



**HAL**  
open science

# Étude par microscopie/spectroscopie tunnel de la transition isolant/métal induite par pulses électriques dans GaTa<sub>4</sub>Se<sub>8</sub>

Vincent Dubost

► **To cite this version:**

Vincent Dubost. Étude par microscopie/spectroscopie tunnel de la transition isolant/métal induite par pulses électriques dans GaTa<sub>4</sub>Se<sub>8</sub>. Matière Condensée [cond-mat]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2010. Français. NNT : . tel-00496843

**HAL Id: tel-00496843**

**<https://theses.hal.science/tel-00496843>**

Submitted on 1 Jul 2010

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie-Paris VI.

Spécialité : PHYSIQUE ET CHIMIE DES MATERIAUX

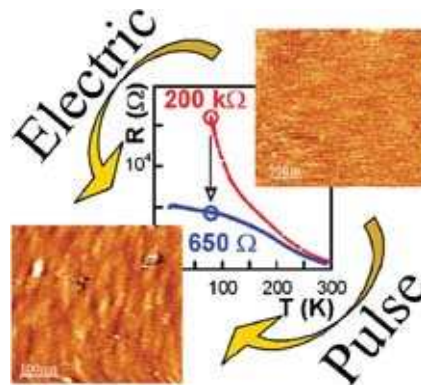
Présentée par :

*Vincent Dubost*

pour l'obtention du grade de

*Docteur de l'Université Pierre et Marie Curie*

**ETUDE PAR MICROSCOPIE/SPECTROSCOPIE TUNNEL  
DE LA TRANSITION ISOLANT-METAL INDUITE PAR PULSES  
ELECTRIQUES DANS  $\text{GaTa}_4\text{Se}_8$ .**



Soutenue publiquement le 10 novembre 2010 devant le jury :

DIMITRI RODITCHEV, INSP : Co-directeur de thèse.  
WILLIAM SACKS, IMPMC : Co-directeur de thèse.  
CLAUDE CHAPELIER, CEA Grenoble : Rapporteur.  
CHARLES SIMON, CRISMAT : Rapporteur.  
LAURENT CARIO, IMN : Examinateur.  
ABHAY SHUKLA, IMPMC : Examinateur.  
ANTOINE GEORGES, Collège de France et Ecole Polytechnique : Président



Je ne doute pas que l'aménagement intime de cet espace doublement hanté n'ait reçu ou ne doive recevoir de la science l'explication convenable. Mais je suis sur que pour rendre compte du mystère, il a fallu ou il faudra qu'elle en appelle aux lois les plus fines, celles qui président à la répartition des particules ténues que l'observation la mieux armée n'atteint pas et qu'il faut des équations pour exprimer.

Roger Caillois, *Pierres*, 1968.



# Remerciements

Les lecteurs de thèses se divisent généralement en deux catégories. Les (futurs) thésards qui débent dans la recherche en général et sur la problématique en particulier. La seconde est constituée par les chercheurs déjà confirmés qui souhaitent entrer dans le domaine. J'ai l'occasion ici d'expliquer la genèse d'un tel travail. Les premiers y trouveront des pistes qu'ils pourront transposer dans leur propre expérience, tandis que les seconds y piocheront peut être quelques délicieuses réminiscences. Je ferais donc fi de l'ordre protocolaire pour suivre l'ordre chronologique, et des différents acteurs, par ordre d'apparition.

Il était une fois...

Ma première pensée ira à Yves Moëlo, de l'Institut des Matériaux Jean Rouxel à Nantes, à qui je dédie ce travail. Minéralogiste, un des derniers Mohicans, il m'a accueilli à l'Institut des Matériaux voici bientôt 7 ans. Je lui dois ce formidable passage d'avoir pu commuter une passion pour la collection (ou parfois l'accumulation) de petits cailloux (souvent métalliques) en la construction intellectuelle dans la chimie et la physique des matériaux, dont cette thèse est le premier résultat. Elle a été inspirée, indirectement, de sa présence tutellaire. Je suis allé, grâce à lui, à Copenhague, passer plusieurs mois avec Emil Makovicky et Tonci Balic-Zunic ou j'ai pu comprendre ce que voulait dire 'l'architecture de la structure'. Ce fut le germe conceptuel de ce travail... Les minéraux sont saufs, néanmoins, et nous discutons toujours de ses sulfosels de plomb, des grenats cubiques ou magnétiques, et bien d'autres choses encore...

C'est lors d'un stage sous sa direction que j'ai fait la connaissance de Laurent Cario, Etienne Janod et Benoit Corraze. J'ai vite trouvé chez eux un miroir de mon enthousiasme et de solides relations d'amitié. On ne peut réaliser une collaboration si étroite autrement. Ils ont donc accompagné le mouvement initié par Yves. Je m'amuse toujours de leur ouverture, et de leur capacité à transiter de l'ardue cristallographie des *misfits* à des considérations plus légères, sur P... Anderson<sup>1</sup>, le Gue-Kagomé, ou mes blagues

---

1. Chacun complètera les pointillés selon ses références culturelles

sur les chaînes de Haldane... J'ai pu voir qu'ils avaient ainsi contaminés leurs deux thésards avec qui j'ai eu l'occasion de travailler : Cristian Vaju qui fut mon *alter ego* à Nantes, et Vincent Guiot qui prend sa suite. L'idée d'écrire pour lui m'a été très précieuse lors de la rédaction, en imposant une salvatrice clarification des idées<sup>2</sup>.

J'arrive alors à l'équipe qui m'a intégré durant ces années. William Sacks a bien voulu, avec patience et bonne humeur, me supporter, et ceux dans les deux sens du terme, en particulier mon envahissement de l'espace vital par une bibliographie sans cesse plus compulsive. Il faut se méfier du 'sans fin'. Il est maintenant difficile d'avoir une pensée pour Dimitri Roditchev, le 'Grand Chef', autre qu'en le comparant au tonton bricoleur de Boris Vian : *Il s'enfermait tout' la journée au fond d'son atelier pour faire des expériences, et le soir quand il rentrait chez nous, il nous mettait en transe en nous racontant tout*. Il fut efficacement secondé dans ce rôle par Tristan Cren. Francois Debontridder a lui su garder la tête froide lors des tirs à 300 mK et j'ai eu de grands moments de complicité avec Yves. Evidemment, la réalisation expérimentale sur laquelle j'ai travaillée n'aurait jamais existé sans les mécanos : Jules-Aimé, le 'Boss' pour qui 'la recherche n'attend pas', Alexandre, Christian et Eric. Je n'oublie pas la franche camaraderie de mon collègue Denis Fokin, et tous les stagiaires et thésards qui ont partagés la vie de l'équipe ou du couloir.

Parlons des échanges aux seconds voisins. Je dois à l'équipe de Bernard Croset, Geoffroy Prevot, Romain Bernard, Emmanuelle Lacaze, une attention quotidienne et de m'avoir ouvert à la parole, tandis que je proviens du monde du livre et de l'écrit. Mention spéciale aussi à Khashyar Khazen et Murat CHubuku. A peine plus lointain, ce second cercle de coordination a aussi compté l'équipe des 'casseurs de gélatine' : Tristan Baumberger, Christiane Caroli, Lionel Bureau, Olivier Ronsin. Si j'ai pu compter sur leur soutien et de grands moments de complicité intellectuelle, je dois en particulier à Tristan de magnifiques discussions, source d'une réappropriation, sur la physique 'préquantique', de l'image, fixe ou animée, et du génie (ou démon ?) de la collection qui nous anime. C'est aussi leur thésard, David Martina, qui, parmi de bien nombreux plaisirs, m'a gratifié de mon surnom de 'Castor'

Ce milieu est essentiellement masculin. On mesure ainsi d'autant plus l'importance du 'groupe des filles' de la gestion autour de Christelle Caron et de Lucdivine Collin, mettant quelques grammes de f... dans un monde de B... (chacun complètera aussi les pointillés)

---

2. Qui peut aussi amener à expliquer la DMFT avec un verre de bière posé sur le carrelage lors d'un GDR MICO...Excellent exercice pédagogique...

Combien la kafet fut aussi un lieu de parole ou s'échangeais les opinions les plus diverses, et j'adresse un fraternel 'coup de patte' à Francis Breton, *Numero 2* (qui est le numéro 1?) avec qui j'ai pu parler de mes projets d'évasion, et Elisabeth Martin, gardienne de la Castorothèque, euh bibliothèque...Enfin, je remercie les veilleurs de nuit que j'ai souvent croisé à des horaires nocturnes.

Durant cette thèse, j'ai eu l'occasion de participer aux réunions du GDR Nouveaux Etats Electroniques des Matériaux, dont Charles Simon fut l'un des piliers. Ce travail n'aurait pas été ce qu'il est sans ces réunions et leur soirées bières. Ce travail doit donc plus à Charles Simon que son rôle de rapporteur, qu'il m'a fait l'honneur d'accepter malgré ses, sans cesses écrasantes, responsabilités.

C'est aussi lors de ces soirées bières qu'une bonne partie des collaborations qui forment maintenant le projet *Nanomott* sont nées, et c'est en cela que je remercie les nombreuses discussions avec Marcelo Rozenberg (LPS Orsay), Vinh Ta Phuoc (LEMA, Tours), Veronique Brouet (LPS, Orsay), et encore Luca de'Medici, Marcelo Civelli...

Lors de cette thèse, j'ai aussi eu l'occasion de collaborer avec Abhay Shukla (IMPMC) et j'apprécie aussi qu'il est pris le temps de faire partie du jury malgré ses charges d'enseignements. C'est aussi le contact avec Geneviève Loupias qui nous a permis de monter une collaboration avec Nicolas Emery et Claire Hérold (LCSM, Nancy), réussissant ainsi à dompter ce matériau délicat qu'est un graphite intercalé...

J'ai aussi pris un immense plaisir à suivre en auditeur libre le cours d'Antoine Georges. J'en tire une révélation (dans le sens photographique, et non mystique, du terme) pour la physique théorique, dont les conséquences ont largement dépassé le cadre professionnel. J'ai été très honoré qu'il accepte non seulement de faire partie de mon jury, mais de plus de le présider. Mesurant son intérêt sans cesse croissant pour les matériaux complexes, lui pourtant formé à la 'propreté' de la Théorie Quantique des Champs, j'espère que nous aurons l'occasion de trouver un jour une complémentarité.

Mon autre rapporteur, Claude Chapelier, a fait de mon manuscrit son livre de chevet, en corrigeant avec patience le résidu de fautes d'ortographes et les imprécisions. Je lui suis aussi très reconnaissant de bien avoir voulu me recevoir au CEA Grenoble, un mois avant ma soutenance. Dans ces moments là, une telle écoute est particulièrement rassurante et importante.

J'ai passé beaucoup de temps dans les livres. On se construit ainsi des légendes vivantes. Les rencontrer, même de façon brève, est particulièrement fort. C'est en ceci que je remercie David Pines, Jacques Friedel et Philippe Nozières.



Je n'oublierait pas mes amis de la minéralogie, autour de Pierre-Jacques Chiappero, trop nombreux pour les citer ici, pour m'avoir offert ce pendant au travail parfois aride de la physique. Il est est de même, dans une autre activité créatrice, pour l'équipe du laboratoire photographique Imaginoir, autour de Jean-Yves Brégand. Enfin, tous mes amis : Jerome, Jessica, Vincent, Florian, Habib, Jean-Julien, ont pu trouver l'antidote à l'abus du liquide de Brinkman-Rice. Tous, sans trop se soucier de la Théorie Quantique des Champs, sont arrivés à renormaliser bien des divergences du 'Many-Castor Problem'.

*Last but not least*, la famille n'a cessé de se préoccuper de mon bien-être matériel durant tout ce temps, jusqu'au costume pour la soutenance. C'est tout dire...

# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>11</b>
<b>1 La Transition Métal-Isolant : Présentation théorique</b>	<b>13</b>
1.1 Une première approche de la transition et l'hamiltonien de Hubbard . . . . .	13
1.1.1 l'hamiltonien de Hubbard . . . . .	15
1.2 Isolants de Mott et spectroscopies : morceaux choisis . . . . .	16
1.2.1 La transition Métal-Isolant dans les perovskites $d^1$ . . . . .	16
1.2.2 La transition Métal-Isolant dans les pyrites $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ . . . . .	18
1.3 Le problème à N corps et le liquide de Fermi . . . . .	20
1.4 L'approximation de Hubbard I . . . . .	22
1.4.1 Ses limites . . . . .	24
1.5 l'Approximation de Hubbard III . . . . .	25
1.5.1 Analogie des alliages . . . . .	25
1.5.2 Les limites . . . . .	27
1.6 La fonction d'onde de Gutzwiller et la Transition selon Brinkman-Rice . . . . .	27
1.6.1 la connexion avec le liquide de Fermi . . . . .	32
1.7 L'architecture de la Théorie du Champ Moyen Dynamique . . . . .	33
1.7.1 Du problème sur réseau au champ moyen . . . . .	33
1.7.2 L'interpolation entre deux limites . . . . .	36
<b>2 La cristallographie et la transition résistive dans les <math>\text{AM}_4\text{X}_8</math></b>	<b>39</b>
2.1 De $\text{LaVS}_3$ à $\text{GaTa}_4\text{Se}_8$ . . . . .	39
2.1.1 Les 'Misfits' et le Lego dans la chimie du solide . . . . .	39
2.1.2 $\text{LaVS}_3$ , de bien étranges propriétés électroniques . . . . .	41
2.2 Les $\text{AM}_4\text{X}_8$ , de singuliers isolants de Mott . . . . .	43
2.2.1 La Structure des composés $\text{AM}_4\text{X}_8$ . . . . .	43
2.2.2 Une unité corrélée moléculaire . . . . .	46
2.2.3 Compositions mixtes et dopage dans les $\text{AM}_4\text{X}_8$ . . . . .	50
2.2.4 la synthèse des $\text{AM}_4\text{X}_8$ . . . . .	51
2.3 La transition résistive dans $\text{GaTa}_4\text{Se}_8$ . . . . .	53
2.4 Une supraconductivité non-percolante . . . . .	54

2.5	Un modèle à deux canaux et les inhomogénéités électroniques	56
2.6	Les mesures de transport dans $\text{Ga}_{1-y}\text{Zn}_{y+z}\text{Ta}_4\text{Se}_8$	60
<b>3</b>	<b>Théorie et pratique de l'effet tunnel : Illustration sur le supraconducteur <math>\text{CaC}_6</math></b>	<b>63</b>
3.1	Principes théoriques	63
3.1.1	Modélisation du courant tunnel	63
3.1.2	Le modèle de Tersoff et Hamann	64
3.2	STM/STS : Réalisation expérimentale	68
3.2.1	le mode Topographique	69
3.2.2	le mode Spectroscopique	70
3.2.3	le mode Topo-Spectro	71
3.3	une première illustration : la supraconductivité dans $\text{CaC}_6$	72
3.3.1	Structure et synthèse de $\text{CaC}_6$	73
3.3.2	Aspects topographiques	74
3.3.3	Aspects spectroscopiques : un 'simple' BCS?	74
3.3.4	Le réseau de Vortex dans $\text{CaC}_6$	78
3.3.5	Les états de coeur des vortex	79
<b>4</b>	<b>Le Microscope M3</b>	<b>83</b>
4.1	M3 : son architecture générale.	83
4.2	M3 : La tête du microscope et ses 'accessoires'	86
4.2.1	Quelques mots sur le moteur inertiel	86
4.2.2	Le moteur Z et le moteur XY	87
4.2.3	le tube piézoélectrique	88
4.3	Les sources de bruit	89
4.3.1	Le clivage des échantillons	91
4.3.2	Les pointes STM	92
4.4	La cryogénie	93
4.4.1	Le système cryogénique	93
4.4.2	De 300 K à 300 mK	94
4.4.3	Quelques résultats expérimentaux	97
<b>5</b>	<b>La Transition Isolant-Métal dans <math>\text{GaTa}_4\text{Se}_8</math> : pulses électriques et dopage.</b>	<b>101</b>
5.1	Transition induite par pulses électriques : les inhomogénéités	101
5.1.1	Aspects topographiques	102
5.1.2	Aspects spectroscopiques	104
5.1.3	Inhomogénéités électroniques dans les échantillons transités : 'semi-conducteur', 'métal' et 'isolant'	105
5.2	les échantillons faiblement transités et un couplage électromécanique	111
5.2.1	aspects topographiques	113
5.2.2	Aspects spectroscopiques	114

5.2.3	Un couplage electro-mécanique et la ‘nanogravure’ . . .	115
5.3	Discussion : un premier modèle phénoménologique de l’état transité . . . . .	121
5.4	L’effet du dopage : Etude de $\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_y\text{Ta}_4\text{Se}_8$ . . . . .	122
5.4.1	Présentation des échantillons . . . . .	122
5.4.2	Aspects topographiques à grande échelle . . . . .	124
5.4.3	Aspects topographiques à petite échelle : vers la réso- lution atomique . . . . .	125
5.4.4	Aspects spectroscopiques . . . . .	126
5.4.5	Discussion . . . . .	129
<b>6</b>	<b>Synthèse et perspectives</b>	<b>131</b>
6.1	$\text{CaC}_6$ , Un supraconducteur presque ordinaire . . . . .	131
6.2	$\text{Pb}/\text{Si}(111)$ . Un système modèle pour l’étude du confinement .	132
6.3	La transition Isolant-Métal induite par pulses électriques dans $\text{GaTa}_4\text{Se}_8$ : avant, pendant ... . . . . .	134
6.3.1	Avant : La cristallographie et les mesures de transport .	134
6.3.2	L’étude par Microscopie/Spectroscopie Tunnel . . . . .	134
	<b>Bibliographie</b>	<b>137</b>
<b>7</b>	<b>Annexe : <math>\text{GaTa}_4\text{Se}_8</math> dans le futur ?</b>	<b>147</b>
7.1	Le prolongement des travaux expérimentaux . . . . .	147
7.2	Vers d’autres matériaux . . . . .	152
7.2.1	D’autres isolants de Mott... . . . . .	153
7.2.2	Ferroélectriques et multiferroïques . . . . .	155
7.2.3	Les matériaux organiques? . . . . .	158
7.3	vers une description théorique . . . . .	159
7.3.1	Une piste macroscopique . . . . .	162
7.3.2	Isolant de Mott et champ électrique : la piste unidi- rectionnelle . . . . .	164



# Introduction

La richesse des propriétés électroniques des matériaux tient non seulement à la variété des structures cristallographiques mais aussi à la complexité des interactions entre électrons. Deux des problèmes fondamentaux de la matière condensée, la supraconductivité et la transition Métal-Isolant de Mott, sont ainsi le résultat d'une interaction : attractive dans l'espace réciproque et répulsive dans l'espace réel, respectivement. De plus, les matériaux *réels* présentent inévitablement des déviations par rapport à l'ordre cristallin parfait, qu'il s'agisse d'impuretés, d'inhomogénéités, ou encore de la taille finie de l'échantillon, question particulièrement importante dans l'engouement actuel pour les nano-sciences. L'étude fine de l'impact de ces inhomogénéités sur les propriétés électroniques requiert donc l'usage d'une sonde *locale*. Cette thèse présente donc l'étude par Microscopie/Spectroscopie Tunnel à Balayage de la supraconductivité et de la transition Métal-Isolant.

Depuis la découverte des cuprates supraconducteurs, la découverte d'un composé montrant une température critique 'anormalement' élevée par rapport aux composés voisins pose la question d'une supraconductivité non conventionnelle, ou du moins une forte déviation à la théorie BCS 'standard'. Ce fut le cas pour le graphite intercalé  $\text{CaC}_6$ , avec une température critique de 11.5 K. Dans ce cas, la spectroscopie tunnel allait donner accès directement à la densité d'états supraconductrice.

La Transition Métal-Isolant apparaîtrait aussi comme un 'vieux' problème, étant donné que les isolants de Mott sont étudiés parmi les oxydes et les chalcogénures depuis le début des années 50. Si le passage de cette transition sous l'effet d'une pression hydrostatique ou 'chimique', ou encore du dopage est relativement bien compris, le fait de pouvoir provoquer cette transition par une autre excitation extérieure apparaît comme particulièrement intéressant. Dans ce contexte, la découverte d'une Transition Isolant-Métal induite par Pulses Electriques dans l'isolant de Mott faible  $\text{GaTa}_4\text{Se}_8$  à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel à Nantes en 2005 posait immédiatement la question de sa nature. Était-ce bien un phénomène *volumique* et l'état de basse résistance était-il inhomogène comme le suggérait les mesures de transport ? Enfin, devait-on attribuer cet effet au champ ou au courant

électrique, et donc la transition observée se rapprochait t'elle plus d'une transition contrôlée par la largeur de bande ou bien d'une transition contrôlée par le dopage ? Une étude en Microscopie/Spectroscopie Tunnel devait donc permettre d'obtenir une image dans l'espace réel de ces inhomogénéités, et de suggérer quels étaient les paramètres pertinents d'une telle transition.

Ainsi, le manuscrit est donc organisé de la façon suivante :

**La première partie** est une présentation de la théorie de la transition Métal-Isolant. Elle débute par une présentation intuitive de la transition, puis illustre sur des matériaux réels comment cette transition est accessible dans des mesures spectroscopiques. Elle se poursuit par une description rapide du liquide de Fermi, puis passe en revue les traitements de Hubbard et de Gutzwiller pour aboutir à une description de l'architecture de la Théorie du Champ Moyen Dynamique. **La seconde partie** est une description détaillée de la cristallographie des  $AM_4X_8$ , insistant sur l'importance des clusters de métaux de transition puis une présentation des mesures de transport obtenues à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel qui ont permis de formuler les questions auxquelles la Microscopie/Spectroscopie Tunnel a permis de répondre. **La troisième partie** est une présentation du principe de fonctionnement du Microscope à Effet Tunnel, directement illustré par les résultats obtenus sur le graphite intercalé supraconducteur  $CaC_6$ . Le microscope M3 sur lequel ont été acquis les résultats expérimentaux est ensuite décrit dans la **quatrième partie** et ses possibilités sont illustrées à travers une brève présentation de l'étude des îlots de plomb sur la surface de silicium (111). Enfin, les résultats expérimentaux acquis sur les échantillons natifs et transités de  $GaTa_4Se_8$ , ainsi que sur les échantillons dopés au zinc sont présentés dans la **cinquième partie**.

