le champ seuil incluant le bruit de la chaîne de mesure, les différents bruits, de contact, thermique, ... propre à l'échantillon et aux fils de mesure traversés par le courant I_1 . Nous avons constaté que $\overline{V_e^2}$ avec ou sans courant était identique, la source de bruit principale étant en fait la chaîne électronique.

III - DENSITE SPECTRALE

Nous avons mesuré pour plusieurs températures et pour différentes valeurs de courant la densité spectrale de l'échantillon B_{17} déjà étudié. Les résultats sont reportés sur la figure 1. En encart, nous avons indiqué l'allure des chutes de dV/dI pour quelques températures. Comme il a été précisé antérieurement, il existe aux basses températures deux champs seuils, l'un E_{cB} de "bruit", l'autre E_{cR} "résistif". Les résultats dépendent et de la valeur de la température et de la valeur de K par rapport à E_{cR} . Nous résumons ainsi ces résultats :

L'amplitude du bruit augmente quand la température diminue.

En champ élevé par rapport à E_{cR} (notion variant avec la température), nous avons quelle que soit la température une densité spectrale en $1/f^n$ avec $n \approx 0,8$. Mais, lorsqu'on se rapproche de la température de transition ($T_2 = 59 \text{ K}$), il apparaît une coupure dans le spectre en $1/f^n$ vers 1 kHz au-delà de laquelle on se rapproche d'un spectre de bruit "blanc".

Pour des champs inférieurs à E_{cR} , nous avons des comportements différents suivant le domaine de température :

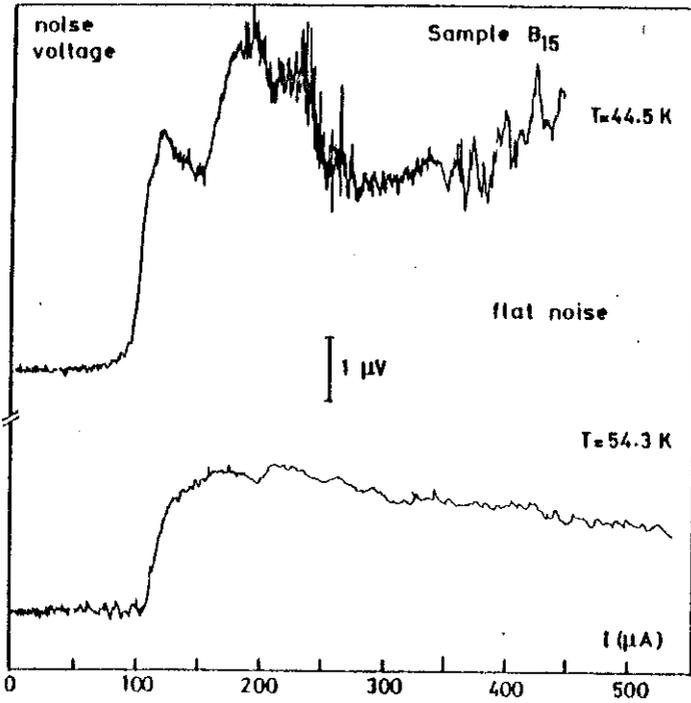


Figure 3 : Bruit large bande pour l'échantillon B15 à deux températures.

rente. Le pic de bruit au niveau du champ critique est étroitement associé au caractère abrupt de la chute de la résistance différentielle dV/dI à ce même courant.

Pour définir une amplitude de bruit "large bande" qui soit représentative du système mesuré, nous prenons en général la valeur de la tension de bruit au voisinage de $5 I_c$ lorsque le niveau de bruit est stable. Nous avons étudié la variation de cette tension avec :

- la longueur de l'échantillon
- la valeur du courant critique.

1 - Variation de l'amplitude du bruit large bande avec la longueur de l'échantillon.

Pour étudier ce problème nous avons fait évaporer au LETI de nombreux et étroits contacts d'or (200 μm) distants de 200 μm sur une plaque de quartz et l'échantillon était alors pressé entre cette plaque de quartz et une deuxième. Le serrage introduit évidemment une pression sur l'échantillon. Celle-ci peut ne pas être négligeable mais la mesure en fonction de la longueur ne dépend, elle, que d'un paramètre : la distance entre différents contacts. Un commutateur adapté nous a ainsi permis de faire varier la longueur d'un facteur 5, sans rien changer à l'échantillon (température, contrainte). La longueur étant proportionnelle à la résistance, nous avons étudié pour différentes valeurs de R la tension de bruit résultante calculée dans la zone où le niveau de bruit est constant en fonction du courant appliqué. La figure 4 fait état de la dépendance linéaire de $\overline{V^2}$ avec R.