# Chapitre 1

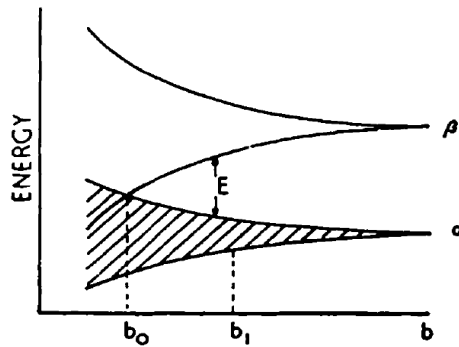
## La Transition Métal-Isolant : Présentation théorique

La transition Métal-Isolant de Mott est simple à appréhender intuitivement comme la compétition entre l'énergie cinétique, conduisant au caractère délocalisé, et la répulsion coulombienne sur site, conduisant au caractère localisé. Elle se révèle être un difficile problème théorique, dont le développement s'étend sur près de trois quarts de siècle [1] [2] [3], étant de part sa nature même un problème non perturbatif. On présente ici une description de la intuitive de la transition Métal-Isolant puis une discussion de la physique de l'hamiltonien de Hubbard. On montre ensuite comment les manifestations de cette transition sont accessibles dans des mesures spectroscopiques : la photoémission et la microscopie/spectroscopie tunnel. Enfin, afin d'introduire les développements formels nécessaires à la compréhension du phénomène, on rappelle quelques notions sur le liquide de Fermi, qui reste à la base de la compréhension des métaux 'normaux'. Les traitements dits de 'Hubbard I' et de 'Hubbard III', décrivant l'isolant de Mott, et la fonction d'onde de Gutzwiller, décrivant le métal corrélé, sont présentés, en extrayant le sens physique des approximations. Puis, l'architecture de la Théorie du Champ Moyen Dynamique, (DMFT, pour *Dynamical Mean Field Theory*), est décrite, en montrant comment elle englobe les approches historiques.

### 1.1 Une première approche de la transition et l'hamiltonien de Hubbard

Dans un bon métal, les électrons des couches externes sont relativement peu liés au noyau, si bien qu'ils peuvent se délocaliser dans tout l'échantillon. Ceci conduit à les représenter comme des ondes planes, et donc au modèle du gaz d'électrons indépendants. Son extension, la prise en compte des interactions coulombiennes entre électrons, constitue la théorie de Landau des liquides de Fermi. Le point de départ de la description d'un isolant





Showing a full zone ( $\alpha$ ) and an empty zone ( $\beta$ ) varying with the interatomic distance  $b$ .

FIGURE 1.1 – Représentation schématique de l'apparition d'une transition Metal-Isolant avec la variation de la distance entre deux centres. A grande distance (partie droite du diagramme) les atomes n'interagissent pas et se comportent donc comme isolés. Au fur et mesure que la distance interatomique diminue, le recouvrement entre orbitales atomiques augmente, jusqu'au croisement des bandes pour une distance notée  $b_0$  qui correspond à la transition Métal-Isolant. Reproduit d'après l'article original de N. F. Mott [1].

de Mott est différent. Les électrons qui pourraient participer à la conduction appartiennent à des orbitales atomiques contractées, comme les orbitales  $3d$  et  $4d$  des métaux de transition, ou les orbitales  $f$  des terres rares. Ceci a deux conséquences : le recouvrement entre les orbitales de deux atomes voisins est relativement faible, ce qui limite la délocalisation des électrons. De plus, l'occupation de la même orbitale par deux électrons va entraîner, du fait de la répulsion coulombienne, un coût énergétique. On s'attend donc intuitivement à la transition lorsque ces deux échelles d'énergie : répulsion coulombienne sur site, traditionnellement notée  $U$ , et largeur de bande pour le système sans interactions, seront comparables.

La figure (1.1) permet de préciser cette idée. Lorsque la distance interatomique est grande, le recouvrement entre orbitales est faible et le système est isolant. Le recouvrement croît lorsque la distance entre sites décroît, ce qui aboutit au croisement des bandes, c'est à dire un système métallique, pour une distance critique.

Pour simples qu'elles soient, ces considérations fournissent un très utile 'schéma de pensée', par exemple lors de la synthèse de matériaux. Appliquer une pression hydrostatique entraîne un raccourcissement des distances inter-

atomiques et donc stabilise le côté métallique, mais au lieu d'appliquer une pression extérieure, on peut appliquer une pression 'chimique', et modifier via des substitutions, ces distances interatomiques, et donc stabiliser le côté métallique ou même isolant, en appliquant l'équivalent d'une pression 'négative'.

### 1.1.1 l'hamiltonien de Hubbard

L'hamiltonien de Hubbard est la description 'minimale' de la compétition entre énergie cinétique et énergie de répulsion coulombienne. Il contient déjà des approximations drastiques par rapport aux matériaux réels. On considère un réseau cubique de dimension  $d$ , avec un paramètre de maille  $a$ , rigide, d'atomes avec une orbitale de symétrie  $s$ . La première approximation de Hubbard propose que l'écrantage est tel que cette répulsion n'est significative seulement lorsque deux électrons occupent le même site, et est identique pour tous les sites. Ce terme, noté  $U$ , s'écrit donc (equ. 1.1) :

$$U \sim V_{Coulomb} = e^2 \int \frac{|\Phi_\sigma(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)|^2 |\Phi_{-\sigma}(\mathbf{r}' - \mathbf{R}_i)|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (1.1)$$

Où  $\Phi_\sigma(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$  correspond à l'orbitale de Wannier centrée sur l'atome  $i$ . L'amplitude de saut entre deux sites correspond à un terme tunnel, relié au recouvrement entre ces deux orbitales. Hubbard propose qu'elle n'est effective qu'entre les plus proches voisins. Elle s'écrit (equ. 1.2) :

$$t \sim \int \Phi_\sigma^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \nabla^2 \Phi_\sigma(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) d\mathbf{r} \quad (1.2)$$

Ceci conduit donc à écrire l'hamiltonien comme (equ. 1.3) :

$$H = \sum_{i,j,\sigma=\uparrow\downarrow} t_{ij} (c_{i\sigma} c_{j\sigma}^\dagger + c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma}) + U \sum_{i,\sigma} (n_{i\sigma} - \frac{1}{2})(n_{i-\sigma} - \frac{1}{2}) = H_{cin} + H_{int} \quad (1.3)$$

Où les opérateurs  $c_{i\sigma}$  et  $c_{j\sigma}^\dagger$  sont les opérateurs d'annihilation (respectivement de création) d'un électron sur un site  $i$  (respectivement  $j$ ) vérifiant les relations d'anticommuation fermioniques :  $\{c_{i\sigma}, c_{j\sigma'}^\dagger\} = \delta_{ij} \delta_{\sigma\sigma'}$  et  $\{c_{i\sigma}, c_{j\sigma}\} = \{c_{i\sigma}^\dagger, c_{j\sigma}^\dagger\} = 0$ . L'introduction du facteur  $1/2$  dans le terme de répulsion revient à fixer le potentiel chimique  $\mu$  au demi-remplissage, soit un électron par site.

La partie cinétique  $H_{cin}$  est directement reliée à l'énergie cinétique et à la largeur de bande. Cet hamiltonien est diagonalisable dans l'espace de Fourier pour donner (equ. 1.4) :

$$H_{cin} = \sum_{k,\sigma} \epsilon_k n_{k\sigma} \quad (1.4)$$

avec  $\epsilon_k = -2.t \sum_{i=1}^z \cos(k_i a)$ , ou  $z$  est la coordinnence de chaque site. La largeur de la bande pour les électrons non interagissant est donc  $W = 2dt$ . Le second terme (equ. 1.5) correspond à la répulsion coulombienne sur site, et décrit une collection d'atomes isolés :

$$H_{int} = U \sum_{i,\sigma} (n_{i,\sigma} - \frac{1}{2})(n_{i,-\sigma} - \frac{1}{2}) \quad (1.5)$$

## 1.2 Isolants de Mott et spectroscopies : morceaux choisis

Le modèle de Hubbard reste une ‘caricature raisonnable’ des matériaux *réels*. La compréhension d’un matériau ne correspond donc pas seulement à résoudre les ‘artefacts théoriques’ dans le traitement d’un modèle d’électrons fortement corrélés, mais aussi à savoir dans quelle mesure ce modèle capture la réalité. La compréhension actuelle de la transition Métal-Isolant étant dépositaire d’une longue histoire, bien des matériaux<sup>1</sup> ont nourri ce développement ou ont constitué des tests d’une approche théorique. Il existe ainsi une abondante littérature dont les deux exemples les plus marquants sont peut être l’ouvrage de N. F. Mott [2] ainsi que l’article de revue d’Imada *et al.* [6]. Il s’agit ici seulement d’extraire deux exemples où la transition est franchie par des modifications cristallographiques et sur lesquels des mesures spectroscopiques ont été effectuées : les pérovskites avec un élément de transition  $d^1$  et la série de structure pyrite  $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ .

### 1.2.1 La transition Métal-Isolant dans les perovskites $d^1$

La structure pérovskite  $\text{ABO}_3$  est une des structures archétypales dans les matériaux : il s’agit de la structure des manganites et des ferroélectriques, le plan type  $\text{CuO}_2$  des cuprates, des nickelates et des ruthénates, en dérive aussi. La structure idéale est représentée sur la figure (1.2). Les ions A de métaux de transition occupent le centre des octaèdres d’oxygène, reliés entre eux par les sommets. Ce réseau d’octaèdres définit des cavités cubododécédriques qui sont généralement occupées par des atomes relativement volumineux de terres rares ou d’alcalino-terreux. La taille de cet atome hôte peut

---

1. L’exemple le plus marquant étant sans doute l’oxyde de vanadium  $\text{V}_2\text{O}_3$  dans lequel la transition entre l’isolant antiferromagnétique et le métal paramagnétique a été mesurée dès 1947. Le diagramme de phase établi par McWhan *et al.* [25] est présenté comme l’exemple canonique, et encore récemment, il fut considéré comme test du comportement critique de la transition prédit par la DMFT [26] [27] [28]

entraîner des distortions par rapport à la structure régulière, en particulier une déviation de la valeur de l'angle A-O-A par rapport à  $180^\circ$ , ce qui a une influence sur les intégrales de saut d'électrons entre les atomes de métaux de transition. Cette distortion est mesurée par le facteur de tolérance, traditionnellement <sup>2</sup> noté  $t$  et défini comme selon la relation (1.6). La valeur 1 correspondant à la structure non distortue. :

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} \quad (1.6)$$

Cette structure est donc particulièrement flexible et offre un exemple où la transition Métal-Isolant est contrôlée par le choix du métal de transition ainsi que par la distortion structurale. Dans la série  $\text{YTiO}_3$ ,  $\text{LaTiO}_3$ ,  $\text{SrVO}_3$ ,  $\text{ReO}_3$ , tandis que tous les atomes de métaux de transition ont la même configuration  $d^1$ , les distortions structurales diminuent ainsi que la répulsion coulombienne sur site.  $\text{YTiO}_3$  est donc un isolant de Mott, tandis que  $\text{ReO}_3$  est un métal faiblement corrélé.

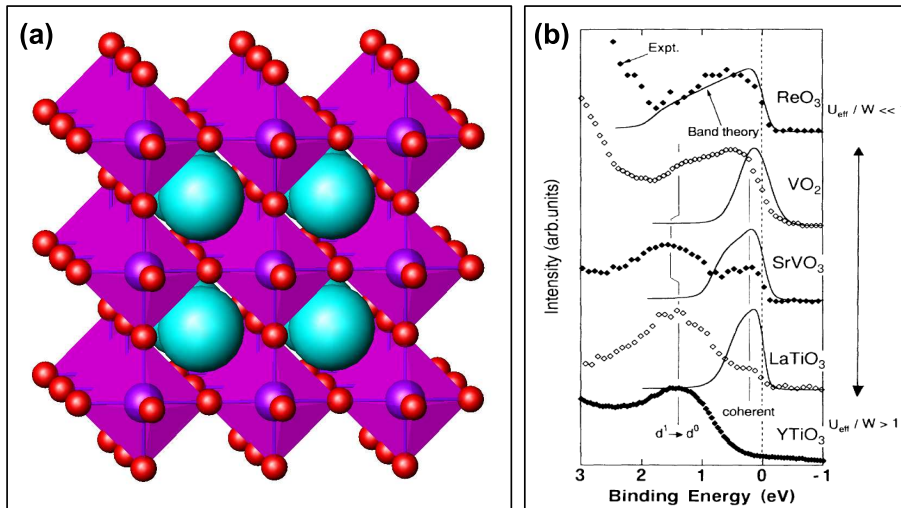


FIGURE 1.2 – *Illustration de la Transition Métal-Isolant dans les pérovskites  $d^1$ .* (a) Structure de la pérovskite idéale  $\text{ABO}_3$ . Atomes de métaux de transition A : violet. Atomes de terres rares ou alcalino-terreux B : bleu clair. Atomes d'oxygène : Rouge. (b) Mesures de photoémission conduites sur la série  $\text{YTiO}_3$ ,  $\text{LaTiO}_3$ ,  $\text{SrVO}_3$ ,  $\text{VO}_2$ ,  $\text{ReO}_3$ , montrant le transfert de poids spectral lors du passage de l'isolant de Mott ( $\text{YTiO}_3 : U_{eff}/W > 1$ ) au métal faiblement corrélé ( $\text{ReO}_3, U_{eff}/W \ll 1$ ). D'après Fujimori *et al.* [107]

Cette évolution vers la métallicité a été observée dans des expériences de photoémission conduites sur des échantillons polycristallins, dont la surface

2. Même si cette notation peut prêter à confusion avec le  $t$  de l'hamiltonien de Hubbard...

a été raclée sous vide. Ainsi, si  $\text{YTiO}_3$  présente un gap de Hubbard, ce gap de Hubbard est comblé et les spectres acquis sur  $\text{ReO}_3$  montrent un poids spectral significatif au niveau de Fermi.

### 1.2.2 La transition Métal-Isolant dans les pyrites $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$

Parmi les chalcogénures présentant de fortes corrélations électroniques, le groupe des pyrites<sup>3</sup> fournit une famille particulièrement riche. La structure générique des pyrites est présentée figure (1.3 (a)). Il s'agit d'un arrangement type NaCl d'atomes de métaux de transition et de paires  $(X-X)^{2-}$  d'atomes de chalcogène. Le degré d'oxydation du chalcogène est donc -I, au lieu de son degré d'oxydation habituel -II. Dans la série  $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ , le nickel est donc au degré d'oxydation +II, soit une configuration  $d^8$ .  $\text{NiS}_2$  n'est pas à proprement parler un isolant de Mott mais est considéré comme un isolant à transfert de charge, dans le sens où le sommet de la bande issue des orbitales  $p$  du chalcogène est au dessus de la 'bande de Hubbard' inférieure issue des orbitales  $d$  du nickel [31].

La transition Métal-Isolant peut être franchie dans cette solution solide continue en variant la concentration en sélénium. En effet, les orbitales  $3p$  du sélénium sont plus hautes en énergie et plus diffuses que les orbitales  $2p$  du soufre, ce qui réduit le gap de transfert de charge et amène le haut de la bande  $p$  du chalcogène à rencontrer la bande de Hubbard supérieure des orbitales  $d$  du nickel. Ainsi,  $\text{NiSe}_2$  est un métal paramagnétique. La substitution du soufre par le sélénium peut donc être considérée comme une 'pression chimique' analogue à une pression hydrostatique.

Le passage du métal paramagnétique à l'isolant paramagnétique en augmentant la température a été suivi par, entre autres, Kwizera *et al.* [33] via des mesures de transport sur les différents termes de la série. Les courbes de résistivité obtenues pour les compositions proches de  $x = 0.5$  (figure 1.3 c) montrent à basse température une évolution faible de la résistivité avec la température, ce qui a été interprété comme un état isolant inhomogène, avec la présence de régions métalliques dans une matrice isolante. De façon naïve, une spectroscopie locale telle que la microscopie/spectroscopie tunnel devrait permettre d'observer de telles régions. Or, les seules mesures de microscopie/spectroscopie tunnel à balayage rapportées dans la littérature [102] semblent montrer que la répartition des atomes de sélénium est effectivement inhomogène. Le fait le plus troublant de ces mesures est que le spectre  $dI/dV$  mesuré sur les zones riches en sélénium, intuitivement 'métalliques' est identique à celui mesuré dans les zones pauvres en sélénium, intuitive-

---

3. Pyrite du nom du minéral naturel  $\text{FeS}_2$ , surnommé 'l'or des fous'. Il existe d'ailleurs aussi bien dans les composés naturels et synthétiques une large gamme de substitutions possibles par différents métaux de transition, chalcogènes ou éléments de la colonne V [30].

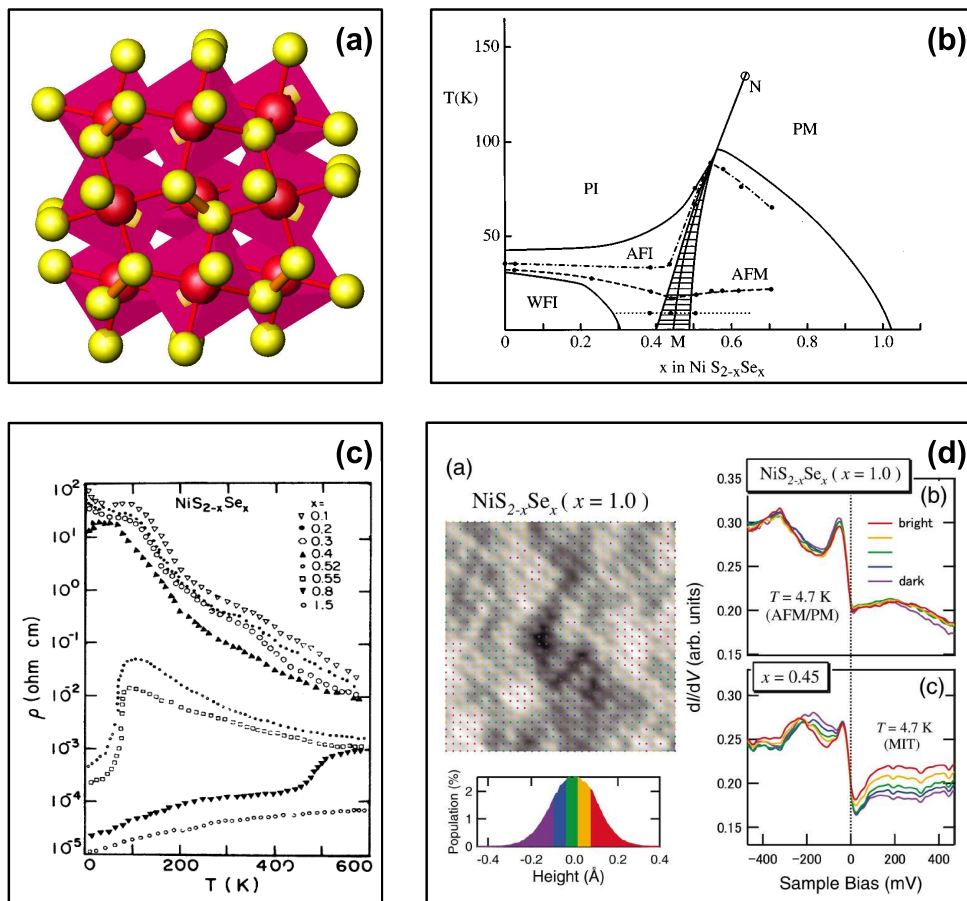


FIGURE 1.3 – *Illustration de la Transition Métal-Isolant dans la solution solide  $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ .* (a) Représentation de la structure cristalline de  $\text{NiS}_2$ , montrant le nickel (rouge) en coordination octaédrique et les paires  $(\text{S-S})^{2-}$  (jaune). (b) Diagramme de phase ( $x$ ,  $T$ ) de la solution solide : la tendance à la métallicité croît avec la teneur en sélénium. [32]. (c) Mesures de transport  $R(T)$  pour différentes teneurs en sélénium correspondant au passage du métal paramagnétique à l'isolant paramagnétique avec l'augmentation de la température [33]. (d) Mesures de Microscopie/Spectroscopie Tunnel conduites par Iwaya *et al.* sur la surface clivée d'un échantillon de  $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ , pour  $x = 1$ . (a) Image topographique, les zones claires correspondant aux zones riches en sélénium. (b) et (c) Spectres  $dI/dV$  ne montrant pas de différence entre les zones riches en sélénium et les zones riches en soufre. [102]

ment ‘isolantes’. Il semble donc au premier abord exister une contradiction entre mesures de transport et résultats de microscopie/spectroscopie tunnel.

La simplicité de l’hamiltonien de Hubbard n’est qu’apparente, et une solution exacte n’est connue que dans le cas undimensionnel. Exposons maintenant les différentes méthodes théoriques qui ont été proposées pour traiter cet hamiltonien. Etant donné que les résultats s’écartent souvent de la description en terme de liquides de Fermi, cette partie commence par un rappel de cette notion...

### 1.3 Le problème à N corps et le liquide de Fermi

Procédons ici à quelques très brefs rappels du problème à N corps, très largement inspirés des traités classiques sur le sujet [4] [5], et définissons ici la fonction de Green ainsi que quelques unes de ses propriétés. Cet objet est abondamment utilisé car il permet d’extraire de façon compacte les propriétés observables du système.

On définit la fonction de Green à température nulle  $G_\sigma(ij, t)$  comme (equ. 1.7) :

$$G_\sigma(ij, t) = -i \langle \psi_0 | T \{ c_\sigma(j, t) c_\sigma^\dagger(i, 0) \} | \psi_0 \rangle \quad (1.7)$$

Les opérateurs  $c_\sigma(j, t)$  et  $c_\sigma^\dagger(i, 0)$  sont écrits en représentation de Heisenberg,  $c_\sigma(i, t) = e^{iHt} c_\sigma(i) e^{-iHt}$ .  $T\{\}$  correspond au  $T$ -produit, classant les opérateurs par temps croissants de *droite à gauche*. Dans le cas des fermions, toute permutation de deux opérateurs pour obtenir cet ordre dans le temps s’accompagne d’un changement de signe.  $|\psi_0 \rangle$  correspond à l’état de base *exact* du système. Un cristal n’est invariant que par les translations du réseau, et la position est donc ‘discrétisée’ sur le réseau et repérées par l’indice des sites. Cet objet est aussi désigné comme un ‘propagateur’ : au facteur -i près, ce produit scalaire mesure le recouvrement entre la particule créée à  $t=0$  au site  $i$ , ce qui correspond à l’action de l’opérateur  $c_\sigma^\dagger(i, 0)$  sur le ket  $|\psi_0 \rangle$ , et celle détectée sur le site  $j$  au temps  $t$ , soit l’action de l’opérateur  $c_\sigma(j, t)$  sur le ket  $|\psi_0 \rangle$ .