Les valeurs reportées sur la figure 4 sont comme précédemment déduites après élimination des bruits tant de la chaîne électronique que de ceux de l'échantillon, existant pour un courant inférieur au courant critique. Un bruit thermique classique a également une variation linéaire de $\overline{V^2}$ avec R. Mais, d'une part ce bruit thermique a déjà été soustrait, d'autre part il est d'un ordre de grandeur inférieur aux bruits reportés ici (pour $R = 28 \Omega$ le bruit thermique est à 46 K de 0,17 μV pour un ΔV

de 400 kHz, le bruit enregistré au-dessus du courant critique pour le même ΔV est de 3 μV).

Dans l'hypothèse d'un échantillon composé d'un grand nombre de domaines, chacun peut être considéré comme un "générateur de bruit". Nous avons ainsi un ensemble de "générateurs de bruit" que nous supposons comme statistiquement indépendants. Dans ce cas, les puissances de bruit s'ajoutent et ainsi, pour un échantillon donné, $\overline{V^2}$ sera proportionnel à L la longueur de l'échantillon, donc à R. Par contre, si nous avons le cas d'un monodomaine pour l'échantillon avec cohérence de la phase d'une extrémité à l'autre, il y aurait alors classiquement $\overline{V} \propto L$. La distance minimale sur laquelle nous avons mesuré le bruit est de 200 μm . Nous pensons que, sur cette distance, il y a encore indépendance statistique des domaines.

2 - Variation de l'amplitude du bruit en fonction de la pureté de l'échantillon

Dans ce cas nous mesurons également l'amplitude du bruit large-bande dans la zone où son niveau est stable (au voisinage de 5 I_C). Nous avons constaté que, plus l'échantillon était dopé, plus l'amplitude du bruit était importante. Un échantillon dopé a un champ critique qui augmente avec la concentration d'impuretés, mais, pour l'étude du bruit, comme nous considérons que c'est un bruit de courant, nous avons préféré comparer le courant de bruit $I_B = \sqrt{\overline{V^2}}/R$, où R est la résistance ohmique, avec le courant critique I_C , ceci pour des échantillons différents à la température où E_C est minimum. Les résultats sont reportés sur la figure 5. Ceux-ci prennent en compte des échantillons purs et dopés. La dispersion est importante, mais pour des courants pas trop faibles il semble y avoir une certaine proportionnalité entre $\text{Log } I_B$ et $\text{Log } I_C$.

V - DISCUSSIONS

L'évolution de la densité spectrale en fonction et de la température et du courant est particulièrement complexe et nous n'avons pas

d'explications bien précises en ce domaine. Nous donnerons simplement quelques axes de discussions.

Dans le cadre du modèle phénoménologique proposé par Renard, nous ne pouvons trouver de densité spectrale en $1/f$ mais simplement un bruit "blanc".

Dans le chapitre deux nous considérons les échantillons comme formés d'un ensemble de domaines pour des grandes valeurs du champ électrique E , l'ODC dans presque tous ces domaines est dépiégée. A chaque domaine "i" donné nous associons une fréquence

$$\omega_i = \frac{\Omega_o}{E_m} \sqrt{E^2 - E_{c_i}^2}$$

où E_{c_i} est le champ seuil du domaine "i", Ω_o une fréquence caractéristique et E_m la valeur moyenne de la distribution des champs seuils envisagés. Compte tenu de l'indépendance des domaines, chacun ayant son propre champ critique, nous attendons un bruit large bande. Néanmoins, la valeur de Ω_o est expérimentalement de l'ordre de 1 MHz et E étant supérieur à E_m il paraît donc impossible d'observer du bruit inférieur à Ω_o . Pour ce faire il faut considérer le couplage entre un domaine et le champ rayonné par un de ses voisins.

Nous avons donc à traiter le cas d'un domaine "i" soumis à une perturbation extérieure provenant du domaine "j". L'équation 25 du 3ème chapitre permet de résoudre de problème.

$$\tau \dot{\phi}_i = e_i + \sin \phi_i + a \cos \omega_j t \quad (a)$$

le dernier terme représentant la perturbation ($e_i = E/E_{c_i}$).