Parmi ses différentes transformées de Fourier possibles, celle par rapport à l’espace et au temps est particulièrement utile puisque ses pôles donnent les énergies d’excitation du système, et sa partie imaginaire correspond à la fonction spectrale, accessible expérimentalement. Cette dérivation connue comme ‘représentation spectrale’ ou ‘développement de Lehman’ est décrite dans tous les ouvrages classiques, si bien que l’on ne rappellera ici que les grandes étapes du raisonnement :

En explicitant le  $T$ -produit pour  $G(k, t)$ , on obtient deux termes correspondant, respectivement, à l’ajout (fonction de Green avancée, noté  $G_+$ ) ou à

la destruction (fonction de Green retardée, noté  $G_-$ ) d'une particule. L'introduction de la relation de fermeture sur les états propres de l'hamiltonien à  $N+1$  ou  $N-1$  particules, permet d'écrire, après avoir explicité la représentation de Heisenberg des opérateurs (equ. 1.8) :

$$G_+(k, t) = \sum_j |\langle \psi_0 | c_k | j \rangle|^2 e^{i\omega_j t} \quad (1.8)$$

Ou  $\omega_j = (\mu + E_0^N - E_j^{N+1})$ . La dérivation pour la fonction de Green retardée est similaire. En définissant la fonction spectrale avancée comme (equ. 1.9) :

$$A_+(k, \omega) = \sum_j |\langle \psi_0 | c_k | j \rangle|^2 \delta(\omega - \omega_j) \quad (1.9)$$

La transformée de Fourier par rapport au temps permet d'obtenir  $G_+(k, \omega)$  (equ. 1.10)

$$G_+(k, \omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega t} G_+(k, t) dt \quad (1.10)$$

On obtient donc, en utilisant la fonction spectrale  $A(k, \omega) = A_+(k, \omega) + A_-(k, \omega)$  pour la fonction de Green  $G(k, \omega)$  (equ. 1.11) :

$$G(k, \omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{A(k, \omega') d\omega'}{\omega - \omega' + i\eta \text{sign}(\omega')} \quad (1.11)$$

ou  $\eta$  est un infinitésimal positif :  $\eta = 0^+$ . En utilisant la formule de Cauchy ( $1/(x + i\eta) = P(1/X) - i\pi\delta(x)$ ), on obtient que la fonction spectrale correspond à la partie imaginaire de  $G(k, \omega)$ .

La self-énergie est une notion définie via l'équation de Dyson. Si  $G(k, \omega)$  est le propagateur exact, tenant compte de toutes les interactions, et  $G_0(k, \omega)$  le propagateur de la particule libre, la self-énergie  $\Sigma(k, \omega)$  est définie comme (equ. 1.12) :

$$G^{-1}(k, \omega) = G_0^{-1}(k, \omega) - \Sigma(k, \omega) \quad (1.12)$$

La fonction de Green s'écrit donc (equ. 1.13) :

$$G(k, \omega) = \frac{1}{\omega - \epsilon(k) - \Sigma(k, \omega)} \quad (1.13)$$

Si en décomposant la self-énergie en partie réelle et imaginaire selon  $\Sigma(k, \omega) = \Sigma'(k, \omega) + i\Sigma''(k, \omega)$ , la fonction spectrale correspond à une fonction lorentzienne. Cet élargissement témoigne d'un temps de vie fini des quasi-particules<sup>4</sup>(equ. 1.14) :

---

4. Ceci est le premier argument qui a été avancé par Dynes pour l'introduction de son paramètre phénoménologique  $\Gamma$



$$A(k, \omega) = -\frac{1}{\pi} \frac{\Sigma''(k, \omega)}{[\omega - \epsilon(k) - \Sigma'(k, \omega)]^2 + \Sigma''(k, \omega)^2} \quad (1.14)$$

Ceci peut alors être prolongé dans la Théorie de Landau des liquides de Fermi, qui étend la description d'un système normal comme un ensemble de particules sans interactions. Excepté pour un système sans interaction, une particule injectée n'est pas un état propre de l'hamiltonien à N particules. Elle se distribue donc sur cette base, l'évolution temporelle de chacune des composantes étant régie par son propre opérateur d'évolution  $e^{iHt}$ . La particule se 'dissout' donc dans le système avec une durée de vie  $1/\Gamma$ . Dans la description du liquide de Fermi, proche de la surface de Fermi, la durée de vie de ces quasi-particules est 'suffisamment' longue pour que l'on puisse séparer les échelles de temps en une partie qui va garder sa cohérence et une partie incohérente (equ. 1.15) :

$$G(k, t) = Z_k e^{i(\mu - E_k)t} e^{-\Gamma_k t} + G_{inc}(t) \quad (1.15)$$

et après une transformée de Fourier temporelle, on obtient (equ. 1.16) :

$$G(k, \omega) = Z_k \frac{1}{\omega + \mu - E_k + i\Gamma_k} + G_{inc}(\omega) \quad (1.16)$$

En poursuivant cette idée intuitive que la quasi-particule ainsi définie est voisine d'une particule physique, on peut effectuer un développement autour de la surface de Fermi, définissant ainsi des quantités comme le résidu Z, mesurant la discontinuité du nombre d'occupation au passage de la surface de Fermi (equ. 1.17) :

$$Z = \frac{1}{[1 - \frac{\partial \Sigma'(k, \omega)}{\partial \omega} \Big|_{\omega=0}]} \quad (1.17)$$

Qui vaut 1 pour des particules sans interactions. La masse effective  $m^*$  s'exprime alors simplement (equ. 1.18), si la self-énergie est indépendante de k (cas isotrope) :

$$\frac{m^*}{m} = \frac{1}{Z} \quad (1.18)$$

On peut donc s'attendre pour un système présentant de fortes interactions à ce que ces grandeurs diffèrent fortement de l'unité. Ceci sera illustré par la fonction d'onde de Gutzwiller et la transition selon Brinkman-Rice.

## 1.4 L'approximation de Hubbard I

L'approximation de Hubbard I [7] est la première approximation (non contrôlée, dans le sens où il n'existe pas de petit paramètre par rapport

auquel développer) pour l'étude de la transition Métal-Isolant. Dans sa présentation originale, elle revient à calculer 'l'équation du mouvement' pour la fonction de Green et à introduire une approximation de découplage<sup>5</sup> au deuxième ordre. Ceci ferme l'équation pour la fonction de Green. La fonction spectrale revient en fait à une projection de la structure de bande non-intéragissante. Sous cette forme, cette approximation est peu tractable, il est plus simple de voir qu'elle correspond à prendre pour la self-énergie sa limite atomique.

Il suffit de considérer seulement l'hamiltonien coulombien : dans la limite atomique, la fonction de Green est purement locale  $G_\sigma(ij, t) = \delta(ij)G_\sigma(ij, t)$ . Les états propres de l'hamiltonien coulombien étant connus  $|0\rangle, |\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle, |\uparrow\downarrow\rangle$ , elle peut être déterminée exactement, en utilisant directement la définition de la fonction de Green. On obtient donc pour  $G_\sigma^{atom}(k, \omega)$  (equ. 1.19) :

$$G_\sigma^{atom}(k, \omega) = \frac{n_{-\sigma}}{\omega - (U - \mu) + i\eta} + \frac{1 - n_{-\sigma}}{\omega - \mu + i\eta} = \frac{1}{\omega + \mu - \Sigma_\sigma^{atom}(\omega)} \quad (1.19)$$

En extrayant la self-énergie, indépendante de k, on obtient (equ. 1.20) :

$$\Sigma_\sigma^{atom}(\omega) = U.n_{-\sigma} + U^2 \frac{n_{-\sigma}(1 - n_{-\sigma})}{\omega + \mu - U(1 - n_{-\sigma})} \quad (1.20)$$

En substituant cette expression dans la fonction de Green, et en considérant le cas à demi-remplissage ou  $\mu = U/2$  et  $n_{-\sigma} = n_\sigma = 1/2$  on a (equ. 1.21) :

$$G_\sigma(k, \omega) = \frac{1}{\omega - \epsilon(k) + U/2 - \Sigma_\sigma^{atom}(\omega)} = \frac{1}{\omega - \epsilon(k) - \frac{U^2}{4\omega}} \quad (1.21)$$

Que l'on peut réécrire comme (equ. 1.22) :

$$G_\sigma(k, \omega) = \frac{Z_\sigma^+(\mathbf{k})}{\omega - E_\sigma^+(k)} + \frac{Z_\sigma^-(\mathbf{k})}{\omega - E_\sigma^-(k)} \quad (1.22)$$

Avec les résidus définis comme (equ. 1.23) :

$$Z_\sigma^\pm(k) = \pm \frac{E_\sigma^\pm(k) - U/2}{E_\sigma^+(k) - E_\sigma^-(k)} \quad (1.23)$$

Et les relations de dispersion (equ. 1.24) :

---

5. cette approximation revient à remplacer une fonction de Green à plusieurs particules qui vont apparaître lors du développement du terme  $\partial_t G(ij, t) = -i [\delta(t)\delta(ij) + \langle \psi_0 | T\{[c(t), H], c^\dagger\} | \psi_0 \rangle]$  par un produit de fonctions de Green à une particule [4]

$$E^\pm(\mathbf{k}) = \frac{1}{2}[(\epsilon(k) + U \pm \sqrt{(\epsilon(k) - U)^2 + 2U^2\epsilon(k)}] \quad (1.24)$$

Elle fait donc apparaître que la transition Métal-Isolant survient par ouverture d'un gap, et donc introduit l'idée des deux bandes de Hubbard.

### 1.4.1 Ses limites

L'approximation de Hubbard I est la première à fournir une interpolation entre deux limites exactes. Dans la limite  $U = 0$ , la self-energie s'annule et la fonction de Green se réduit à celle d'une particule libre. Dans la limite où  $t=0$ , la fonction de Green est purement locale, par construction.

La limite la plus forte de l'approximation de Hubbard I est de ne pas décrire la transition Métal-Isolant, puisque cette approximation fait apparaître un gap pour une valeur infinitésimale de la répulsion coulombienne  $U$  [9], ce qui peut être montré en considérant une densité d'états rectangulaire normalisée :  $D(\epsilon) = 1/W$  pour  $-W/2 < \epsilon < W/2$ . La relation de dispersion s'écrit (equ. 1.25) :

$$E^\pm(\mathbf{k}) = \frac{1}{2}[\epsilon(\mathbf{k}) + U \pm \sqrt{\epsilon(\mathbf{k})^2 + U^2}] \quad (1.25)$$

La mesure du gap de Hubbard correspond à l'énergie nécessaire à promouvoir un electron de la bande de Hubbard inférieure vers la bande supérieure. Le coût énergétique pour ajouter un électron dans la bande supérieure correspond à  $W^+ = \frac{-W/2+U+\sqrt{(W/2)^2+U^2}}{2}$  tandis que le retirer de la bande inférieure correspond à  $W^- = \frac{-W/2+U-\sqrt{(W/2)^2+U^2}}{2}$ . L'énergie d'une excitation est donc (equ. 1.26) :

$$\mu = W^+ - W^- = \sqrt{(W/2)^2 + U^2} - W/2 \quad (1.26)$$

Il y a donc ouverture de gap pour une répulsion coulombienne arbitrairement faible. Malgré ce principal artefact non-physique, qui revient à surestimer l'effet de la répulsion sur site, cette approximation fournit comme image de la transition en termes de 'bandes de Hubbard'. L'artefact de cette description peut être levé en abandonnant l'idée de la self-energie purement locale, ce qui conduit à l'approximation de Hubbard III <sup>6</sup>.

---

6. Il ne faut pas chercher d'approximation de 'Hubbard II'. Le second article de Hubbard est une extension au cas multibande de l'approximation de Hubbard I mais n'introduit pas d'approximation nouvelle.

## 1.5 l'Approximation de Hubbard III

### 1.5.1 Analogie des alliages

L'approximation de Hubbard III [8] est construite en deux grandes étapes. La première repose sur une expérience de pensée : imaginer que l'on puisse geler le mouvement des électrons de spin  $-\sigma$ . Le milieu dans lequel un électron de spin  $\sigma$  se propage est un 'alliage' désordonné de sites vacants, d'énergie 0, avec une probabilité  $(1-n_{-\sigma})$ , et de sites occupés par un électron  $-\sigma$ , d'énergie  $U$ , avec une probabilité  $n_{-\sigma}$ . La situation physique décrite ici est rencontrée dans les alliages de terres rares où les électrons d'une espèce de spin, ici  $-\sigma$ , restent localisés dans des orbitales f contractées, et correspond à une version simplifiée de l'hamiltonien de Hubbard, l'hamiltonien de Falikov-Kimball, qui s'écrit (equ. 1.27) :

$$H_{FK} = \sum_{i,j} t_{ij}(c_{i\sigma}c_{j\sigma}^\dagger + c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma}) + U \sum_i c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma} f_i^\dagger f_i - \mu \sum_i (c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma} + f_i^\dagger f_i) \quad (1.27)$$

Où les opérateurs création et annihilation des électrons de spin  $-\sigma$  sont traditionnellement notés  $f^\dagger$  et  $f$ . Le potentiel chimique ainsi écrit met une contrainte sur le nombre *total* d'électrons. Ceci constitue une corrélation *statique*, entre les deux espèces de spin : la correction de 'scattering' de Hubbard. Il reste à 'dégeler' le mouvement des électrons  $-\sigma$  pour introduire une corrélation *dynamique* : la correction de 'résonance' de Hubbard. Considérons un électron de spin  $\sigma$  sur un site  $i$  et l'énergie de ce site est donc 0. Si un électron de spin  $-\sigma$  saute sur ce site, son énergie devient  $U$ , ce qui va avoir pour effet de réduire la durée de vie de cet électron de spin  $\sigma$  sur ce site.

Pour tenir compte de ces effets, il faut donc introduire dans la fonction de Green  $G_{ij}(\omega)$ , l'occupation du site  $i$ , d'où l'introduction de deux opérateurs  $n_{i,\sigma}^+ = n_{i,\sigma}$  et  $n_{i,\sigma}^- = (1 - n_{i,\sigma})$  qui sont les projecteurs sur les deux sous-espaces  $|\sigma\rangle$  et  $|0\rangle$  du site  $i$ . La fonction de Green est ensuite décomposée sur ces deux sous-espaces. La dérivation originale consiste là encore à injecter cette fonction de Green dans l'équation du mouvement puis à procéder à des approximations de découplage similaires à celles de Hubbard I. Cette dérivation est particulièrement longue, et il en existe une dérivation bien plus compacte et intuitive physiquement : l'approximation du potentiel coherent (CPA, pour *Coherent Potential Approximation*) [10]. Considérons d'abord la première partie statique. Pour assurer que ce milieu effectif décrit convenablement le milieu réel, on impose qu'en remplaçant le milieu effectif sur un site particulier par le milieu réel, ceci n'introduit pas, après moyennage sur tous les sites, de diffusion supplémentaire. Dans notre cas, ceci revient à moyennner sur les sites occupés et vides. Cela revient à annuler la matrice T mesurant cette diffusion, ce qui permet d'obtenir (equ. 1.28) :

$$\frac{(1 - n_{-\sigma})\Sigma^\sigma(\omega)}{1 - \Sigma^\sigma(\omega)G^\sigma(\omega)} + \frac{n_{-\sigma}(U - \Sigma^\sigma(\omega))}{1 - (U - \Sigma^\sigma(\omega))G^\sigma(\omega)} = 0 \quad (1.28)$$

En introduisant  $\Delta_i^\sigma$ , l'inverse du temps de vie d'un électron de spin  $\sigma$  sur un site  $i$ , la fonction de Green s'écrit (equ. 1.29) :

$$G^\sigma(\omega) = \frac{1}{\omega - \Sigma^\sigma(\omega) - \Delta_i^\sigma} \quad (1.29)$$

la condition de self-consistence peut être réécrite comme (equ. 1.30) :

$$G^\sigma(\omega) = \frac{1}{\omega - \Sigma^\sigma(\omega) - \Delta_i^\sigma} = \frac{1 - n_{-\sigma}}{\omega - \Delta_i^\sigma} + \frac{n_{-\sigma}}{\omega - U - \Delta_i^\sigma} \quad (1.30)$$

Les corrélations dynamiques sont introduites en réduisant le temps de vie de l'électron sur le site. L'inverse du temps de vie s'écrit donc, pour la phase paramagnétique à demi-remplissage (equ. 1.31) :

$$\Delta^{\sigma,tot} = 3\Delta^\sigma \quad (1.31)$$

La self-énergie est donc extraite de l'équation 1.30, après y avoir injecté l'équation 1.31, et on obtient (equ. 1.32) :

$$\Sigma^\sigma(\omega) = U.n_{-\sigma} + \frac{U^2.n_{-\sigma}(1 - n_{-\sigma})}{\omega - \Delta^{\sigma,tot} + \mu - U.(1 - n_{-\sigma})} \quad (1.32)$$

De structure similaire à celle obtenue dans l'approximation de Hubbard I, elle fait apparaître un terme  $\Delta^\sigma$  supplémentaire, marquant les corrections de 'scattering' et de 'résonance' absentes de l'approximation de Hubbard I. Il reste à préciser une densité d'états pour le système sans interactions. Dans le cas d'une densité d'états elliptique pour une bande de largeur  $W$  (equ. 1.33) :

$$D_\sigma(\epsilon) = \frac{4}{\pi W} \sqrt{1 - \left(\frac{2\epsilon}{W}\right)^2} \quad (1.33)$$

avec  $|\epsilon| < W/2$  On obtient une équation cubique pour  $G$  (equ. 1.34) :

$$3[\tilde{G}_\sigma(\omega)]^3 - 4\tilde{\omega}[\tilde{G}_\sigma(\omega)]^2 + \tilde{G}_\sigma(\omega)(3 + \tilde{\omega}^2 - (\tilde{U}/2)^2) - \tilde{\omega} = 0 \quad (1.34)$$

Où  $\tilde{G}_\sigma(\omega) = WG_\sigma(\omega)/4$ ,  $\tilde{U} = 4U/W$  et  $\tilde{\omega} = 4\omega/W$ , qui est la forme sous laquelle l'approximation de Hubbard III est habituellement considérée. Ce calcul a été mené par Hubbard [8] pour cette densité d'états elliptique. Les résultats sont présentés figure 1.4.

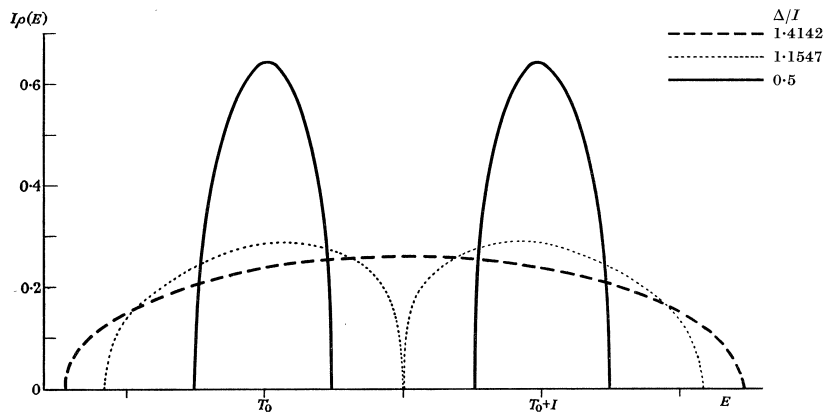


FIGURE 4. Pseudo-particle density of states functions for three ratios  $\Delta/I$ ;  $\Delta/I = 1.1547$  is the critical  $\Delta/I$  ratio.

FIGURE 1.4 – *Représentation schématique de l'apparition d'une transition Metal-Isolant dans l'approximation de Hubbard III pour une densité d'états elliptique.* Les notations correspondent à  $T_0 = \mu = U/2$ ,  $I$  correspond à la répulsion sur site  $U$  et  $\Delta$  à la largeur de bande  $W$ . Pour un rapport  $W/U = 0.5$ , les bandes sont clairement séparées. Le rapport critique  $W/U$  correspond à 1.1547 et enfin l'état métallique correspond à  $W/U = 1.4142$ . Reproduit d'après l'article original de Hubbard [8]

### 1.5.2 Les limites

L'approximation de Hubbard III fait apparaître une transition Métal-Isolant pour une valeur critique du rapport  $t/U$ , mais la transition est toujours vue comme un recouvrement des bandes de Hubbard et ne donne pas accès au comportement type liquide de Fermi du métal corrélé qui lui sera décrit par la fonction d'onde de Gutzwiller.

## 1.6 La fonction d'onde de Gutzwiller et la Transition selon Brinkman-Rice

La construction d'une fonction d'onde variationnelle par Gutzwiller [11] et son application à la transition Métal-Isolant par Brinkman et Rice [12] prend comme point de départ la mer de Fermi sans corrélations *coulombiennes*, et la répulsion de Hubbard est introduite via un paramètre pondé-

rant défavorablement la double occupation des sites, l'approche vers l'état isolant consistant donc à interdire peu à peu cette double occupation (figure 1.5).