Dans le cas où la perturbation est faible l'équation (a) peut être linéarisée et conduit à la solution (cf. eq. 29 chap. 3)

$$\phi_i = \phi_{i_0} + \frac{1}{\tau} \left(e_i + \sin \phi_{i_0} \int_0^t \frac{a \cos \omega_j t}{e_i + \sin \phi_{i_0}} dt \right) \quad (b)$$

où ϕ_{1_0} est la solution non perturbée de (a) (c'est-à-dire $a = 0$). D'autre part, il a été montré (cf. équ. 15 chap. 2) que

$$\frac{I}{e_1 + s \ln \phi_{1_0}} = \frac{1}{e_1 - 1} \left[e_1 + s \sin(\omega_1 t + \psi) \right]$$

Le bruit étant un bruit de courant, il faut calculer les composantes de $\dot{\phi}_1$. Le terme résultant basse fréquence a une fréquence $(\omega_1 - \omega_j)$ et une amplitude proportionnelle à ω_1 / ω_j . La sommation sur toutes les paires $\omega_1 - \omega_j$ donnera alors un bruit "blanc" sur tout le spectre de fréquence. Or, il est clair que, pour un domaine donné "i", la probabilité de trouver un domaine voisin "j" avec un champ critique E_{c_j} proche de E_{c_i} est certainement non nulle. Dans ce cas la perturbation n'est pas faible et l'hypothèse de linéarisation conduisant à l'équation (b) n'est plus valable. Le calcul conduisant à un bruit blanc ne tient donc plus. Nous nous trouvons alors avec une équation tout à fait analogue à celle de Huberman et al (64). Ces auteurs traitent le cas d'un oscillateur Josephson soumis à un champ radio-fréquence. Ils expliquent l'existence d'un spectre de bruit large bande associée à une turbulence dans l'espace des phases.

Un autre axe d'explication est émis par Papoular, suivant en cela les travaux de Büttliker et Landauer (71).

Il considère que, pour adapter son incommensurabilité, le système crée des "kinks" et "antikinks" qui représentent ainsi les discommensurations de l'ODC. Deux régimes principaux sont considérés.

En faible champ électrique les "kinks" ne se déplacent que par un mouvement diffusif, provenant d'un gradient de concentration local et fluctuatif. Dans ce cas, les calculs de Büttliker et al (71) permettent de déterminer un bruit en $1/f^2$, ce qui correspondrait dans notre cas au régime où le champ électrique est compris entre E_{c_B} et E_{c_R} .

En champ moyen ou fort le mouvement des kinks est possible de façon non diffusive.

En champ fort, on peut supposer que la vitesse des kinks sera élevée et qu'ils s'annihileront dans les parois de domaine avant d'avoir pu rencontrer un anti-kink, une densité spectrale en $1/f$ peut alors être attendue si la répartition des temps de relaxation pour une telle recombinaison est large.

En champ moyen, c'est alors un processus de génération et recombinaison de kinks et antikinks qui peut prévaloir et conduire si ces processus sont totalement aléatoires à un bruit "blanc".

L'étude spectrale du bruit dans $NbSe_3$ ne fait que commencer. Les résultats expérimentaux ne sont encore qu'indicatifs. Ils montrent néanmoins de façon très nette l'existence d'une densité spectrale en $1/f$. Son évolution en fonction de la température et du courant nous paraît liée à l'évolution des courbes de dV/dI . Si certains axes d'interprétation ont été donnés, l'explication théorique précise de la forme de la densité spectrale reste encore un problème ouvert comme d'ailleurs beaucoup de problèmes liés au bruit en $1/f$.