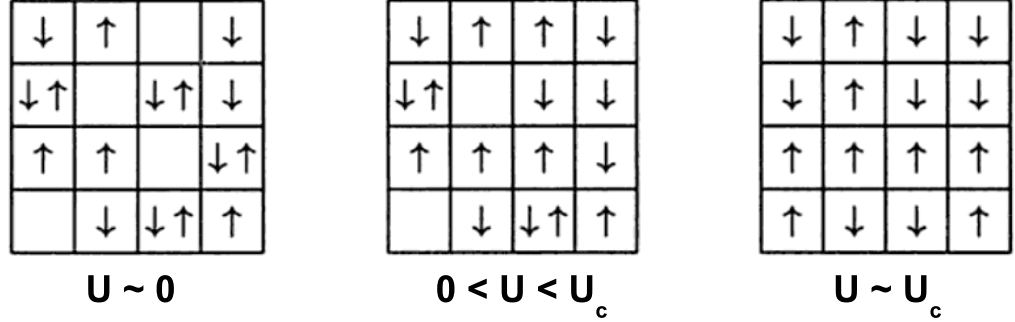


FIGURE 1.5 – Représentation schématique de l'évolution de la fonction d'onde de Gutzwiller sous l'effet d'une répulsion sur site croissante. La mer de Fermi correspond à  $U \sim 0$ . Sous l'effet de la répulsion coulombienne sur site, la double occupation des sites est peu à peu interdite. L'état isolant correspond à  $U \sim U_c$ . Adapté de Fazekas. [13]

Elle débute par la construction de la mer de Fermi à partir des orbitales de Wannier. On considère ici seulement le cas à demi remplissage, avec  $L$  électrons sur  $L$  sites, et un état de spin total nul, c'est à dire avec  $N = N_\uparrow = N_\downarrow = L/2$ . La mer de Fermi, correspond, dans l'espace réciproque, à (equ. 1.35), où  $|0\rangle$  est le vide fermionique.

$$|\Psi_0\rangle = \prod_{k < k_F} c_\uparrow^\dagger c_\downarrow^\dagger |0\rangle = \prod_{k_\uparrow < k_F} c_\uparrow^\dagger \prod_{k_\downarrow < k_F} c_\downarrow^\dagger |0\rangle \quad (1.35)$$

Les opérateurs de Wannier créent une particule en un site de l'espace réel. On note  $|g_1 \dots g_n\rangle$  une configuration consistant à disposer  $N_\uparrow$  électrons de spin  $\uparrow$  sur les  $L$  sites du réseau, et  $|h_1 \dots h_n\rangle$  une configuration consistant à disposer  $N_\downarrow$  électrons de spin  $\downarrow$  sur les  $L$  sites du réseau. On a donc (equ. 1.36) :

$$|\Psi_0\rangle = L^{N/2} \prod_{k_\uparrow < k_F} \sum_g e^{ikg} c_{g\uparrow}^\dagger \prod_{k_\downarrow < k_F} \sum_h e^{ikh} c_{h\downarrow}^\dagger |0\rangle \quad (1.36)$$

Pour une configuration contenant  $g$  électrons de spin  $\uparrow$ , il existe  $C_L^n$  possibilités de les disposer. Ces configurations sont classiquement équivalentes, mais le fait d'ordonner les opérateurs de Wannier dans le même ordre pour aboutir à la même configuration *classique*, impose, du fait de leur caractère fermionique, d'affecter chaque permutation d'un changement de signe. Cette antisymétrisation entraîne l'apparition d'un déterminant de Slater. La mer de Fermi s'écrit donc (equ. 1.37).

$$\begin{aligned}
|\Psi_0\rangle &= L^{N/2} \sum_g \sum_h \det \begin{pmatrix} e^{ikg_1} & \dots & ikg_n \\ \cdot & \dots & \cdot \\ e^{ik_n g_1} & \dots & e^{ik_n g_n} \end{pmatrix}^* \\
&\det \begin{pmatrix} e^{ikh_1} & \dots & ikh_n \\ \cdot & \dots & \cdot \\ e^{ik_n h_1} & \dots & e^{ik_n h_n} \end{pmatrix} |g_1 \dots g_n, h_1 \dots h_n\rangle
\end{aligned}
\tag{1.37}$$

Le déterminant de Slater contient donc les corrélations ‘quantiques’ *d’échange*, entre électrons de spin parallèles, dues au principe d’exclusion de Pauli. Cette écriture de la mer de Fermi n’inclue pas la corrélation ‘classique’ *coulombienne*. Elle contient donc des configurations respectant le principe d’exclusion de Pauli, mais défavorables car contenant une proportion notable de sites doublement occupés. Gutzwiller introduit donc le paramètre  $\eta$  pondérant défavorablement ces configurations. La fonction d’onde d’essai s’écrit alors (equ. 1.38) :

$$|\Psi_G\rangle = \prod_j (1 - (1 - \eta)n_{j\uparrow}n_{j\downarrow}) |\Psi_0\rangle \tag{1.38}$$

La valeur de ce paramètre  $\eta$  est comprise entre 0 et 1 :  $\eta = 1$ , correspond à la mer de Fermi non corrélée, tandis que pour  $\eta = 0$ , le terme  $\prod_j (1 - (1 - \eta)n_{j\uparrow}n_{j\downarrow})$  correspond au projecteur sur les états sans double occupation.

La fonction d’onde s’écrit alors (equ. 1.39) :

$$\begin{aligned}
|\Psi_0\rangle &= L^{N/2} \sum_g \sum_h \det \begin{pmatrix} e^{ikg_1} & \dots & ikg_n \\ \cdot & \dots & \cdot \\ e^{ik_n g_1} & \dots & e^{ik_n g_n} \end{pmatrix}^* \\
&\det \begin{pmatrix} e^{ikh_1} & \dots & ikh_n \\ \cdot & \dots & \cdot \\ e^{ik_n h_1} & \dots & e^{ik_n h_n} \end{pmatrix} \eta^{N_d(g_1 \dots g_n, h_1 \dots h_n)} |g_1 \dots g_n, h_1 \dots h_n\rangle
\end{aligned}
\tag{1.39}$$

Les déterminants qui proviennent de l’antisymétrisation de la fonction d’onde sont à priori *complexes*, incluant un terme de phase. Choisir ce para-



mètre comme *réel* revient à négliger les corrélations d'échange<sup>7</sup>.

Il reste à déterminer la valeur du paramètre  $\eta$ . Si le système est à l'équilibre dans la limite thermodynamique, les fluctuations autour de la valeur moyenne de  $\eta$  notée  $\bar{\eta}$  seront faibles<sup>8</sup> si bien que l'on approximera  $\eta$  par  $\bar{\eta}$ . Afin de calculer cette valeur, considérons la 'réaction chimique' [14] qui consiste à créer un site doublement occupé et un trou à partir de la mer de Fermi. L'équation bilan d'une telle réaction s'écrit (equ. 1.40) :

$$(N_{\uparrow} - N_d) + (N_{\downarrow} - N_d) \rightleftharpoons \frac{\bar{\eta}}{\eta} N_d + (L - N_{\uparrow} - N_{\downarrow} - N_d) \quad (1.40)$$

ce qui donne  $\bar{\eta}$  avec la loi d'action de masses (equ. 1.41) :

$$\bar{\eta}^2 = \frac{[n_d][1 - n_{\uparrow} - n_{\downarrow} - n_d]}{[n_{\uparrow} - n_d][n_{\downarrow} - n_d]} \quad (1.41)$$

où  $n_d, n_{\uparrow}, n_{\downarrow}$  sont les 'concentrations', définies comme  $n_d = N_d/L, n_{\uparrow} = N_{\uparrow}/L, n_{\downarrow} = N_{\downarrow}/L$ . Dans le cas à demi-remplissage,  $n_{\uparrow} = n_{\downarrow} = 1/2$ , on a (equ. 1.42) :

$$\bar{\eta}^2 = \frac{2n_d}{1 - n_d} \quad (1.42)$$

L'énergie à minimiser par rapport à ce paramètre comprend les deux termes, coulombien et cinétique. La contribution coulombienne est simple à calculer puisqu'il suffit de noter que chaque site doublement occupé contribue par un terme  $U$ . Pour calculer la contribution cinétique, on peut isoler un cluster de deux sites adjacents du reste du réseau. Ce cluster peut être occupé de seize manières distinctes : quatre configurations où un seul des sites est simplement occupé et l'autre vacant, quatre configurations où un site est doublement occupé et l'autre simplement occupé, quatre configurations avec les deux sites vides, ou doublement occupés, et enfin, quatre configurations avec les deux sites simplement occupés. Ces configurations sont pondérées par un facteur  $\sqrt{\eta}, \sqrt{\eta}, \eta$  et 1, respectivement. Le facteur de normalisation de ce cluster est donc  $\mathcal{N} = 4(1 + \eta)^2$ . Dans le cas de la mer de Fermi non-interagissante, la largeur de bande  $\epsilon$  vaut (equ. 1.43) :

$$\frac{|\epsilon|}{zt} = \frac{1}{16} (\langle \Psi_{N-1}^{\uparrow e} | \Psi_{N-1}^{e \uparrow d} \rangle + \langle \Psi_{N-1}^{d \downarrow} | \Psi_{N-1}^{d \downarrow} \rangle + \langle \Psi_{N-1}^{de} | \Psi_{N-1}^{\downarrow \uparrow} \rangle + \langle \Psi_{N-1}^{\uparrow \downarrow} | \Psi_{N-1}^{\downarrow \uparrow} \rangle ) \quad (1.43)$$

Les quatre processus de saut correspondant, ainsi que la pondération avant et après le saut, sont (figure 1.6) :

---

7. Du fait de cette approximation, le modèle de Brinkman-Rice ne peut pas décrire

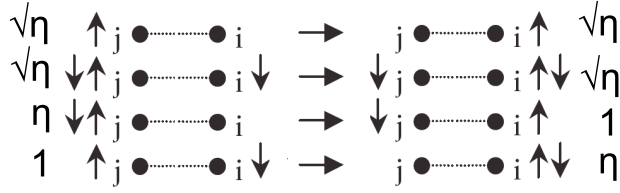


FIGURE 1.6 – Représentation des différents processus de sauts cinétiques ainsi que la pondération des différentes configurations avant et après saut.

chaque processus de saut contribue par une pondération  $\eta$ . De la même façon que pour l'équation 1.6, on obtient donc que le terme cinétique est égal à (equ. 1.44) :

$$K = -4|\epsilon| \frac{4\eta}{(1+\eta)^2} \quad (1.44)$$

L'énergie totale à minimiser par rapport à  $\eta$  est donc (equ. 1.45) :

$$E[\eta] = \frac{-4|\epsilon|\eta}{(1+\eta)^2} + \frac{U\eta}{2(1+\eta)} \quad (1.45)$$

On obtient donc, pour  $0 < U < U_{cr}$  (equ. 1.46) :

$$\eta_0 = \frac{1 - U_{cr}}{1 + U_{cr}} \quad (1.46)$$

et  $\eta_0 = 0$  pour  $U > U_{cr}$  où la valeur critique  $U_{cr} = 8|\epsilon|$ . Le nombre de sites doublement occupés est (equ. 1.47) :

$$n_d = \frac{1}{4} \left(1 - \frac{U}{U_{cr}}\right) \quad (1.47)$$

Il apparait alors que pour  $U = U_{cr}$  la double occupation des sites est interdite. Ainsi, un électron ne peut se propager de site en site, puisque sa propagation entraine l'apparition de sites doublement occupés. La formulation de Brinkman Rice fait donc apparaître une *transition Métal-Isolant* pour une valeur critique de la répulsion sur site.

---

l'apparition d'un ordre magnétique

8. Ceci peut aussi être vu comme utiliser la formule de Stirling, pour l'expression des factorielles provenant des questions de dénombrement. La présentation faite ici est bien plus intuitive physiquement.

### 1.6.1 la connexion avec le liquide de Fermi

Cette dérivation permet d'étudier comment les paramètres du liquide de Fermi vont être affectés. Le résidu s'écrit, en fonction de la répulsion  $U$  (equ. 1.48) :

$$Z = 1 - \left(\frac{U}{U_{cr}}\right)^2 \quad (1.48)$$

L'image intuitive que l'on peut en donner est simple : au fur et à mesure que les doubles occupations seront interdites, les sauts entre sites vont se réduire, et donc les particules peuvent à peu se localiser dans l'espace réel et devenir moins bien définies dans l'espace réciproque, d'où la disparition progressive du résidu  $Z$ .

La masse effective correspondant à l'inverse du résidu, elle diverge donc comme (equ. 1.49) :

$$\frac{m^*}{m} = \frac{1}{1 - \left(\frac{U}{U_{cr}}\right)^2} \quad (1.49)$$

Elle entre dans deux quantités mesurables expérimentalement : le préfacteur de la partie linéaire en température de la chaleur spécifique électronique  $\gamma$  et le coefficient  $\chi_P$  de la susceptibilité magnétique de Pauli. ces deux quantités sont donc augmentées par rapport à celles d'un métal non corrélé. Le rapport de Wilson, défini comme le rapport  $\chi_P/\gamma$ , normalisé par  $(3\mu_B^2/\pi^2k_B^2)$ , s'écrit alors (equ. 1.50) :

$$W = \left(1 + \frac{U}{U_{cr}}\right)^2 \quad (1.50)$$

Et tend donc vers une valeur finie lorsque  $U$  tend vers  $U_{cr}$ . Ainsi, l'augmentation de la susceptibilité de Pauli est essentiellement à l'augmentation de la masse effective et non à la proximité d'une instabilité ferromagnétique de Stoner, pour laquelle *seule* la susceptibilité de Pauli et le rapport de Wilson divergent. Ceci est une conséquence du fait d'avoir négligé les corrélations d'échange.

Signalons enfin que la transition selon Brinkman-Rice peut aussi être obtenue en utilisant les bosons esclaves introduits par Kotliar et Ruckenstein [15]. Ceci revient à décrire l'espace de Hilbert d'un site par quatre bosons, auxquels on va imposer deux contraintes<sup>9</sup>, l'unicité de l'état sur le site ainsi que la conservation du spin. Ces contraintes sont ensuite traités comme des multiplicateurs de Lagrange dans une intégrale de chemin, dans laquelle l'approximation de point selle permet d'obtenir les résultats de Brinkman-Rice.

---

9. d'où le nom de 'bosons esclaves'

## 1.7 L'architecture de la Théorie du Champ Moyen Dynamique

### 1.7.1 Du problème sur réseau au champ moyen

La plupart des traitements perturbatifs prennent comme point de départ pour l'état non perturbé une base d'ondes planes, et il est alors difficile de pouvoir retrouver la limite atomique dans le cas de ce problème localisé. Il est donc pertinent dans ce cadre de prendre comme point de départ pour l'expansion perturbative la limite atomique, le terme cinétique faisant l'objet du développement. Ce traitement a été proposé par Hubbard des 1964 [16], puis reformulé par Metzner en 1991 [17], ce qui a conduit par la suite à la formulation de la Théorie du champ Moyen Dynamique [18] [19] [20] [21]<sup>10</sup>. Ce choix de la limite atomique comme point de départ, puis l'introduction du terme cinétique en perturbation revient en fait à 'brancher' le couplage entre sites, c'est à dire étudier l'influence de l'environnement sur un site particulier, et donc se ramener à une théorie de champ moyen. Le grand mérite de la DMFT est de tenir compte des fluctuations *temporelles* (Figure 1.7)

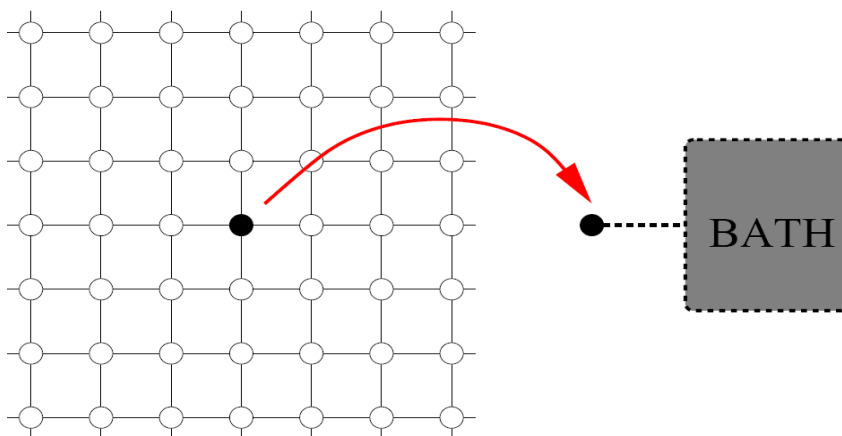


FIGURE 1.7 – Représentation schématique de l'idée du champ moyen. Un site du réseau est singularisé et couplé de façon autocohérente à un bain.

Cette dérivation se ramène à considérer un exemple 'archétypal' d'hamiltonien décrivant une impureté couplé à un bain : l'hamiltonien d'Anderson (equ. 1.51) :

---

<sup>10</sup>. Pour un lien entre la Théorie du Champ Moyen Dynamique et les approches en dimension infinies préexistantes, on pourra consulter la référence [9]

$$H = \sum_k \epsilon_k c_k^\dagger c_k + U \sum_{d\sigma} n_{d\sigma} n_{-d\sigma} + T_d (n_{d\sigma} + n_{d-\sigma}) + \sum_k V_{kd} (c_k^\dagger c_d + c_d^\dagger c_k) \quad (1.51)$$

Où le premier terme correspond à l'hamiltonien décrivant le bain métallique, le second terme à la répulsion coulombienne des deux électrons sur site, et enfin le dernier terme décrit l'hybridation entre l'impureté et le bain métallique. le paramètre important de ce modèle est le paramètre mesurant cette hybridation  $\Delta(i\omega_n)$  (equ. 1.52) :

$$\Delta(i\omega_n) = \sum_k \frac{|V_{kd}|^2}{i\omega_n - \epsilon_k} \quad (1.52)$$

Le problème est reformulé en introduisant une action effective pour l'impureté, écrite en temps imaginaire (equ. 1.53)<sup>11</sup> :

$$S = \int_0^\beta d\tau \int_0^\beta d\tau' \sum_\sigma c_\sigma^\dagger(\tau) \mathcal{G}_0^{-1}(\tau - \tau') c_\sigma(\tau') + U \int_0^\beta n_\uparrow(\tau) n_\downarrow(\tau) d\tau \quad (1.53)$$

Où le propagateur d'un électron du bain sur l'impureté s'écrit (equ. 1.54) :

$$\mathcal{G}_0^{-1}(i\omega_n) = i\omega_n + \mu - \epsilon_0 - \Delta(i\omega_n) \quad (1.54)$$

Le premier terme correspond au transfert d'un électron du bain vers l'impureté au temps  $\tau$  puis au retour de cet électron dans le bain au temps  $\tau'$ , c'est à dire à l'exploration de cette impureté par un electron du bain, tandis que le second terme mesure la répulsion coulombienne des électrons présents sur le site de l'impureté.

La self-énergie de ce propagateur est défini comme (equ. 1.55) :

$$\Sigma_{imp} = \mathcal{G}_0^{-1}(i\omega_n) - G^{-1}(i\omega_n) \quad (1.55)$$

Tandis que la self energie du problème sur réseau est définie avec la fonction de Green du réseau, dont la transformée de Fourier spatiale est (equ. 1.56) :

$$G(k, i\omega_n) = \frac{1}{i\omega_n + \mu - \epsilon_0 - \epsilon_k - \Sigma(k, i\omega_n)} \quad (1.56)$$

---

<sup>11</sup>. Cet ecriture de l'action en temps imaginaire revient formellement ramener le terme  $e^{-\beta H}$  à un opérateur évolution  $e^{-iHt}$ . La moyenne thermodynamique est donc écrite comme si le système parcourait l'intervalle de temps dans un temps imaginaire variant de 0 à  $\beta$ . Ceci correspond à l'extension à température finie du formalisme présenté à température nulle [5]. Les fréquences sont maintenant des fréquences complexes, les fréquences de Matsubara. Les résultats de température nulle peuvent être obtenus par prolongement analytique  $i\omega_n \rightarrow \omega + i0^+$ .

Or jusqu'ici, le site a été choisi arbitrairement dans le réseau, il faut donc restaurer l'invariance par translation, ce qui revient à imposer que la self-energie de l'impureté correspond à la self-énergie locale du réseau, soit (equ. 1.57).

$$\Sigma_{imp} = \Sigma_{ii} \text{ et } \Sigma_{ij} = 0 \quad (1.57)$$

Ceci lie donc la fonction de Green du réseau et le propagateur du bain à l'impureté. En réinjectant l'équation (1.57) dans l'équation (1.56), puis en sommant sur  $k$ , de façon à 'localiser' ce qui, donne pour l'expression de la fonction de Green (equ. 1.58) :

$$\sum_k \frac{1}{\Delta(i\omega_n) + G(i\omega_n)^{-1} - \epsilon_k} = G(i\omega_n) \quad (1.58)$$

D'où, en définissant la densité d'états pour le système sans interactions  $D(\epsilon) = \sum_k \delta(\epsilon - \epsilon_k)$ , cette condition se réécrit (equ. 1.59) :

$$\int d\epsilon \frac{D(\epsilon)}{\Delta(i\omega_n) + G(i\omega_n)^{-1} - \epsilon} = G(i\omega_n) \quad (1.59)$$

Ce qui conduit donc à la boucle d'autocoherence représentée figure 1.8.

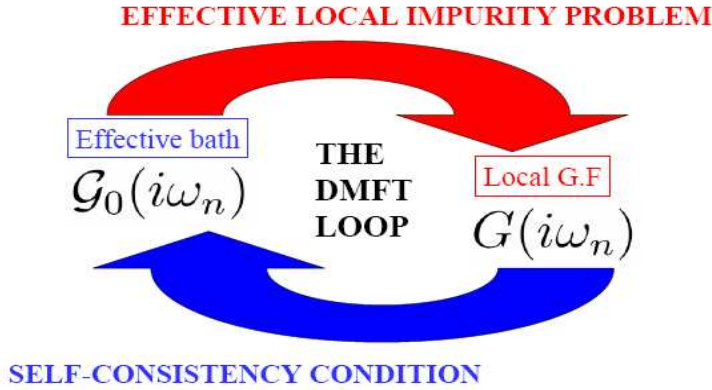


FIGURE 1.8 – Boucle d'autocoherence de la Théorie du Champ Moyen Dynamique. La boucle est amorcée par la proposition d'une fonction d'essai pour la fonction de Green  $\mathcal{G}(i\omega_n)$ . La self-énergie locale est alors réinjectée dans l'expression de la fonction de green  $G(i\omega_n)$ , selon l'équation 1.55. Ceci permet de déterminer la fonction de Green du bain, à partir de laquelle  $\mathcal{G}(i\omega_n)$  est de nouveau calculé, jusqu'à atteindre la convergence.

Le problème se retrouve donc à résoudre le problème d'impureté pour pouvoir assurer cette autocohérence.

### 1.7.2 L'interpolation entre deux limites

Il est alors intéressant d'examiner comment les approximations qui ont été présentées apparaissent comme des cas limites de la DMFT. L'approximation la plus triviale consiste à prendre le cas où  $U=0$ . Dans ce cas, l'action 1.53 se réduit à celle d'une particule libre : les électrons n'expérimentent pas de répulsion sur le site de l'impureté et la fonction de Green de couplage devient identique à la fonction de Green du système non interagissant.

Le cas où  $t=0$  entraîne :  $\Delta(i\omega_n) = 0$ , c'est à dire que l'impureté n'est plus hybridée au bain. Ceci revient donc à considérer que la fonction de Green est purement locale, ce qui correspond à l'approximation de Hubbard I<sup>12</sup>.

Le grand mérite de la DMFT est de pouvoir interpoler entre ces deux limites simples, et de pouvoir décrire aussi bien les structures à basse énergie comme le pic étroit de quasi-particules correspondant au métal corrélé décrit par Brinkman-Rice, et à haute énergie les structures correspondant aux bandes de Hubbard de l'isolant 1.9. Les solutions font apparaître deux valeurs critiques de  $U$ , notées  $U_{C1}$  et  $U_{C2}$ . Pour une valeur de la répulsion comprise entre ces deux valeurs critiques, il y a coexistence d'une phase métallique et d'une phase isolante.

Nous avons ici revu les grandes idées et les premiers traitements de la Transition Métal-Isolant dans son cas le plus simple. Une telle présentation va permettre ensuite d'appréhender pourquoi les  $AM_4X_8$  sont des isolants de Mott faibles et préparer à l'interprétation des résultats expérimentaux des mesures de transport et de microscopie/spectroscopie tunnel, et de proposer quelques premières pistes pour une description du phénomène.

---

12. Le lien entre la DMFT et les approximations de Hubbard I et Hubbard III est explicité dans la référence [20]

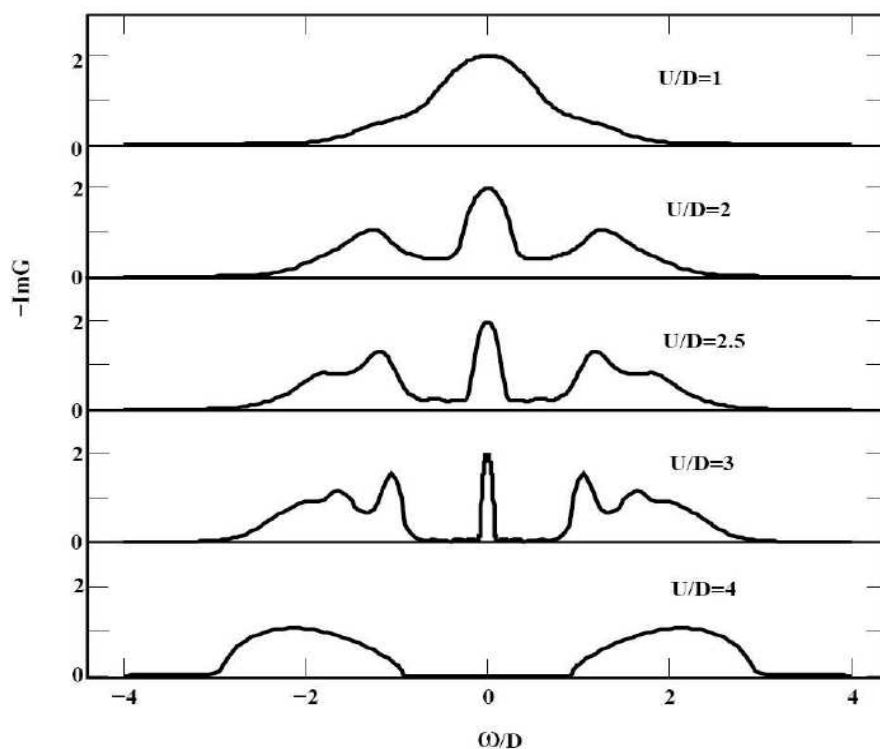


FIGURE 1.9 – *Fonction spectrale locale obtenue pour une densité d'états non-interagissante elliptique, dans le cadre de la DMFT. La largeur de bande non-interagissante est notée  $D$ . Pour  $U/D = 4$ , la fonction spectrale correspond à deux bandes de Hubbard (Isolant de Mott). pour  $U/D = 1$ , la fonction spectrale correspond à un pic de quasi-particules (Metal corrélé). Les régimes intermédiaires montrent une structure à trois pics. D'après Georges *et al.* [21]*





## Chapitre 2

# La cristallographie et la transition résistive dans les $AM_4X_8$

Nous présentons ici la cristallographie de la famille des spinelles lacunaires de formule  $AM_4X_8$  ou  $A = Ga, Ge, M = V, Nb, Ta$  et  $X = S, Se$ , en insistant sur la présence de clusters de métaux de transition, qui fait d'eux des isolants de Mott faibles. Nous décrivons ensuite comment les mesures de transport conduites durant la thèse de Cristian Vaju [3] ont mis en évidence la transition résistive dans ces composés ainsi que l'effet du dopage ainsi que l'interprétation des mesures de transport par un modèle à deux fluides, correspondant à deux canaux de conduction en parallèle. Nous montrerons par la suite comment les expériences STM ont montré qu'ils trouvaient leur origine dans l'existence d'inhomogénéités nanométriques dans les échantillons transités.

### 2.1 De $LaVS_3$ à $GaTa_4Se_8$

#### 2.1.1 Les 'Misfits' et le Lego dans la chimie du solide

Les non-linéarités électriques qui ont stimulées ce travail n'ont pas été mises en évidence pour la première fois dans  $GaTa_4Se_8$  mais dans le composé lamellaire à feuillets désaccordés  $(LaS)_{1.196}VS_2$ , préparé et étudié à Nantes lors de la thèse de Laurent Cario [35]. Si les structures cristallines de  $(LaS)_{1.196}VS_2$  et de  $GaTa_4Se_8$  apparaissent à première vue fort différentes, des analogies structurales peuvent être mises en évidence si l'on analyse l'architecture générale et que l'on découpe 'au ciseau' la structure afin d'en isoler une 'brique cristallographique', à laquelle on aura pu associer les propriétés électroniques pertinentes. La première structure ainsi analysée et la brique cristallographique identifiée, ce jeu de Lego chimique autorise donc une

démarche rationnelle pour la conception et l'étude de nouveaux composés, où la propriété associée à cette brique sera exaltée [36, 37]. Notons que la démarche développée autour de la cristallographie des cuprates supraconducteurs est assez similaire puisqu'elle correspond à trancher parallèlement à (100) la structure perovskite pour en engendrer le plan  $\text{CuO}_2$ , 'brique chimique 2D' à laquelle la supraconductivité est associée (Dogma I d'Anderson) puis à empiler selon différentes séquences possibles ce plan  $\text{CuO}_2$  avec les différents plans réservoirs de charges [36, 39, 40]. Dans le cas de  $(\text{LaS})_{1.196}\text{VS}_2$  à  $\text{GaTa}_4\text{Se}_8$ , le découpage sera poussé un cran plus loin, puisque c'est à l'intérieur du feuillet  $\text{VS}_2$  que sera identifié cette brique cristallographique, point de départ du travail sur les  $\text{AM}_4\text{X}_8$

$(\text{LaS})_{1.196}\text{VS}_2$ , noté par la suite 'LaVS<sub>3</sub>' est un matériau lamellaire à feuillets désaccordés ou *misfit* : sa structure résulte de l'empilement selon l'axe  $c$  de deux types de feuillets. Le feuillet  $\text{VS}_2$  nommé 'feuillet H' dérivant de la structure  $\text{CdI}_2$ , où l'atome de métal de transition est en coordinance octaédrique, les octaèdres partageant les arêtes, et un feuillet LaS nommé 'feuillet Q' de type NaCl déformé, de deux couches atomiques, leur structure étant présentées sur la figure 2.1.

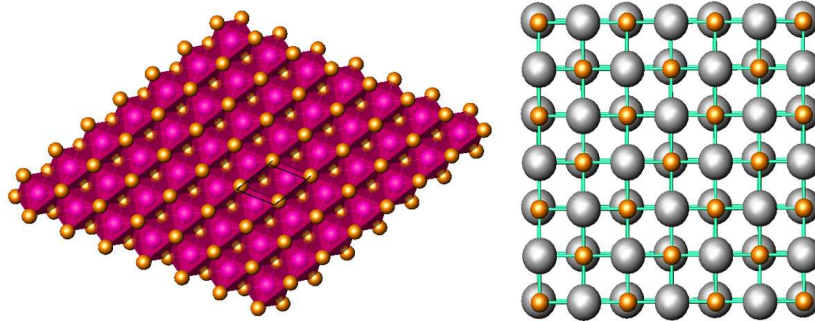


FIGURE 2.1 – Structures idéales des feuillets 'H' de type  $\text{CdI}_2$  et 'Q' de type  $\text{NaCl}$

Si la périodicité selon l'axe  $c$  est assurée par la régularité de la séquence de l'empilement des feuillets, le désaccord concerne les paramètres de maille dans le plan des différents feuillets, avec un rapport  $a_H/a_Q$  non rationnel, ce rapport se reliant à la formule structurale  $[\text{LaS}]_{1+x}[\text{VS}_2]$  par  $1+x = 2a_H/a_Q$ . Une grande partie de la richesse des propriétés physiques de ces matériaux tient à un transfert électronique du feuillet Q vers le feuillet H, ou, en d'autres termes, à une 'oxydation' du feuillet Q par le feuillet H [35].

Comparé aux autres composés contenant des feuillets  $\text{VS}_2$ , tels que  $\text{LiVS}_2$ , la déviation du feuillet  $\text{VS}_2$  dans  $\text{LaVS}_3$  par rapport à une structure régulière de type  $\text{CdI}_2$  est particulièrement forte : ainsi, les distances vanadium-vanadium sont modulées et varient de 3.05 à 3.71 Angstroms, soit près de 10% par rapport à la distance moyenne : 3.38 Angstroms. Il est donc possible de ‘découper’ ce feuillet pour en isoler des clusters linéaires de vanadium (figure 2.2). La question est maintenant de discuter l’influence de cette modulation sur les propriétés électroniques.

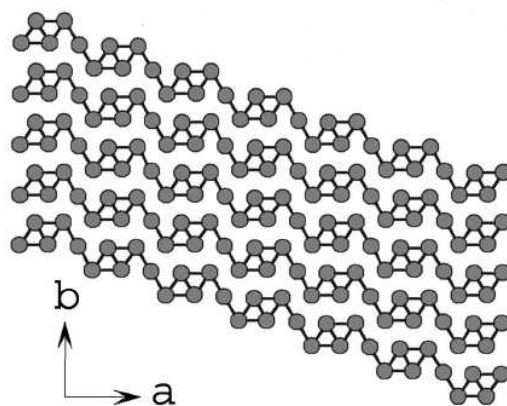


FIGURE 2.2 – *Illustration de la modulation des distances vanadium-vanadium dans le feuillet H de  $\text{LaVS}_3$ . Seules les distances V-V inférieures à la distance moyenne, 3.38 Angstroms, sont représentées : D’après Cario et al.[38]*

### 2.1.2 $\text{LaVS}_3$ , de bien étranges propriétés électroniques

Les mesures de résistivité et de susceptibilité magnétique effectuées sur  $\text{LaVS}_3$  [38] sont *a priori* contradictoires. La susceptibilité magnétique, de type Pauli, indépendante de la température, ainsi que les mesures de conductivité optique suggèrent l’existence d’électrons itinérants, bien que la forte valeur de la susceptibilité indique un rôle important pour les corrélations électroniques. Cependant les mesures de résistivité montrent à basse température un comportement de type loi de Mott, avec  $\rho = \exp(T_0/T)^{1/4}$ , témoignant d’un transport par saut. La structure de bandes calculée à partir de la structure *moyenne* prévoit un comportement métallique, et les états au niveau de Fermi majoritairement composés des orbitales  $3d$  du vanadium. Ces résultats sont tout à fait similaires à ceux obtenus sur  $\text{LiVS}_2$  qui est effectivement métallique. Une issue pour réconcilier ces observations *a priori* contradictoires est de tenir compte de la modulation des distances vanadium-vanadium et

donc de la formation de clusters linéaires. Ainsi, la délocalisation des électrons *intra-cluster* explique le comportement type ‘porteurs libres’ sondé par les mesures de susceptibilité et la conductivité optique, et le mouvement *inter-cluster* des porteurs par saut est sondé par les mesures de résistivité.

Néanmoins, le comportement de LaVS<sub>3</sub> devient encore plus singulier lorsque des champs électriques encore plus forts sont appliqués [38]. La figure 2.3 (a) a été obtenue en appliquant des pulses de courant DC dans une configuration à quatre points. Elle illustre la densité de courant en fonction du champ électrique, *parallèlement* au plan des feuillets. Si le comportement est ohmique à haute température, i.e. une dépendance linéaire de la densité de courant avec la tension, à basse température et au dessus d’un champ seuil correspondant à 50 V/cm, la densité de courant augmente dramatiquement avec le champ électrique. La figure 2.3(b), a été obtenue en superposant aux pulses DC, provoquant la transition, une petite oscillation sonde de 1 kHz et de 10 mV d’amplitude. La résistivité différentielle  $\rho = \frac{V_{AC}}{I_{AC}}$  est ensuite tracée en fonction de la tension du pulse DC. Elle illustre aussi ce basculement d’un état de haute résistance vers un état de basse résistance, avec une chute de 6 ordres de grandeur, et un comportement hystérétique [figure 2.3].

On pourrait alors attribuer la modulation des distances à une Onde de Densité de Charge et la non-linéarité à son dépiégeage. Néanmoins, les champs seuil des non-linéarités dans LaVS<sub>3</sub> sont supérieurs de un à deux ordres de grandeurs à ceux habituellement rencontrés dans le dépiégeage des Ondes de Densité de Charge. De plus des mesures de résistivité conduites jusqu’à 700°C ne montrent pas l’apparition d’une métallicité et la figure de diffraction ne montre pas non plus de pics satellites entre 300K et 10K. Ces faits amènent donc à exclure le dépiégeage d’une Onde de Densité de Charge.

Ainsi, ce travail sur LaVS<sub>3</sub> permet de penser que les non-linéarités électriques observées trouvent une partie de leur origine dans la clusterisation des atomes de vanadium. Ce lien Structure-Propriété amène donc à rechercher si d’autres composés présentant des clusters de vanadium montreraient des effets similaires. Or en 1995, Y. Satoo et A. K. Rastogi montrent que des pastilles pressées de GaV<sub>4</sub>S<sub>8</sub> et de Ga(V<sub>4</sub>Zn<sub>0.02</sub>)S<sub>8</sub> présentent aussi une conductivité de type loi de Mott et des non-linéarités électriques, avec un basculement vers un état de basse résistance pour des champs électriques de l’ordre de 10 V/cm [41]. Les résultats sont interprétés en terme d’une conduction par saut entre les clusters de vanadium et comme l’existence d’un ‘verre de Wigner’. Verre de Wigner dont on pourrait donner l’image intuitive d’un cristal de Wigner, résultant de la localisation des électrons à basse densité, modulé par un potentiel de piégeage aléatoire. Néanmoins, étant donné que ces mesures sont conduites sur des pastilles polycristallines et non des monocristaux, il est difficile de pouvoir attribuer ces propriétés de transport à un effet intrinsèque au matériau ou à la polycristallinité de l’échantillon.

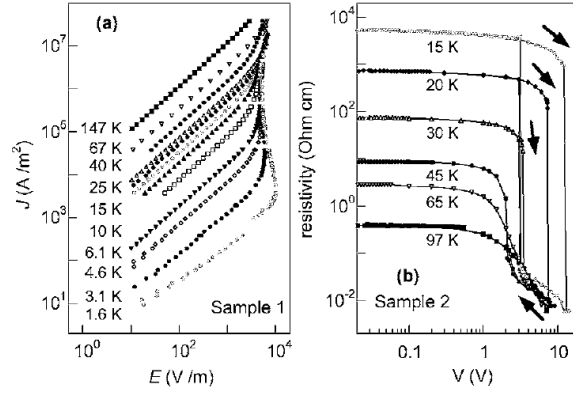


FIGURE 2.3 – *Transition résistive dans  $\text{LaVS}_3$ .* (a) Densité de courant en fonction du champ électrique dans  $\text{LaVS}_3$  (b) Illustration du basculement vers un état de basse résistance avec comportement hystéretique : D’après Cario *et al.* [38]

Si ces résultats sont à considérer avec précaution, ils constituent un indice de l’existence de non-linéarités dans  $\text{GaV}_4\text{S}_8$  et par extension dans toute la famille des  $\text{AM}_4\text{X}_8$ .

## 2.2 Les $\text{AM}_4\text{X}_8$ , de singuliers isolants de Mott

### 2.2.1 La Structure des composés $\text{AM}_4\text{X}_8$

A température ambiante, tous les composés  $\text{AM}_4\text{X}_8$  sont cubiques, de groupe d’espace  $F4-3m$ , et isotypes à  $\text{GaMo}_4\text{S}_8$ . L’atome A est un atome de gallium, pouvant être substitué par le germanium, M est un métal de transition de la colonne du vanadium : vanadium, niobium, tantale, pouvant être substitué par le titane ou le molybdène, X est le chalcogène : soufre ou sélénium. Les deux atomes de chalcogène, non symétriquement équivalents sont notés  $X_1$  et  $X_2$ . L’atome A occupe la position spéciale 4a de coordonnées (0,0,0), les atomes de métal de transition et de chalcogène occupent les positions spéciales 16e et les positions (x, x, x), (x, -x, -x), (-x, x, -x) et (-x, -x, x) sont symétriquement équivalentes. Il est donc nécessaire de préciser seulement x pour chacun de ces atomes. Le tableau 2.2.1 présente donc les paramètres de maille et les différentes positions atomiques pour l’ensemble de la famille des  $\text{AM}_4\text{X}_8$ .

Considérons d’abord l’architecture générale de la structure. Ce type de structure peut être dérivé d’une structure spinelle  $\text{A}_2\text{M}_4\text{X}_8$  en supprimant de manière ordonnée la moitié des atomes A, ce qui réduit le groupe d’espace de  $Fd-43m$  à  $F-43m$ . Ceci entraîne le déplacement de l’atome de métal

Composé	a (Å)	$x_A$	$x_{X-1}$	$x_{X-2}$	$x_M$	référence
Position	-	4a	16e	16e	16e	-
GaV <sub>4</sub> S <sub>8</sub>	9.666	0	0.6293	0.1358	0.6060	Pocha <i>et al.</i> (2000) [43]
GaV <sub>4</sub> Se <sub>8</sub>	10.138	0	0.6034	0.1363	0.6322	Haeuseler <i>et al.</i> (2001) [44]
GaNb <sub>4</sub> Se <sub>8</sub>	10.42	0	0.6357	0.1344	0.6031	Pocha <i>et al.</i> (2005) [45]
GaTa <sub>4</sub> Se <sub>8</sub>	10.35	0	0.6357	0.1354	0.6025	Pocha <i>et al.</i> (2005) [45]
GeV <sub>4</sub> S <sub>8</sub>	9.655	0	0.6305	0.1349	0.6043	Johrendt (1998) [46]
GaTi <sub>4</sub> S <sub>8</sub>	9.9083	0	0.6263	0.1318	0.61384	Vaju <i>et al.</i> (2008) [47]

TABLE 2.1 – paramètres de maille, et positions atomiques dans les  $AM_4X_8$

de transition de sa position idéale : le centre de l’octaèdre de chalcogène. Le déplacement de l’atome conduit à une dissymétrie des distances métal-métal, entraînant d’un côté l’apparition de liaisons métal-métal et donc la formation de clusters tétraédriques, et de l’autre, une distance importante entre ces clusters métalliques. Les distances métal-métal inter et intra-cluster sont regroupées dans le tableau 2.2.1. De ces distances, on peut définir un paramètre géométrique quantifiant cette distortion, et donc la formation de clusters métalliques : le degré de clusterisation défini comme  $D^{MM} = 100 \cdot ((d_{inter-cluster} / d_{intra-cluster}) - 1)$ .

Composé	$d_{inter-cluster}$	$d_{intra-cluster}$	$d_{M-M}$	$D^{MM}$	$D^{MX}$
GaV <sub>4</sub> S <sub>8</sub>	3.963	2.896	2.86	36	10.15
GaV <sub>4</sub> Se <sub>8</sub>	4.202	2.964	2.86	41	10.60
GaNb <sub>4</sub> Se <sub>8</sub>	4.320	3.026	2.92	43	9.66
GaTa <sub>4</sub> Se <sub>8</sub>	4.322	3.002	2.90	44	9.58
GeV <sub>4</sub> S <sub>8</sub>	3.980	2.847	2.86	39	11.29
GaTi <sub>4</sub> S <sub>8</sub>	3.8158	3.1905	2.90	19.6	6.15

TABLE 2.2 – Distances inter-cluster et intra-cluster dans les  $AM_4X_8$ , distances inter-atomiques dans les métaux massifs  $d_{M-M}$ , degré de clusterisation  $D^{MM}$  et degré de distortion  $D^{MX}$ .

A ce stade, la structure peut être représentée comme un empilement type NaCl de clusters métalliques tétraédriques et de tétraèdres centrés sur l’atome A,  $AX_4$ , ainsi représentée sur la figure 2.4. Cette vision de la structure illustre le clivage observé sur les cristaux de GaTa<sub>4</sub>Se<sub>8</sub>, survenant selon les plans (100), brisant des liaisons M-X<sub>2</sub>. Ainsi, les marches observées dans les images STM des surfaces clivées, correspondent à une ‘monocouche’ de clusters métalliques et de tétraèdres centrés sur le le gallium : leur hauteur est la moitié du paramètre de maille.

Présentons la structure détaillée du cluster [45]. Du fait du déplacement de l’atome de métal de transition du centre de l’octaèdre et de l’établisse-

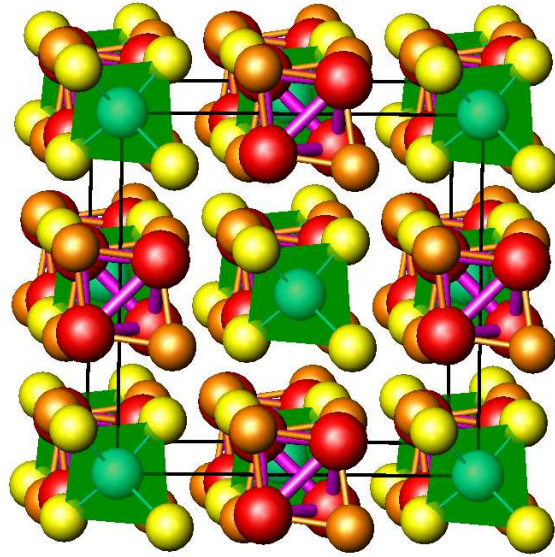


FIGURE 2.4 – Représentation de la structure des  $AM_4X_8$  comme un empilement type NaCl de clusters métalliques  $M_4X-1_4$  (atomes métalliques en rouge, atomes X-1 en orange, liaison M-M en violet) et de tétraèdres  $AX-2_4$  centrés sur l'atome A (en vert) [42]

ment de liaisons métal-métal, sa coordination devient relativement complexe et est du type 3+3+3. Trois liaisons correspondent à l'établissement des liaisons métal-métal. Les longueurs de ces liaisons, notées comme  $d_{inter-cluster}$  dans le tableau 2.2.1 sont similaires aux distances interatomiques rencontrées dans les métaux massifs. Les deux atomes de chalcogène non symétriquement équivalents jouent un rôle différent par rapport au métal et les liaisons métal-chalcogène se divisent maintenant en deux groupes. La plus courte liaison métal-chalcogène est la liaison  $M-X_1$  : les atomes de chalcogène  $X_1$  réalisent aussi un 'pontage' entre deux atomes métalliques du *même* cluster [figure 2.5], le cluster métallique ainsi étendu peut être représenté comme dérivant d'une structure cubane déformée, où atomes de métal de transition et chalcogène  $X_1$  alternent aux sommets. La distance entre les atomes  $X_2$  et le métal de transition plus longue, et ces atomes pontent les clusters métalliques entre eux et constituent les sommets des tétraèdres centrés sur le gallium. Des différentes distances métal-chalcogène, on peut définir le degré de distortion qui mesure la déviation de la coordination du métal par rapport à une coordination octaédrique idéale, défini comme  $D^{MX} = 100 \cdot ((d_{M-X_2}/d_{M-X_1}) - 1)$  présentées dans le tableau 2.2.1.