REFERENCES

1. A. Meerschaut and J. Rouxel, *J. Less Common Metals* 39, 197 (1975).
2. P. Haen, P. Monceau, B. Tissier, G. Waysand, A. Meerschaut, P. Molinié, and J. Rouxel, in Proceedings of the Fourteenth International Conference on Low Temperature Physics, Otaniemi, Finland, 1975, edited by M. Krusius and M. Vuorio (North Holland, Amsterdam), Vol. 5, p. 445.
3. K. Tsutsumi, T. Tagakaki, M. Yamamoto, Y. Shiozaki, M. Ido, T. Sambongi, K. Yamaya and Y. Abe, *Phys. Rev. Lett.* 39, 1675 (1977).
4. J.L. Hodeau, M. Marezio, C. Roucau, R. Ayrolles, A. Meerschaut, J. Rouxel and P. Monceau, *J. Phys. C* 11, 4117 (1978).
5. C. Roucau, R. Ayrolles, P. Monceau, L. Guemas, A. Meerschaut and J. Rouxel, *Phys. Stat. Sol. A.* 62, 483 (1980).
6. R.M. Fleming, D.E. Moncton, and D.B. McWhan, *Phys. Rev.* B18, 5560 (1978).
7. P. Monceau, J. Peyrard, J. Richard and P. Molinié, *Phys. Rev. Lett.* 39, 160 (1977).
8. A. Briggs, P. Monceau, M. Nunez-Regueiro, J. Peyrard, M. Ribault and J. Richard, *J. Phys. C* 13, 2117 (1980).
9. A. Briggs, P. Monceau, M. Nunez-Regueiro, M. Ribault and J. Richard, to be published.
10. W.W. Fuller, thesis, University of California at Los Angeles, unpublished, and W.W. Fuller, G. Grüner, P.M. Chaikin, and N.P. Ong, in Proceedings on International Conference on Low Dimensional Metals, Helsingor, Denmark.
11. K. Nishida, T. Sambongi and M. Ido, *J. Phys. Soc. Japan* 48, 331 (1980).
12. W.W. Fuller, P.M. Chaikin and N.P. Ong, *Solid State Commun.* 30, 689 (1979).
13. P. Monceau, *Solid State Commun.* 24, 331 (1977), and P. Monceau and A. Briggs, *J. Phys. C* 11, L465 (1978).
14. R. Fleming, J.A. Polo and R.V. Coleman, *Phys. Rev.* B17, 1634 (1978).
15. P. Monceau, N.P. Ong, A.M. Portis, A. Meerschaut and J. Rouxel, *Phys. Rev. Lett.* 37, 602 (1976).
16. N.P. Ong and P. Monceau, *Phys. Rev.* B16, 3443 (1977).
17. G. Grüner, L.C. Tippie, J. Sanny, W.G. Clark, and N.P. Ong, *Phys. Rev. Lett.* 45, 935 (1980).

18. J. Bardeen in Highly Conducting One Dimensional Solids edited by J.T. Devresse (Plenum, New York) p. 373 (1979).
19. H. Fröhlich, Proc. Royal Soc. A 223, 296 (1954).
20. P.A. Lee, T.M. Rice and P.W. Anderson, Solid State Commun. 14, 703 (1974).
21. P.A. Lee and T.M. Rice, Phys. Rev. B19, 3970 (1979).
22. R. Fleming and C.C. Grimes, Phys. Rev. Lett. 42, 1423 (1979).
23. P. Monceau and J. Richard, to be published.
24. N.P. Ong, J.W. Brill, J.C. Exkert, J.W. Savage, S.K. Khanna and R.B. Somoano, Phys. Rev. Lett. 42, 811 (1979) also Phys. Rev. B23, 1517 (1981).
25. K. Maki, Phys. Rev. Lett. 39, 46 (1977).
26. J.B. Sokoloff, Phys. Rev. B23, 1992 (1981).
27. J. Bardeen, Phys. Rev. Lett. 42, 1498 (1979).
28. J. Bardeen, Phys. Rev. Lett. 45, 1978 (1980).
29. R. Fleming, Phys. Rev. B22, 5606 (1980).
30. M. Weger, G. Grüner and W.G. Clark, Solid State Commun. 35, 243 (1980).
31. N.P. Ong and C.M. Gould, Solid State Commun. 37, 25 (1981).
32. P. Monceau, J. Richard and J. Renard, Phys. Rev. Lett. 45, 43 (1980).
33. K.K. Fung and J.W. Steeds, Phys. Rev. Lett. 45, 1696 (1980).
34. D.W. Bullett, J. Phys. C 12, 277 (1979) ;
Solid State Commun. 26, 563 (1978).
35. R. Hoffmann, S. Shaik, J.C. Scott, M.-H. Whangbo and M.J. Foshee,
J. of Solid State Chemistry 34, 263 (1980).
36. J.A. Wilson, Phys. Rev. B19, 6546 (1979).
37. S. Nakamura and R. Aoki, Solid State Commun. 27, 151 (1978).
38. H. Kahlert, Private communication.
39. G.X. Tessema and N.P. Ong, to be published.
40. W.L. McMillan, Phys. Rev. B 12, 1197 (1975).
41. P. Haen, J.M. Mignot, P. Monceau and M. Nunez-Regueiro, J. Physique C6 39, 703 (1978).
42. M.J. Rice, S. Strassler and W.R. Scheider, Lecture Notes in Physics : One dimensional conductors, Springer-Verlag, Berlin, 34, p. 282 (1975).
43. W. Wonneberger, Lecture Notes in Physics : Quasi one dimensional conductors, Springer-Verlag, Berlin, 95, p. 311 (1979).
44. M. Papoular, Phys. Lett. 76A, 430 (1980).
45. G. Grüner, A. Zawadowski and P.M. Chalkin, Phys. Rev. Lett. 46, 511 (1981).