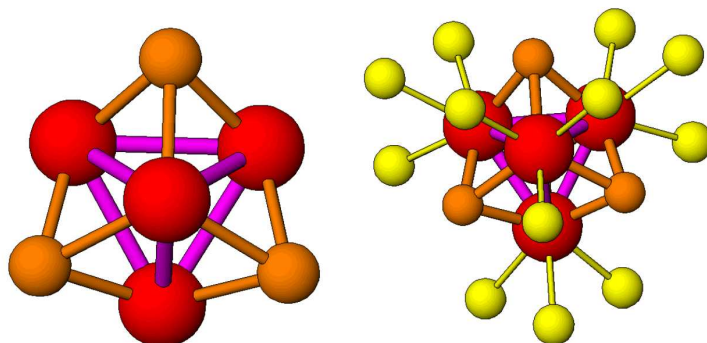


FIGURE 2.5 – Représentation du cluster métallique comme dérivant d'une structure cubane, avec les 4 atomes de chalcogène  $X_2$ , puis le cluster 'habillé' des atomes  $X_2$ , sommets des tétraèdres centrés sur le gallium et réalisant le pontage entre les différents clusters.

### 2.2.2 Une unité corrélée moléculaire

On peut maintenant aborder la structure électronique de ce cluster. La combinaison des orbitales  $d$  dans une symétrie tétraédrique aboutit à 6 orbitales moléculaires de représentation irréductible, par énergie croissante  $a_1$ , non dégénéré,  $e$  deux fois dégénéré, et  $t_2$  trois fois dégénéré. Le calcul de la densité électronique correspondant à chacune de ces orbitales moléculaires sur  $GeV_4S_8$ , présentée sur la figure 2.6 permet de discuter au moins qualitativement la structure électronique du cluster : Pour l'orbitale  $a_1$ , les électrons sont localisés entre les atomes métalliques, selon les diagonales du tétraèdre. Cette orbitale a donc un caractère fortement liant. Dans les orbitales  $e$  et  $t_2$ , la densité de charge est maximale autour des atomes métalliques. Ces orbitales sont donc faiblement liantes.

En affectant les valences formelles -2 au chalcogène et +3 au gallium, le nombre d'électrons à affecter au remplissage des orbitales moléculaires du cluster est donc :  $n_{cluster} = 4n_{s+d} - 16 + 3$ . Le choix du métal de transition fixe donc le remplissage du diagramme d'orbitales moléculaires. Les métaux de la colonne du vanadium (V, Nb, Ta) ont 5 électrons  $d$ , d'où 7 électrons sur le cluster et donc un électron dans l'orbitale  $t_2$ . Dans le cas du composé au germanium  $GeV_4S_8$ , où la valence formelle du germanium est +4, un calcul identique permet de montrer qu'il existe 8 électrons par cluster. Considérons enfin le cas du composé 'GaTi<sub>4</sub>S<sub>8</sub>' : le titane portant 4 électrons  $d$  conduirait à remplir les orbitales moléculaires du cluster avec 3 électrons, d'où un électron dans l'orbitale  $e$ . Comme il sera discuté par la suite, les propriétés de ce composé diffèrent de celles des autres  $AM_4X_8$ . Le remplissage électro-

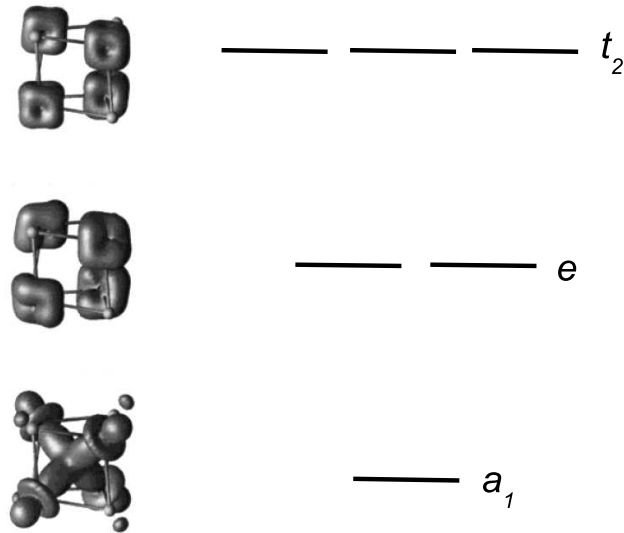


FIGURE 2.6 – Représentation de la répartition de la densité électronique calculée pour  $GeV_4S_8$  (isosurface correspond à une densité de  $0.04 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ ) et diagramme d'orbitales moléculaires.[43]

nique peut donc varier de 3 électrons (cas de ‘ $GaTi_4S_8$ ’ [47]) à 8 électrons ((cas de  $GeV_4S_8$ )). Les électrons ‘actifs’ sont donc dans les orbitales  $e$  ou  $t_2$ , délocalisés sur quatre sites métalliques.

Considérons le cas où l’électron ‘actif’ est porté par l’orbitale  $t_2$  : il est possible de se ramener à un modèle à un électron effectif, délocalisé sur les 4 atomes du cluster tétraédrique, mais pouvant difficilement se mouvoir d’un cluster à l’autre du fait de l’importance des distances inter-clusters. Ceci conduit à considérer les  $AM_4X_8$  comme des isolants de Mott ‘moléculaires’. Dans les isolants de Mott ‘classiques’ : les oxydes comme  $NiO$ , ou les chalcogénures tels que  $NiS$  et  $NiS_{2-x}Se_x$ , [6] la répulsion coulombienne sur site, correspondant au terme  $U$  de l’hamiltonien de Hubbard, s’exerce sur un site *atomique*. Dans les  $AM_4X_8$ , la répulsion coulombienne sur site s’exerce sur quatre atomes d’un site moléculaire [45]. La répulsion coulombienne est donc ‘diluée’ sur un site spatialement étendu. Les  $AM_4X_8$  sont donc, comparativement, des isolants de Mott ‘fragiles’, car l’énergie de répulsion coulombienne sur site et le terme de saut sont plus petits que dans les isolants de Mott ‘classiques’. La figure 2.7 illustre cette idée de l’isolant de Mott moléculaire.

Cette vision est cohérente avec des calculs de structure de bandes et plu-



FIGURE 2.7 – Représentation schématique d’un isolant de Mott classique, où la répulsion coulombienne a lieu sur un site atomique, et d’un isolant de Mott ‘à cluster’ où la répulsion coulombienne a lieu sur un site moléculaire. [43] [53]

sieurs faits expérimentaux : les mesures de susceptibilité magnétique conduites sur  $\text{GaNb}_4\text{S}_8$ , et ajustées avec une loi de type Curie-Weiss permettent d’obtenir un moment magnétique effectif  $\mu_{eff} = 1.76 \pm 0.04 \mu_B$  par groupement formulaire, ce qui correspond à un électron non apparié par cluster métallique. La constante de Curie-Weiss vaut  $\theta_{CW} = -298 \pm 13 \text{K}$ . Négative, elle témoigne de fortes interactions antiferromagnétiques entre les clusters. Les mesures de résistivité montrent un comportement de type semiconducteur, avec une conductivité thermiquement activée dont les énergies d’activation sont de l’ordre de 0.1 eV. A basse température, les mesures de résistivité révèlent une conductivité par saut. Ces énergies d’activation sont quasi-identiques aux gaps obtenus par des mesures de conductivité optique. Enfin, les limites des calculs de structure de bandes par des méthodes de type DFT sur des matériaux corrélés sont bien connues. Sur les  $\text{AM}_4\text{X}_8$ , ils prédisent un comportement métallique. Le fait de devoir inclure un terme de répulsion supplémentaire (LDA +U) pour pouvoir reproduire la valeur du gap mesuré par conductivité optique et la susceptibilité magnétique correspondant à un électron localisé sur un cluster est une autre signature de l’importance des corrélations électroniques. Les structures de bandes calculées montrent une forte composante des orbitales  $d$  du métal de transition dans les bandes autour du gap, cohérente avec l’image des bandes de Hubbard.

Les  $\text{AM}_4\text{X}_8$  peuvent donc être considérés comme des isolants de Mott moléculaires, où la présence d’unités corrélées polyatomiques entraîne tout d’abord une diminution de la répulsion coulombienne sur site, et donc une proximité de la transition métal-isolant. Le fait de considérer des unités corrélées étendues entraîne aussi un plus grand nombre de degrés de liberté pour contrôler les propriétés électroniques du matériau, via les substitutions du métal de transition ou de l’atome A. On peut ainsi modifier de manière quasi-continue non seulement le remplissage électronique du cluster, mais

aussi les paramètres géométriques de la structure, tels que les distances et les angles. Ces paramètres géométriques contrôlent l’amplitude de saut, le terme cinétique de l’hamiltonien de Hubbard. Le diagramme de phase, représenté sur la figure 2.8, donne une vue d’ensemble des propriétés des  $AM_4X_8$ .

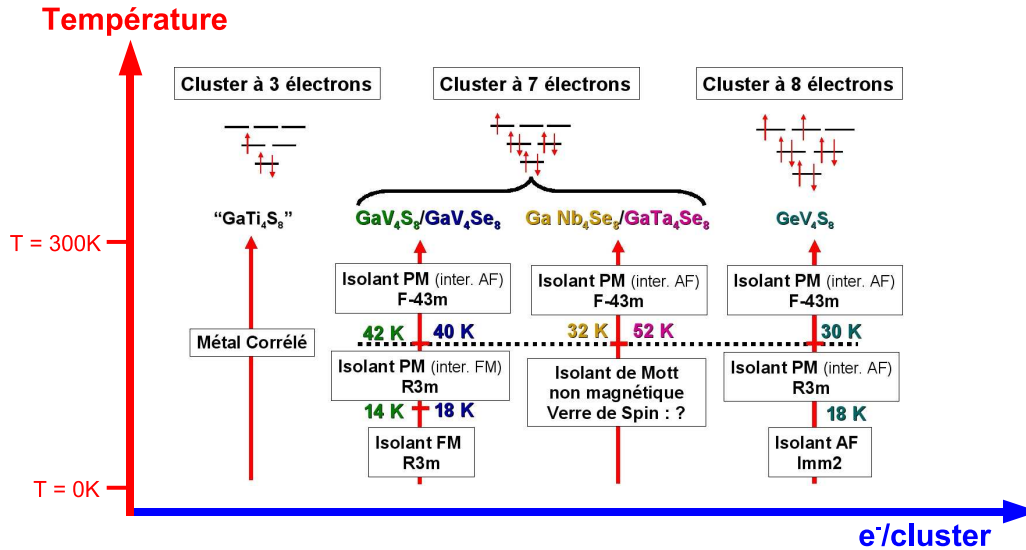


FIGURE 2.8 – Aperçu du diagramme de phase des  $AM_4X_8$  en fonction du nombre d’électrons sur le cluster et de la température. PM : Paramagnétique, AF : Antiferromagnétique, FM : Ferromagnétique. [3]

Si tous ces composés sont cubiques à température ambiante, à basse température, les composés au vanadium  $GaV_4S_8$ ,  $GaV_4Se_8$  et  $GeV_4S_8$  présentent une transition structurale vers une phase de symétrie rhomboédrique. Cette structure rhomboédrique se déduit de la structure cubique en étirant la structure cubique selon la direction (111). Elle entraîne une déformation du cluster et une levée de dégénérescence des orbitales  $t_2$ . Elle peut donc être comprise comme une distortion de type Jahn-Teller.

Parmi les différents membres de la famille, ‘ $GaTi_4S_8$ ’ se singularise en étant un métal corrélé [47], avec une résistivité croissante avec la température, une chaleur spécifique linéaire en T, et une susceptibilité magnétique de type Pauli. La forte valeur de rapport de Wilson  $R_W = \chi_P/\gamma = 1.57$  témoigne de fortes corrélations électroniques. Ce composé montre néanmoins des lacunes de gallium et sa formule exacte est  $Ga_{0.87}Ti_4S_8$ , les tentatives pour préparer le composé parfaitement stoechiométrique ont échoué. Le comportement métallique de  $GaTi_4S_8$  a été expliqué comme résultant de la diminution de la dissymétrie des liaisons métal-métal inter et intra-cluster comme en témoignent les valeurs du degré de clusterisation et du coefficient

de distortion comparés aux autres  $AM_4X_8$ . Le composé étant légèrement non-stéchiométrique, il pourrait aussi être suggéré que le caractère métallique de  $Ga_{0.87}Ti_4S_8$  serait expliqué par le ‘dopage’ d’un isolant de Mott à demi-remplissage [47]. Néanmoins, le caractère métallique subsiste si une partie du titane est substitué par du vanadium de façon à obtenir 3 électrons sur le cluster. Enfin, la description en terme d’orbitales moléculaires, se fondant sur une vision localisée, trouve ici ses limites dans la description de  $Ga_{0.87}Ti_4S_8$ .

### 2.2.3 Compositions mixtes et dopage dans les $AM_4X_8$

Le diagramme de phase proposé figure 2.8 suggère fortement d’explorer des compositions intermédiaires avec un remplissage non entier par cluster. De plus, la transition Métal-Isolant pouvant être provoquée dans un isolant de Mott aussi bien par modification du rapport  $t/U$ , c’est à dire de la largeur de bande que par modification du remplissage. La synthèse et l’étude d’échantillons dopés en électrons et en trou par rapport à  $GaTa_4Se_8$  est donc d’un intérêt immédiat pour préciser si la transition observée sous pulse électrique se rapprocherait d’une transition contrôlée par la largeur de bande plutôt que d’une transition contrôlée par le dopage. Le dopage en trou a pu être obtenu par substitution d’une partie du gallium par le zinc divalent, conduisant en première approximation à ‘ $(Ga_{1-x}Zn_x)Ta_4Se_8$ ’ et un dopage en électron de  $GaV_4S_8$  par substitution partielle du gallium par le germanium tétravalent conduisant à  $(Ga_{1-x}Ge_x)V_4S_8$ . Dans le cadre de cette thèse, seuls les échantillons dopés au zinc ont été étudiés.

#### La cristallographie de $(Ga_{1-x}Zn_x)Ta_4Se_8$

Le remplacement partiel du gallium par le zinc dans  $GaTa_4Se_8$  [3] apparaît plus complexe qu’une simple substitution. Le tableau (2.2.3), résultant des mesures conduites à l’IMN Nantes montre que la composition réelle, mesurée par la microsonde électronique, s’écarte significativement de la composition cible. Cette composition correspondrait à une substitution sur les sites du gallium seulement. De plus, la somme des pourcentages atomiques du gallium et du zinc dépasse la valeur attendue, 1, pour une substitution sur le site  $4a$ . Le zinc est donc en excès et occupe encore au moins un autre site de la structure.

Il faut alors rappeler que  $GaTa_4Se_8$  est une spinelle lacunaire et que seulement un site tétraédrique de la structure spinelle lacunaire sur deux est occupé. Il reste donc à rechercher le zinc sur le site lacunaire  $4c$ . Les affinements de structure conduits en introduisant le zinc sur ce site amènent à un remplissage quasi nul pour  $Ga_{0.92}Zn_{0.10}Ta_4Se_{7.90}$  de l’ordre de 5 *pourcents*, pour  $Ga_{0.91}Zn_{0.15}Ta_4Se_{7.95}$  et  $Ga_{0.77}Zn_{0.37}Ta_4Se_{7.98}$ . Ainsi, le site  $4c$  se remplit lors de l’introduction du zinc, et la formule cristallographique de ces

Composition cible	Composition réelle	Somme Ga+Zn	Dopage effectif
GaTa <sub>4</sub> Se <sub>8</sub>	Ga <sub>0.99(1)</sub> Ta <sub>4</sub> Se <sub>7.96(3)</sub>	0.99(1)	0
Ga <sub>0.95</sub> Zn <sub>0.05</sub> Ta <sub>4</sub> Se <sub>8</sub>	Ga <sub>0.92(2)</sub> Zn <sub>0.10(2)</sub> Ta <sub>4</sub> Se <sub>7.90(3)</sub>	1.02(4)	-0.04
Ga <sub>0.90</sub> Zn <sub>0.10</sub> Ta <sub>4</sub> Se <sub>8</sub>	Ga <sub>0.91(4)</sub> Zn <sub>0.15(1)</sub> Ta <sub>4</sub> Se <sub>7.95(2)</sub>	1.06(5)	+0.03
Ga <sub>0.85</sub> Zn <sub>0.15</sub> Ta <sub>4</sub> Se <sub>8</sub>	Ga <sub>0.87(1)</sub> Zn <sub>0.21(1)</sub> Ta <sub>4</sub> Se <sub>7.98(4)</sub>	1.08(2)	+0.03
Ga <sub>0.75</sub> Zn <sub>0.25</sub> Ta <sub>4</sub> Se <sub>8</sub>	Ga <sub>0.83(1)</sub> Zn <sub>0.28(2)</sub> Ta <sub>4</sub> Se <sub>8.03(1)</sub>	1.12(3)	+0.05
Ga <sub>0.5</sub> Zn <sub>0.5</sub> Ta <sub>4</sub> Se <sub>8</sub>	Ga <sub>0.77(2)</sub> Zn <sub>0.37(2)</sub> Ta <sub>4</sub> Se <sub>7.98(3)</sub>	1.14(4)	+0.05

TABLE 2.3 – *Compositions cible, composition réelle mesurée à la microsonde de Castaing et dopage effectif (électron par unité formulaire) des composés Ga<sub>1-y</sub>Zn<sub>y</sub>Zn<sub>z</sub>Ta<sub>4</sub>Se<sub>8</sub>. D’après la thèse de Cristian Vaju. [3]*

composées doit donc s’écrire en toute rigueur comme Ga<sub>1-y</sub>Zn<sub>y</sub>Zn<sub>z</sub>Ta<sub>4</sub>Se<sub>8</sub>, qui sera notée Ga<sub>1-y</sub>Zn<sub>y+z</sub>Ta<sub>4</sub>Se<sub>8</sub>. La figure 2.9 présente la structure de Ga<sub>0.91(4)</sub>Zn<sub>0.15(1)</sub>Ta<sub>4</sub>Se<sub>7.975</sub> en illustrant ces sites partiellement remplis par le second atome de zinc. Ainsi, le dopage *effectif* en électrons, noté  $x$ , doit donc s’écrire comme  $x = 2z - y$ . Ainsi ce dopage peut être *négatif*, et donc l’insertion de zinc permet d’obtenir un dopage effectif à la fois de type électron et de type trou (Tableau 2.2.3). Cette cristalochimie a une influence forte sur les propriétés de transport.

#### 2.2.4 la synthèse des AM<sub>4</sub>X<sub>8</sub>

La préparation des échantillons est décrite en détail dans la thèse de Cristian Vaju [3]. Décrivons en ici les grandes lignes. Elle commence par la préparation de poudres polycristallines. De telles poudres peuvent être préparées en mêlant dans les proportions stoechiométriques les différents éléments. Le mélange est ensuite enfermé dans un tube de silice fondue sous une pression d’argon de quelques milli-bar. Le tube est ensuite porté à des températures de l’ordre de 1100 °C pendant 15 heures, puis refroidi à température ambiante. Le produit de cette réaction est ensuite rebroyé sous argon dans une boîte à gants. Il est à nouveau chargé dans un tube de silice et porté à 1100 °C pendant 15 heures. A l’issue de ce chauffage, on obtient des poudres polycristallines. De telles poudres peuvent être frittées pour former des pastilles. Ces pastilles sont utilisables pour les études par des méthodes intégrales telles que la conductivité optique : du fait de la longueur de pénétration importante, cette technique est une sonde de volume, elle est donc peu sensible à la présence d’impuretés en faibles proportions volumiques. De plus, les AM<sub>4</sub>X<sub>8</sub> sont cubiques et donc optiquement isotropes.

Néanmoins, de telles pastilles posent problème dans les études de conductivité, où il sera difficile d’attribuer un effet intrinsèque au matériau ou à ses imperfections telles que les joints de grains. Enfin, de tels échantillons sont inutilisables pour une étude STM. Les monocristaux peuvent être préparés en

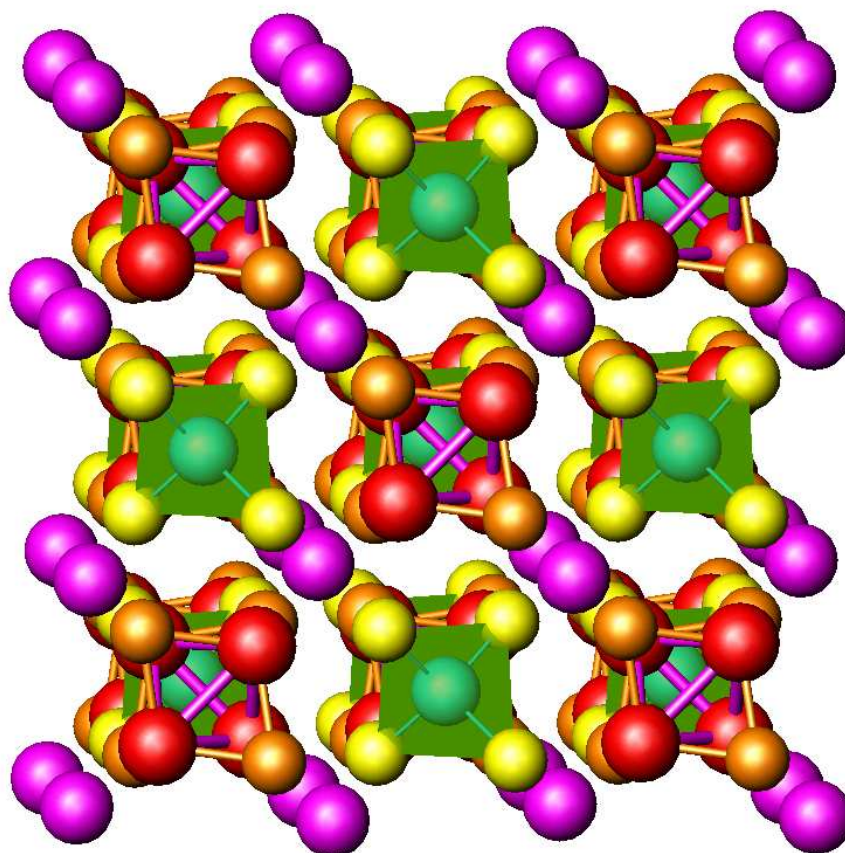


FIGURE 2.9 – Structure du composé  $Ga_{0.91(4)}Zn_{0.15(1)}Ta_4Se_{7.975}$ . Le site  $4c$  est partiellement occupé par des atomes de Zinc  $Zn_2$  représentés en violet, alors qu'il reste vide dans  $GaTa_4Se_8$ .

chauffant cette poudre dans un tube de silice fondue sous vide primaire avec un léger excès de sélénium. Si chaque matériau a sa 'recette' propre, toutes dérivent d'un fort chauffage à 950 °C pendant 24 heures puis un refroidissement lent jusqu'à la température ambiante au rythme de 2°C par heure.

A l'issue du transport à l'iode ou en excès de chalcogène, la plupart des cristaux présentent un faciès tétraédriques, montrant les faces (111) (figure 2.11). Les cubes sont rares, et l'on peut estimer grossièrement leur proportion à un cristal cubique pour quelques milliers de cristaux tétraédriques. De nombreux cristaux montrent un faciès en trémie. La taille typique des cristaux est de l'ordre de 100 à 300 microns ce qui complique sérieusement les mesures STM et impose un contrôle fin de la position de la pointe et de l'échantillon pour des mesures STM, et donc que le microscope soit muni d'une table XY. De plus, les cristaux étant tétraédriques mais se clivant se-



FIGURE 2.10 – *Résultat d'une synthèse dans un tube de silice*. L'excès de chalcogène (soufre) s'est condensé dans la partie gauche du tube. [3]

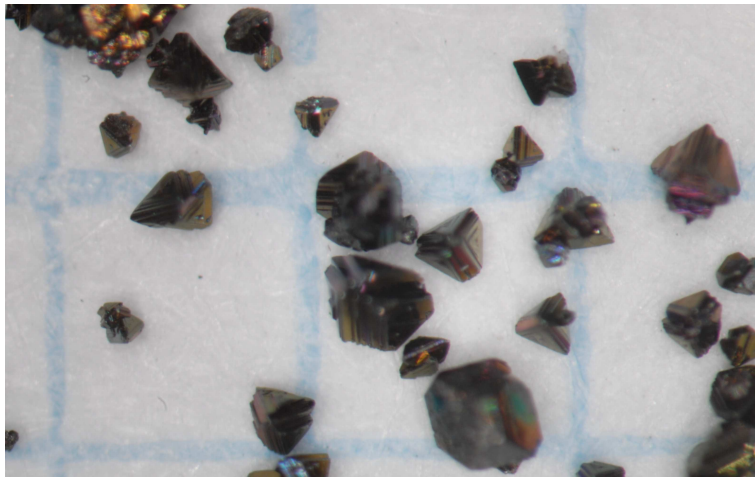


FIGURE 2.11 – *Cristaux tétraédriques de  $GaTa_4Se_8$* . Le quadrillage millimétrique en fond donne l'échelle [3]

lon les faces du cube, il est nécessaire de les disposer selon une arête pour pouvoir les cliver sous ultra-vide.

## 2.3 La transition résistive dans $GaTa_4Se_8$

Le comportement métallique ou isolant est grossièrement qualifié par la dépendance de la résistance en fonction de la température,  $\frac{dR}{dT} > 0$  pour un métal et  $\frac{dR}{dT} < 0$  pour un isolant. L'essentiel des mesures de transport consiste donc à mesurer  $R(T)$  en fonction de la température, ceci aussi bien dans une géométrie en deux points que dans une géométrie à quatre points<sup>1</sup>, ce qui permet de s'affranchir de l'influence des résistances de contact. Afin

1. si la résistance électrique est une quantité macroscopique, la résistivité est une quantité locale  $\rho(r)$ . Par la suite, le mot résistivité utilisé pour décrire les mesures quatre points est à prendre comme 'résistance divisé par le facteur de forme'. Ceci revient implicitement à considérer que la taille caractéristique des inhomogénéités est petite devant les dimensions du cristal macroscopique, c'est à dire que la résistivité locale est en fait une moyenne sur un volume mésoscopique.



d'éliminer au maximum des effets extrinsèques au matériau, les mesures ont été conduites sur des monocristaux. Les expériences ont été faites en géométrie à deux points et quatre points. Dans le cas de la mesure à quatre points, le pulse de courant avec une intensité de l'ordre de quelques miliampères et une durée variant de  $5 \mu\text{s}$  à  $100 \text{ ms}$  est appliqué entre les contacts de courant. La résistance est ensuite remesurée en fonction de la température. La figure 2.12 constitue la mise en évidence de la transition résistive dans  $\text{GaTa}_4\text{Se}_8$ . Les échantillons non transités (courbes rouges) montrent un comportement de type semiconducteur : la conductance est thermiquement activée avec une énergie d'activation de l'ordre de  $0,1 \text{ eV}$  (insert : mesure à quatre points). Les courbes bleues sont obtenues après l'application du pulse électrique. Les mesures en deux points et en quatre points révèlent un comportement identique : dans les deux cas, la résistance mesurée à *basse température* chute de plusieurs ordres de grandeurs. Si les paramètres des pulses électriques sont dépendants de l'échantillon, ce type de comportement est reproductible, et ce quelque soit le montage expérimental (pulses de tension ou de courant), la température à laquelle le pulse est appliqué, entre  $2 \text{ K}$  et  $100 \text{ K}$ , ainsi que le type de contact (Au, C, Ag). Cette dernière vérification permet d'exclure une simple migration de particules conductrices provenant des électrodes comme l'origine de l'effet observé.

Ce basculement de la résistance peut aussi se visualiser en traçant la courbe  $I(V)$  durant la transition : un cristal est monté dans une géométrie deux points et le courant est enregistré durant des pulses de tension d'une durée de  $10 \mu\text{s}$ . La partie (1) est ohmique et correspond à l'exploration de la partie de haute résistance. Le basculement survient pour une tension de  $1.8 \text{ V}$ . Le courant n'est alors limité que par le montage expérimental puis l'état de basse résistance est exploré entre  $-2 \text{ V}$  et  $+2 \text{ V}$  sur la partie (3) et (4) de la courbe, donnant lieu à une dépendance ohmique. Cette géométrie permet de déterminer les paramètres seuil du pulse électrique, soit  $0.2 \text{ A.cm}^{-2}$  ou  $450 \text{ V.cm}$ . Du fait de la courte durée du pulse, l'effet de chauffage semble être minime, puisque l'on peut estimer à  $4 \text{ nJ}$  l'énergie dissipée dans ce cristal durant le pulse. En faisant l'hypothèse d'une dissipation *homogène* et d'un cristal thermiquement isolé, l'élévation de température n'est que de quelques milli-Kelvin.

## 2.4 Une supraconductivité non-percolante

A basse température, les cristaux transités de  $\text{GaTa}_4\text{Se}_8$  présentent une seconde chute de la résistivité. L'existence de cette transition est reproductible d'un cristal à l'autre pour une température autour d'une température critique  $T_C$  entre  $5$  et  $7 \text{ kelvins}$  avec  $\frac{\Delta\rho}{\rho}$  de  $5$  à  $35 \%$ . Cette transition est graduellement supprimée par l'application d'un champ magnétique ou de courants d'intensité croissantes, avec un 'courant critique' de  $0.5 \text{ A.cm}^{-2}$  et

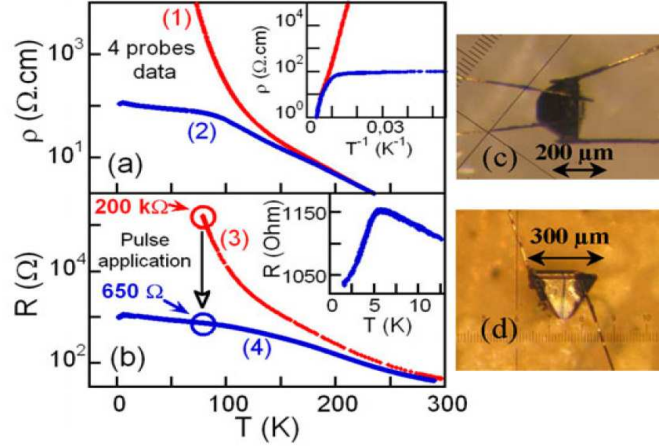


FIGURE 2.12 – Mise en évidence de la transition résistive dans  $GaTa_4Se_8$ . Les courbes rouges correspondent aux mesures sur des cristaux non transitionnés. (a) Mesure 4 points, courbe bleue obtenue après application d'un pulse de courant de 0.3 mA durant 100 ms entre les contacts de courant sur le cristal photographié en (c). (b) Mesure en deux points : courbe bleue obtenue après application d'un pulse de courant de 1.8 mA durant  $5 \mu s$  sur le cristal photographié en (d). Extrait de Vaju *et al.*[100]

un 'champ critique' de 5 Teslas.

Cette transition peut donc évoquer une supraconductivité non percolante, étant donné que la résistance demeure finie, ce qui est appuyé par les mesures de susceptibilité magnétique. En effet, aucun diamagnétisme n'a été observé à une résolution de  $10^{-7}$  emu, ce qui est cohérent avec l'existence de domaines supraconducteurs d'une taille inférieure à  $\lambda_L$ , longueur de pénétration de London. La supraconductivité a déjà été mise en évidence sous pression dans  $GaTa_4Se_8$  par Abd-Elmeguid *et al.* [52]. Leurs mesures de transport sous pression et sous champ magnétique montrent dans  $GaTa_4Se_8$  l'apparition d'une phase métallique, puis une chute brutale de la résistivité, pour des pressions supérieures à 15 GPa, alors que l'échantillon présente encore globalement un comportement de type semiconducteur avec  $\frac{dR}{dT} < 0$  et des valeurs absolues de résistivité importantes, indication de l'importante proportion de phase isolante ou de la faible proportion d'une phase métallique qui serait précurseur de la supraconductivité. La chute de résistivité s'accroît avec la pression, témoignant d'une proportion de plus en plus importante de la phase supraconductrice. A la pression maximale atteinte par ces auteurs, soit 22 GPa, la température critique est de 7 K et le champ critique vaut

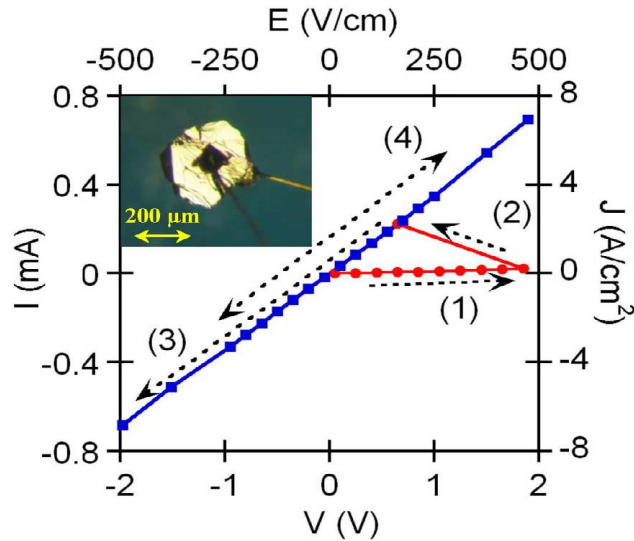


FIGURE 2.13 – Caractéristique courant-tension d'un cristal de  $GaTa_4Se_8$  mettant en évidence la transition résistive. La partie (1) correspond à l'état de haute résistance, les parties (3) et (4) correspondent à l'état de basse résistance. La partie (2) correspond au changement de régime. D'après Vaju *et al.*[100]

8 Teslas. La probable transition supraconductrice que nous avons mise en évidence présente donc des analogies avec celle rencontrée sous pression.

## 2.5 Un modèle à deux canaux et les inhomogénéités électroniques

L'application de pulses électriques successifs a un effet cumulatif sur la chute de résistivité observée à basse température. Un cristal est monté dans une configuration quatre points, puis des pulses de courant sont appliqués à 70K par les contacts de courant, sur ce *même* cristal. Après chaque pulse, la résistivité en fonction de la température est mesurée, ce qui aboutit aux résultats présentés sur la figure (2.15). Ce type de comportement, ainsi que le fait que la résistivité soit affectée après le pulse surtout à basse température suggère l'existence de canaux de conduction en parallèle.

La figure (2.16) présente le résultat des ajustements des courbes 2 à 7 de la figure (2.15) en utilisant un circuit parallèle. La résistivité  $\rho_i$  correspond à la partie du matériau montrant un comportement isolant avec une conductivité thermiquement activée  $\rho_i = \rho_{i0} \exp(\frac{T_0}{T})$  et la résistivité  $\rho_{gm}$  correspond à une partie du matériau modifiée, vu comme un métal granulaire, avec une résistivité en fonction de la température de type loi de puissance  $\rho_{gm} =$

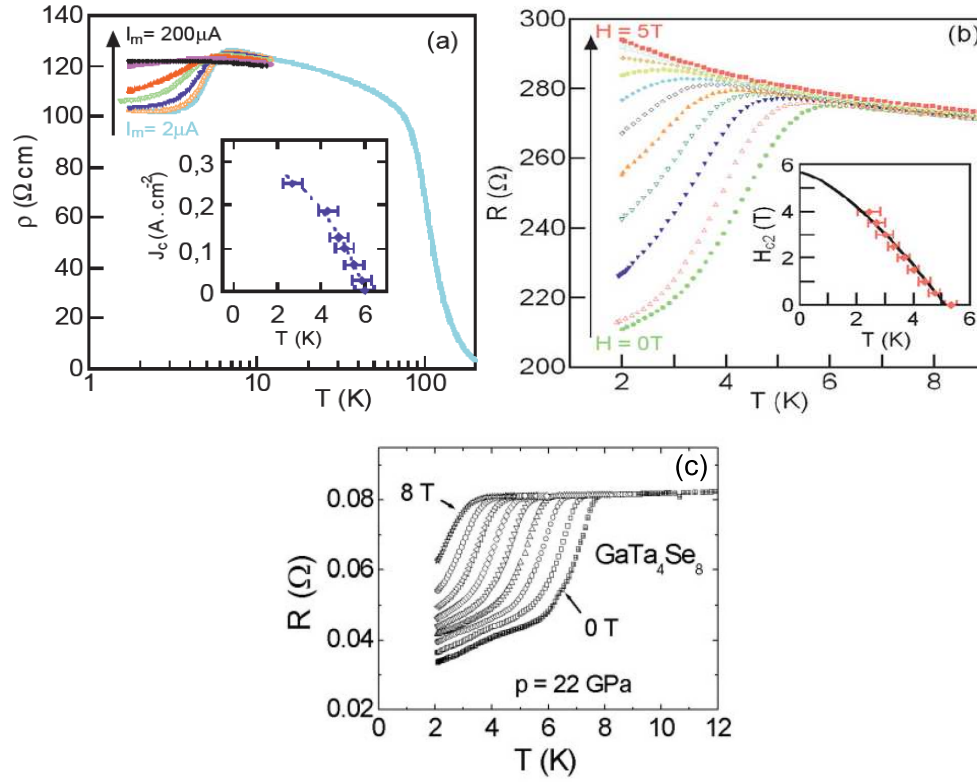


FIGURE 2.14 – Mise en évidence d’une possible supraconductivité non percolante dans les échantillons transités de  $\text{GaTa}_4\text{Se}_8$ . (a) disparition de l’anomalie de résistivité avec un courant d’intensité croissante. (b) disparition de l’anomalie de resistivité avec le champ magnétique. Adapté de Vaju *et al.*[3] (c) Occurrence de la supraconductivité sous pression (22 GPa), et comportement en champ magnétique. D’après [52]

$AT^{-\alpha}$ . Les valeurs de l’énergie d’activation ainsi que l’exposant issus de ces ajustements sont présentés dans le tableau 2.5

A basse température, la contribution à la conductance totale de la partie métallique prédomine tandis qu’à haute température, du fait de l’activation thermique, la contribution de la partie semiconductrice prédomine. Ainsi, il est légitime de se représenter l’état transité comme spatialement inhomogène, avec des zones localement métalliques, faiblement couplées entre elles, dans une matrice semiconductrice. Si l’exposant  $\alpha$  varie comme la résistance tunnel entre les grains métalliques, sa forte diminution témoigne que le couplage entre domaines supposés métalliques s’accroît avec l’application des pulses électriques. Si l’énergie d’activation correspondant à la matrice semiconductrice n’est que peu affectée par l’application successive des pulses électriques, sa valeur est près de deux fois inférieure à celle mesurée dans les

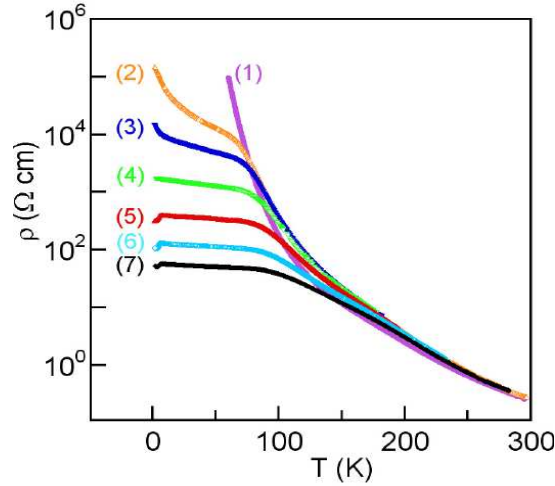


FIGURE 2.15 – *Illustration de l'effet cumulatif des pulses électriques.* La courbe 1 correspond à la résistivité mesurée en quatre points avant l'application de pulse. Les courbes (2) à (7) correspondent à la résistivité mesurée en 4 points après l'application cumulée de pulses de courant à 70 K. Courbes : (2) 100 mA@100 ms, (3) 1.4mA@1μs, (4) 4.4mA@1μs, (5) 6.3mA@1μs, (6) 25mA@1μs, (7) 40mA@1μs. D'après Vaju *et al.*[53]

cristaux non transités ( $T_0=1430$  K)

Courbe	energie d'activation (K)	Exposant $\alpha$
2	890	0.96
3	872	0.34
4	854	0.14
5	799	0.074
6	713	0.073
7	697	0.063

TABLE 2.4 – *Energie d'activation et exposant issu des ajustements de la résistivité des courbes 2 à 7*

### Un critère de transition

La diminution de la résistivité mesurée à basse température avec le nombre croissant de pulses électriques appliqués sur le cristal montre que cette transition est graduelle. On dispose ainsi d'un critère semi-quantitatif de transition. Ainsi, les cristaux dits 'fortement transités' seront les cristaux où le contraste de résistivité avant et après pulse mesuré à basse température

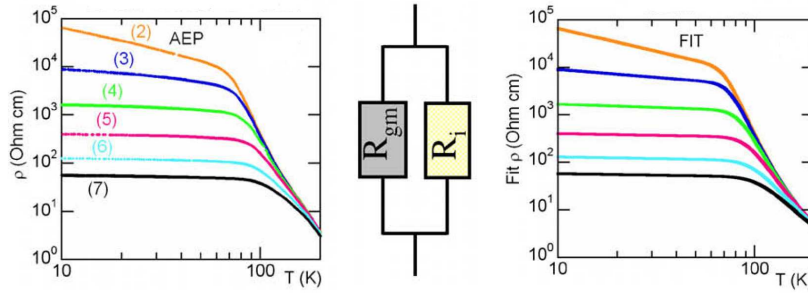


FIGURE 2.16 – *Partie basse température des courbes de la figure (2.15). Modèle à deux conductances et ajustements. D’après Vaju et al.[53]*

sera de plusieurs ordres de grandeurs. Ceci correspond aux courbes (5), (6), (7) de la figure 2.15. Ces cristaux fortement transités sont aussi ceux qui montrent les indices de supraconductivité à basse température. A l’opposé, on qualifiera les cristaux de ‘faiblement transités’ ceux qui ne présentent comme contraste de résistivité d’un ou deux ordres de grandeur au maximum. Les mesures correspondant à ces cristaux correspondent typiquement aux courbes (2) et (3). De tels cristaux ne présentent pas d’indice de supraconductivité à basse température.

Ce critère semi-quantitatif sera par la suite relié aux observations faites par microscopie/spectroscopie tunnel. o

### Les autres mécanismes de transition résistive

A ce stade, il est possible d’exclure certains mécanismes pour la transition résistive [54]. Il est d’abord raisonnable de penser que le mécanisme est différent de celui des matériaux à Changement de Phase, ou *Phase Change Memory* tels que  $\text{GeSb}_2\text{Te}_4$ . Ces matériaux sont amorphes, et peuvent être considérés comme des polymères basés sur des chaînes des tétraèdres  $\text{SbTe}_3$  entre lesquelles sont intercalés les atomes de germanium. Leur transition résistive est attribuée à un changement structural, de l’état amorphe à cristallin, sous l’effet du chauffage par effet joule [55]. Or, il n’a été observé par diffraction des rayons X sur un cristal avant et après l’application du pulse électrique aucun changement significatif de la structure. Une transition résistive a aussi été rencontrée dans les chalcogénures d’argent et de cuivre tels que  $\text{Ag}_2\text{S}$  et  $\text{Ag}_2\text{Se}$  qui est attribué à la forte mobilité des ions cuivre ou argent. Or aucun des éléments présents dans les  $\text{AM}_4\text{X}_8$  n’est connu pour présenter un tel type de mobilité. Une transition a aussi été rencontrée dans des matériaux corrélés tels que NiO [56] et les manganites [57]. La transition résistive dans NiO correspond à des processus d’oxydoréduction amenant la formation de filaments métalliques formés puis détruits selon un ‘mécanisme

de type fusible'. Néanmoins, les champs électriques nécessaires à la transition résistive dans NiO, de l'ordre de  $10^6$  V/cm, sont supérieurs de plus de trois ordres de grandeurs à ceux entraînant le switch résistif dans  $\text{GaTa}_4\text{Se}_8$ . Enfin le fait que la transition résistive soit observée aussi bien dans une géométrie deux points que dans une géométrie quatre points suggère un effet volumique et exclut un effet interfacial comme il a été proposé dans les manganites [58] [59]. Ainsi, la préparation et l'étude de composés dopés, via des substitutions sur le site du gallium, permettrait de préciser la nature de la transition métal-isolant.