- 46 - H. FUKUYAMA et F.A. LEE, Phys. Rev. B 17, 335 (1978).
- 47 - M.J. RICE et A.R. BISHOP, J.A. KRUMHANSI et S.E. TRULLINGER, Phys. Rev. Letters 36, 432 (1976).
- 48 - K. MAKI, Phys. Rev. B 18, 1641 (1978).
- 49 - M.B. FOGEL, S.E. TRULLINGER, A.R. BISHOP et J.A. KRUMHANSI, Phys. Rev. B 15, 1578 (1977).
- 50 - A.I. LARKIN et P.A. LEE, Phys. Rev. B 17, 1596 (1978).
- 51 - P.N. SEN, C.M. VARMA, Solid State Commun. 15, 1905 (1974).
- 52 - L.J. SHAM et B.R. PATTON, Phys. Rev. B 13, 3151 (1976).
- 53 - H.G. SCHUSTER, Solid State Commun. 14, 127 (1974).
- 54 - P. HAEN, G. WAYSAND, G. BOCH, A. WAIN TAL, P. MONCEAU, N.P. ONG, A.M. PORTIS, Journal de Physique 10, C4-179 (1976).
- 55 - S. TOMIC, K. BILJAKOVIC, D. DJUREK, J.R. COOPER, P. MONCEAU et A. MEERSCHAUT (à paraître):
- 56 - L.P. GORKOV et E.N. DOLGOV, Journal of Low Temp. Phys. 42, 101 (1981).
- 57 - P. MONCEAU, J. RICHARD et R. LAGNIER, Journal of Physics C (à paraître).
- 58 - J. BARDEEN, L.N. COOPER and J.R. SCHRIEFFER, Phys. Rev. 108, 1175 (1957).
- 59 - P. BRÜESCH, S. STRÄSSLER and H.R. ZELLER, Phys. Rev. B 12, 219 (1975).
- 60 - A.J. HEGER, in Highly Conducting One-Dimensional Solids, edited by J.T. Devreese (Plenum, New York) p. 69 (1979).
- 61 - A. ANDRIEUX, H.J. SCHULTZ, D. JEROME and K. BECHGAARD, Phys. Rev. Lett. 43, 227 (1979).
- 62 - P. MONCEAU, J. RICHARD and M. RENARD, chap. 2.
- 63 - J.C. LASJAUNTAS and P. MONCEAU, to be published.
- 64 - B.A. HUBERMAN and J.P. CRUTCHFIELD, Phys. Rev. Lett. 43, 1743 (1979), and B.A. HUBERMAN, J.P. CRUTCHFIELD and N.H. PACKARD, Appl. Phys. Letters 37, 750 (1980).
- 65 - B. PELLEGRIINI, Phys. Rev. B 22, 4684 (1980).
- 66 - K.L. NGAI, Phys. Rev. B 22, 2066 (1980).
- 67 - J. MAURER, A. LIBCHABER, Journal de Physique Lettres 40, L 419 (1979).
- 68 - G. AHLERS et R.P. BEHRINGER, Phys. Rev. Lett. 40, 712 (1978).
- 69 - J. MAX, Méthodes et techniques de traitement du signal et applications aux mesures physiques, Masson (1972).

- 70 - Operating and service manual of lock-in amplifier 124A by Princeton Applied Research.
- 71 - M. BÜTLIKER et R. LANDAUER, J. Phys. C, Solid State Phys. 13, L 325 (1980).
- 72 - J.C. GILL, J. Phys. F : Metal Phys. 10, L 81 (1980).
- 73 - R.H. DEE, P.M. CHAIKIN et N.P. ONG, Phys. Rev. Letters 42, 1234 (1979).
- 74 - McMILLAN W.L., Phys. Rev. B 14, 1496 (1976).
- 75 - CHADDERTON L.T. 1964 in Radiation Damage in Crystals, Methuen's Monographs on Physical Subjects, London.
- 76 - J. CHAUSSY, P. HARN, J.C. LASJAUNIAS, P. MONCEAU, G. WAYSAND, A. WAINTAL, A. MEERSCHAUT, P. MOLINIE and J. ROUXEL, 1976 Solid State Commun. 20, 759.
- 77 - P. MONCEAU, M. NUNEZ-REGUEIRO, M. RENARD and J. RICHARD, to be published (1981).
- 78 - H. MUTKA, Thesis University of Paris-Sud 1980, unpublished.
- 79 - M. NUNEZ-REGUEIRO, Thesis University of Grenoble 1979, unpublished.
- 80 - G. QUELARD and D. LESUEUR, Phys. Status Solidi a 36, 729 (1976).
- 81 - T. TZUZUKI and K. SASAKI, Solid State Commun. 33, 1063 (1980) and preprint.
- 82 - L. ZUPPIROLI, S. BOUFFARD, K. BECHGAARD, C. HILTE, and C.M. MAYER, Phys. Rev. B 22, 6035 (1980).
- 83 - J. FRIEDEL, J. Phys. Radium 23, 692 (1962).

C O N C L U S I O N

Nous avons étudié au cours de ce mémoire les propriétés supraconductrices et les propriétés de conductivité non linéaires de NbSe_3 .

Nous avons, sous pression, mis en évidence une supraconductivité massive de ce matériau. L'étude des champs critiques montre bien l'existence d'une anisotropie dans le plan des chaînes et dans le plan perpendiculaire aux chaînes. Ainsi sous pression NbSe_3 est un corps tridimensionnel fortement anisotrope. Le désaccord entre les valeurs des températures critiques obtenues par mesures d'aimantation ($T \approx 2,5 \text{ K}$) ou par mesures résistives ($T \approx 3,5 \text{ K}$) reste un problème encore mal élucidé. De même, dans l'évolution de la T_c sous pression, il est difficile expérimentalement d'impliquer davantage l'influence de la densité d'état électronique $N(E_F)$ que celle du spectre de phonons.

La supraconductivité observée sous pression normale dans les composés de NbSe_3 pur est assez originale. Il existe dans ce cas un très faible diamagnétisme (~ 2 à 3% de $-1/4\pi$) et des chutes résistives partielles et très élargies. Nous avons émis l'hypothèse que la supraconductivité apparaissait dans ce cas dans les parois des domaines où existe l'ODC. Dans ces parois, le paramètre d'ordre de l'ODC est supposé s'annuler ; les deux ordres supraconductivité et ODC s'excluant mutuellement, il n'est pas impossible de supposer l'existence de supraconductivité dans ces parois "normales". La très faible dimension de ces parois nous a également amené à expliquer les très larges transitions résistives en terme de fluctuations bidimensionnelles.

L'étude de la dynamique des ODC dans NbSe_3 représente le travail le plus important décrit dans ce mémoire.

À la suite de Fleming et Grimes, nous avons nettement établi l'existence d'un champ seuil au-delà duquel les 2 ODC sont dépliées.

Comme le fait remarquer Sokoloff, cela provient du type d'équations de départ. D'autres modèles plus complexes où la phase $\phi(r,t)$ varie continuellement dans l'échantillon, ou bien l'existence de dislocations de phase peuvent peut-être mieux rendre compte de l'expérience. La forme de chute très brutale dans dV/dI nous a amené également à supposer l'existence de résistance négative dans l'échantillon, comme il peut apparaître si nous avons une caractéristique du courant I en fonction de la tension U en S ou en N pouvant résulter soit de filaments où circule un fort courant, soit de zones de fortes tensions. Aucune évidence expérimentale n'a pu être faite de telles caractéristiques.

Ainsi, actuellement, aucune théorie n'arrive à prendre en compte toutes les données expérimentales résultant des propriétés non linéaires de $NbSe_3$. Néanmoins, $NbSe_3$ est un composé tout à fait unique dont les propriétés font appel à des domaines très variés de la physique du solide. Il semble être le composé de référence pour la recherche des propriétés non linéaires des matériaux possédant des transitions structurales, recherche actuellement en plein essor, tant pour les autres membres de la famille des trichalcogénures que pour les composés organiques unidimensionnels ou polymères.