## 2.6 Les mesures de transport dans $\text{Ga}_{1-y}\text{Zn}_{y+z}\text{Ta}_4\text{Se}_8$

Il a été discuté dans [2.4.6], lors de la présentation de la cristalochimie des  $\text{AM}_4\text{X}_8$  comment la tentative de substitution du gallium trivalent par le zinc divalent conduisait à fort dopage à une insertion du zinc dans les sites lacunaires de la structure spinelle et conduisait à un dopage *effectif* en trous et en électrons. La première question est de savoir comment ce dopage influe sur la résistivité du matériau. La figure 2.17 présente les mesures de transport conduites sur les composés dopés.

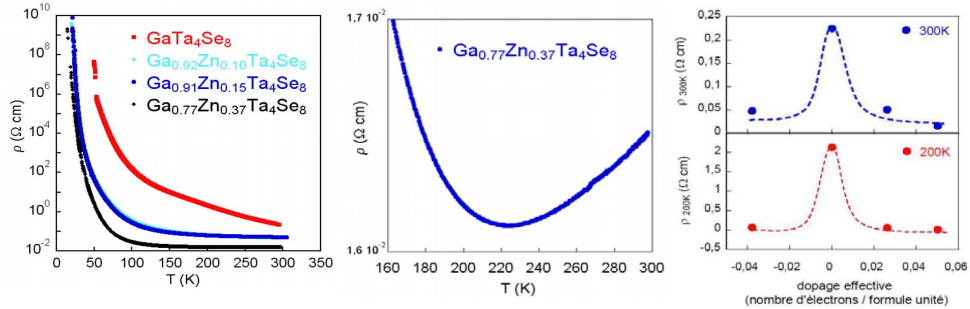


FIGURE 2.17 – Résistivité en fonction de la température pour les différents dopages en zinc. Le composé  $\text{Ga}_{0.92}\text{Zn}_{0.08}\text{Ta}_4\text{Se}_8$  correspond à un dopage effectif en trou ( $x = -0.04$ ) et les composés  $\text{Ga}_{0.91}\text{Zn}_{0.15}\text{Ta}_4\text{Se}_8$  et  $\text{Ga}_{0.77}\text{Zn}_{0.37}\text{Ta}_4\text{Se}_8$  correspondent à un dopage effectif en électrons ( $x = 0.03$  et  $x = 0.05$  respectivement). Inversion de  $\frac{d\rho}{dT}$  pour  $\text{Ga}_{0.77}\text{Zn}_{0.37}\text{Ta}_4\text{Se}_8$ . Mesure de la résistivité en fonction du dopage pour deux températures. D'après C. Vaju *Thèse* [3]

Si le niveau de résistivité s'abaisse avec le dopage, qu'il soit en électrons ou en trous, le comportement global reste de type semiconducteur-isolant, avec  $\frac{d\rho}{dT} < 0$  pour les échantillons les plus faiblement dopés ( $\text{Ga}_{0.92}\text{Zn}_{0.08}\text{Ta}_4\text{Se}_8$  ( $x = -0.04$ ) et  $\text{Ga}_{0.91}\text{Zn}_{0.15}\text{Ta}_4\text{Se}_8$  ( $x = 0.03$ )). Néanmoins, L'échantillon le plus fortement dopé ( $\text{Ga}_{0.77}\text{Zn}_{0.37}\text{Ta}_4\text{Se}_8$  ( $x = 0.05$ )) présente une inversion dans le signe de  $\frac{dR}{dT} < 0$  pour une température de 220 K, avec un comportement métallique ( $\frac{dR}{dT} > 0$ ) au dessus de cette température et un compor-

tement isolant ( $\frac{d\rho}{dT} < 0$ ) en dessous. Ceci pointe donc vers un mécanisme de localisation à basse température, dont la nature reste à déterminer. L'allure des courbes de résistivité des composés dopés les démarquent de celle obtenues sur les cristaux de  $\text{GaTa}_4\text{Se}_8$  transités. Ces courbes ne présentent pas à basse température de région où la résistivité est quasi-indépendante de la température, c'est à dire de comportement en loi de puissance type 'métal granulaire', considérée comme signature de l'apparition sous pulses électriques d'une phase conductrice et aucune signature d'une possible supraconductivité, même non percolante, ce qui laisse à penser que la nature de la métallicité dans les échantillons transités est différente de celle des échantillons dopés. Du fait du niveau de résistivité à basse température, il est alors pertinent de tenter d'appliquer des pulses électriques sur les échantillons dopés de la même façon que sur  $\text{GaTa}_4\text{Se}_8$  non dopé.

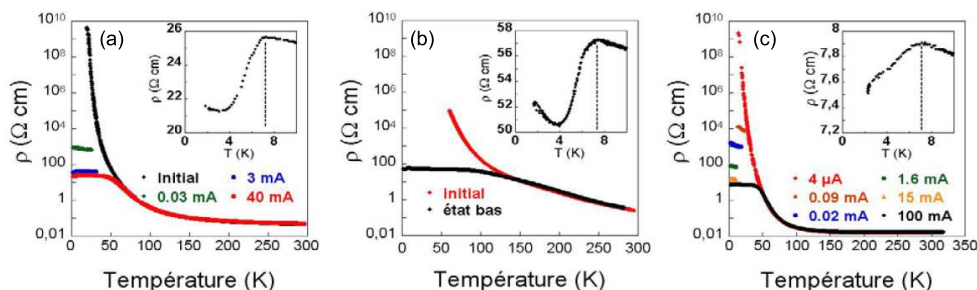


FIGURE 2.18 – *Effet de l'application des pulses électriques dans les composés dopés.* (a)  $\text{Ga}_{0.92}\text{Zn}_{0.10}\text{Ta}_4\text{Se}_8$  (dopage effectif  $x = -0.04$ ), (b)  $\text{GaTa}_4\text{Se}_8$  (dopage nul) et  $\text{Ga}_{0.77}\text{Zn}_{0.37}\text{Ta}_4\text{Se}_8$  (dopage effectif  $x = 0.05$ ). Dans chaque cadre, l'insert montre la chute de résistivité associée à l'apparition d'une supraconductivité non percolante. D'après C. Vaju *Thèse* [3]

La figure (2.18) présente les courbes de résistivité mesurées sur des composés dopés après application de pulses électriques. Le comportement obtenu après l'application de ces pulses est similaire à celui obtenu dans le composé non dopé, avec une résistivité quasi-plate à basse température, interprétée comme la signature de l'apparition d'une fraction de type 'métal granulaire', des niveaux de résistivité à basse température du même ordre de grandeur dans l'état transité, et enfin l'apparition d'une chute de résistivité à basse température interprétée la encore comme la signature d'une supraconductivité non percolante. Ainsi, la Transition Isolant-Metal induite par pulses électriques et l'apparition d'une supraconductivité non percolante semble exister indépendamment du dopage.

Ces mesures de transport suggèrent donc que l'état transité des échantillons de  $\text{GaTa}_4\text{Se}_8$ , peut être vu comme un réseau de domaines 'métalliques' dans une matrice 'semiconductrice'. De plus, le dopage induit une métallicité



dans la série  $\text{Ga}_{1-y}\text{Zn}_{y+z}\text{Ta}_4\text{Se}_8$  mais la nature de la phase conductrice diffère de celle des échantillons transités. Ces échantillons montrent aussi une transition Isolant-Metal induite par pulses électriques. Il est donc nécessaire de préciser la nature de cette phase, et en particulier si cette phase peut être inhomogène en dopage. Les régions faiblement dopées, isolantes, étant les seuls affectées par le pulse électrique. Néanmoins, dans une mesure de transport, l'échantillon reste une 'boîte noire', et le caractère métallique ou isolant n'est défini qu'à travers les propriétés électriques *macroscopiques*. Les mesures STM sur des cristaux clivés vont donc consister à ouvrir cette 'boîte noire' et à discuter *localement* du caractère métallique ou isolant à travers la spectroscopie tunnel.

## Chapitre 3

# Théorie et pratique de l'effet tunnel : Illustration sur le supraconducteur $\text{CaC}_6$

L'effet tunnel, la probabilité de présence non nulle pour une particule quantique dans une région qui lui serait interdite classiquement, a été formalisé dès les années 30. Les premières applications à la physique de la matière condensée sont la diode tunnel d'Eisaki et la réalisation de jonctions planes par Giaever, entre un métal normal et un supraconducteur. Ces expériences ont été un des premiers tests de la théorie BCS. Il s'agissait néanmoins d'une mesure intégrale, avec une surface macroscopique. Le développement expérimental a abouti à l'élaboration du premier microscope à effet tunnel par Binnig et Rohrer en 1982. Il est devenu en quelques décennies l'instrument symbole des nano-sciences, mais son principal apport dans l'étude des semi-conducteurs puis des matériaux à fortes corrélations électroniques a été la possibilité d'une spectroscopie tunnel *locale* de la structure électronique [60] [61] [62] [63] [64] [65]. L'exposé des principes théoriques de son fonctionnement permet d'appréhender sa réalisation expérimentale et notre étude du graphite intercalé supraconducteur  $\text{CaC}_6$  constitue une première illustration de son fonctionnement. Le microscope avec lequel les résultats expérimentaux sur  $\text{GaTa}_4\text{Se}_8$  ont été acquis est ensuite présenté dans ses spécificités.

### 3.1 Principes théoriques

#### 3.1.1 Modélisation du courant tunnel

La première étape de la modélisation d'une jonction tunnel consiste à écrire l'hamiltonien total  $H$  du système comme la somme des hamiltoniens  $H_P$ ,  $H_S$ ,  $H_T$  respectivement de la pointe, de la surface et  $H_T$  étant l'hamiltonien de transfert couplant les états propres de  $H_P$  et  $H_S$ . Le traitement

usuel pour la compréhension du Microscope à Effet Tunnel est basé sur la théorie des perturbations dépendantes du temps formulée par Bardeen [66]. Malgré son caractère perturbatif, contrairement à d'autres formalismes [67][68], il reste néanmoins la base la plus répandue pour l'interprétation des résultats. Ceci est vrai en particulier pour la spectroscopie, car il permet de relier de façon directe la variation du courant tunnel avec la tension électrique entre les électrodes de la jonction et la densité d'états.

La règle d'or de Fermi permet d'exprimer le courant tunnel comme (equ. 3.1) :

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{P,S} (f(E_P) - f(E_S)) |M_{PS}|^2 \delta(E_P - E_S + eV) \quad (3.1)$$

Où  $f(E_P)$  et  $f(E_S)$  sont respectivement la distribution de Fermi-Dirac pour la pointe et la surface. Le problème est essentiellement ramené à déterminer l'élément de matrice  $M_{PS}$ .

Bardeen exprime l'élément de matrice  $M_{PS} = \langle \psi_P | H_T | \psi_S \rangle$  à l'aide d'un opérateur courant mélangeant les états  $\Psi_P$  et  $\Psi_S$ . En considérant une surface S entre les deux électrodes, on obtient (equ. 3.2) :

$$M_{PS} = \frac{\hbar^2}{2m} \int_{\vec{S}} d\vec{S} \left[ \psi_P^* \vec{\nabla} \psi_S - \psi_S \vec{\nabla} \psi_P^* \right] \quad (3.2)$$

Cette formulation a l'avantage de ne nécessiter que les expressions des fonctions d'ondes issues de chaque électrode dans la barrière tunnel. L'apport de Tersoff et Hamann consiste à les exprimer dans le cas de la géométrie propre au STM.

### 3.1.2 Le modèle de Tersoff et Hamann

Pour calculer la fonction d'onde évanescence issue de la pointe, Tersoff et Hamann [69] considèrent l'extrémité de la pointe comme un puit de potentiel sphérique centré en  $\mathbf{r}_0$ . La fonction d'onde est alors prise comme une onde évanescence issue de  $\mathbf{r}_0$  (equ. 3.3).

$$\psi_P = A_P \frac{e^{-\kappa_P |\mathbf{r} - \mathbf{r}_0|}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_0|} \quad (3.3)$$

Où  $A_P$  est une constante de normalisation et  $\kappa_P = \sqrt{\frac{2m_e[\phi - E_P]}{\hbar^2}}$  est l'inverse de la longueur d'atténuation de l'onde dans le vide, pour un électron d'énergie  $E_P$ , mesurée par rapport au niveau de Fermi, et  $\phi$  le travail de sortie.

Il reste à exprimer l'onde évanescence issue de la surface. On suppose que l'axe de la jonction étant orienté selon  $z$ , la surface est donc parallèle au plan  $(x, y)$  et le reste du cristal, semi infini, occupe la région  $z < 0$ . La surface étant périodique dans ce plan, on peut donc appliquer le théorème de Bloch et décomposer la fonction d'onde pour  $z = 0$  sur les vecteurs du réseau réciproque de la surface. Cette onde de Bloch est pondérée par une composante exponentiellement décroissante dans le vide (equ. 3.4) :

$$\psi_S = \psi_{\mathbf{k}_{\parallel}, \mathbf{E}} = \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}_{\parallel}, \mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}_{\parallel} + \mathbf{G})\mathbf{x}} \exp(-\alpha_{\mathbf{k}_{\parallel} + \mathbf{G}} z) \quad (3.4)$$

avec 3.5 :

$$\alpha_{\mathbf{k}_{\parallel} + \mathbf{G}} = \sqrt{|\mathbf{k}_{\parallel}|^2 + |\vec{\mathbf{G}}|^2 + \kappa_S^2} \quad (3.5)$$

Où  $\mathbf{k}_{\parallel}$  est la composante du vecteur d'onde parallèle à la surface,  $C_{\mathbf{k}_{\parallel}, \mathbf{G}}$  sont les coefficients du développement en série de Fourier.  $\kappa_S$  est défini de façon similaire à  $\kappa_P$  :  $\kappa_S = \sqrt{\frac{2m_e[\phi - E_S]}{\hbar^2}}$ .  $\alpha_k$  est donc l'inverse de la longueur de décroissance de l'onde évanescence. Vu que l'on ne considère que de faibles tensions tunnel devant la hauteur de la barrière, il vient (equ. 3.6) :

$$\kappa_P = \kappa_S = \sqrt{\frac{2m_e\phi}{\hbar^2}} \quad (3.6)$$

En reportant ces deux expressions dans l'élément de matrice de Bardeen, on obtient (equ. 3.7) :

$$M_{PS} = -\frac{2\pi\hbar^2}{m} A_P \psi_S(\mathbf{r}_0) \quad (3.7)$$

Et en réinjectant dans l'expression du courant tunnel, on obtient (equ. 3.8) :

$$I = \frac{e(2\pi)^3 \hbar^3}{m} \sum_{PS} |A_P|^2 |\psi_S(\mathbf{r}_0)|^2 \delta(E_P - E_F + eV) (f(E_P) - f(E_S)) \quad (3.8)$$

Le premier terme correspond, à une constante multiplicative près, à la densité d'états de la pointe au niveau de Fermi :  $\rho_P(E_F)$ . Le second terme correspond à la densité d'états locale de la surface à l'énergie  $E_F$  évaluée à la position  $\mathbf{r}_0$  de la pointe. On obtient alors l'expression pour le courant tunnel (equ. 3.9) :

$$I \propto \int \rho_P(E - eV) \rho_S(\mathbf{r}_0, E) (f(E - eV) - f(E)) dE \quad (3.9)$$

Dans cette dérivation, nous avons fait l'approximation que les énergies mises en jeu étaient petites devant les échelles décrivant la structure de bande

du matériau, ce qui revient implicitement à formuler que la transparence de la barrière  $T(E, V, z)$ , *a priori* fonction de  $E$  et de  $V$ , n'en dépend pas. De plus, sur des échelles de plusieurs eV, il est légitime de décrire le métal de la pointe comme un métal normal, avec une densité d'états parabolique, qui est approximée au voisinage de  $E_F$  par une constante dans la gamme d'énergie sondée. Il vient donc (equ. 3.10) :

$$I \propto \int \rho_S(\mathbf{r}_0, E)(f(E - eV) - f(E))dE \quad (3.10)$$

D'où en dérivant par rapport à  $V$  (equ. 3.11) :

$$\frac{dI(V)}{dV} \propto \int_{-\infty}^{+\infty} \rho_s(r_0, E_F)g(E - eV)dE \quad (3.11)$$

où  $g(E)$  est la dérivée de la fonction de Fermi-Dirac :  $g(E) = \partial_E f(E)$ . Par analogie avec un développement de Sommerfeld, on montre que cette fonction est une courbe en cloche de largeur à mi-hauteur  $\sim 4k_B T$ . La conductance tunnel peut donc être vue comme la densité d'états locale de l'échantillon convoluée par une courbe en cloche de largeur  $\sim 4k_B T$ . Ainsi, la température finie limite la résolution énergétique, en spectroscopie tunnel avec une pointe en métal normal.

### La sélection en $\mathbf{k}$

La plupart des résultats STM sont interprétés comme la mesure de la densité d'états locale à la surface de l'échantillon. Néanmoins, la densité d'états effectivement mesurée est celle à la position de la pointe, c'est à dire hors de la surface. Il faut donc préciser ce raccordement. On considère d'abord un échantillon ayant une surface de Fermi sphérique, comme celle d'un métal tridimensionnel simple. Du fait du coefficient d'atténuation  $\exp(-\alpha_{\mathbf{k}_{\parallel}} + \mathbf{G}z)$ , la probabilité de sonder les électrons d'états  $\mathbf{k}_{\parallel} \sim 0$  est la plus importante. Il en résulte donc une sélection en  $\mathbf{k}$ , et dans le cas d'un métal 3D, le STM sonde essentiellement les électrons ayant un vecteur d'onde normal à la surface. Dans ce cas, la densité d'états au point  $\mathbf{r}_0$  devient (equ. 3.12) :

$$\rho_S(\mathbf{r}_0, E) \propto \exp(-2\kappa z) \sum_S \exp(-k_{\parallel}^2/\beta^2)\delta(E_S - E) \quad (3.12)$$

Ou  $\beta^2 = \kappa/2z$ . Ce sont donc les vecteurs d'onde à l'intérieur d'un cône étroit, d'angle  $\beta$  autour de la direction  $k_{\parallel} = 0$  qui contribuent au courant tunnel. Ceci revient, dans un cone tunnel étroit, à écrire (equ. 3.13) :

$$\rho_S(\mathbf{r}_0, E) \propto \exp(-2\kappa z) \left( \frac{\partial k_{\perp}}{\partial E_{k_{\perp}}} \right)_{E_{k_{\perp}}=E} \quad (3.13)$$

où on a posé  $E_{k_\perp} = E_{k_\perp, k_\parallel=0}$ . Le terme  $\frac{\partial k_\perp}{\partial E_{k_\perp}}$  correspond à une constante près à l'inverse de la vitesse de groupe dans la direction perpendiculaire à l'échantillon. Dans le cas d'une surface de Fermi isotrope, la densité d'états ne dépend pas de la direction et on a, à l'élargissement thermique près (equ. 3.14), en prenant toujours le niveau de Fermi comme référence pour les énergies :

$$dI/dV \propto \exp(-2\kappa z) N(eV) \quad (3.14)$$

ce qui est l'approximation implicite couramment faite.

On peut alors considérer le cas d'un matériau qui possède une surface de Fermi composite, comme celle du supraconducteur à deux gaps  $\text{MgB}_2$ , comprenant simultanément des poches 'quasi-sphériques'<sup>1</sup>, ainsi que des feuillet tubulaires. A altitude fixée, et donc à ouverture de cône tunnel fixé, ce sont les états correspondant à la poche sphérique qui vont contribuer majoritairement au courant tunnel. Ainsi, la spectroscopie sur des échantillons de  $\text{MgB}_2$  orientés selon l'axe  $c$  montrait essentiellement le petit gap, correspondant aux liaisons  $\sigma$  du bore [70]. Pour pouvoir 'intercepter' les feuillet tubulaires, il est nécessaire d'augmenter l'ouverture du cône tunnel et donc de diminuer la distance pointe-surface ou de changer d'orientation.

### Le lien avec la fonction spectrale

Cette présentation intuitive de l'effet tunnel peut être reformulée pour introduire la notion de fonction spectrale, qui correspond à la partie imaginaire de la fonction de Green à une particule  $G(k, \omega)$ . Cette grandeur est accessible directement dans les mesures de photoémission.

Dans une expérience de photoémission, des photons énergétiques sont envoyés sur le matériau, et des électrons profonds sont arrachés. Ces électrons se propagent dans le matériau et interagissent avec l'ensemble des autres électrons et sont récoltés sur un détecteur. En considérant le cas où un électron est arraché, l'état final du système, initialement à  $N$  particules, est maintenant décrit par l'hamiltonien à  $N-1$  particules. Ainsi reformulée, la règle d'or de Fermi permet de calculer le moment de transition entre l'état à  $N$  et à  $N-1$  particules comme<sup>2</sup> [71] (equ. 3.15) :

$$A_-(k, \omega) = \sum_j | \langle \psi_0 | c_k | j \rangle |^2 \delta(\omega - \omega_j) \quad (3.15)$$

---

1. Cette poche a en fait une topologie bien plus complexe, comme illustré sur la figure (3.11). On la considère comme 'localement quasi-sphérique', ce qui explique les guillemets employés par la suite

2. Afin de simplifier la discussion, on se place ici à température nulle

Où les kets  $|j\rangle$  correspondent aux états propres de l'hamiltonien à N-1 particules, et  $\omega_j$  correspond à  $\omega_j = E_j^{N-1} + E_0^N - \mu$  ce qui correspond à la définition de la fonction spectrale retardée  $A_-(k, \omega)$ . La densité d'états est en fait à l'intégrale sur  $k$  de la fonction spectrale (equ. 3.16).

$$\rho(\omega) = \int_k A(k, \omega) dk \quad (3.16)$$

Le problème serait similaire pour sonder des états vides, ce qui correspond à ajouter des électrons au système et donc à introduire le spectre de l'hamiltonien à N+1 particules, pour aboutir à la fonction spectrale avancée  $A_+(k, \omega)$ . Néanmoins, l'ajout d'une particule est expérimentalement difficile dans une expérience de photoémission<sup>3</sup>, tandis qu'il suffit dans une expérience STM de simplement appliquer une tension positive à la pointe.

Du fait des problèmes de selectivité en  $k$  la comparaison entre ces deux spectroscopies n'est pas directe, sauf dans le cas d'une surface de Fermi quasi-sphérique. Ainsi, il est difficile de tenir compte dans le STM des effets angulaires, ceux ci sont accessibles dans une expérience de photoémission résolue en angle. Néanmoins, la photoémission reste une mesure intégrale qui sonde une surface macroscopique et ne peut sonder que les états pleins. Le STM/STS est lui une mesure locale, qui peut sonder à la fois les états vides et pleins.

## 3.2 STM/STS : Réalisation expérimentale

L'échelle de taille à laquelle doit se faire le contrôle de la position de la pointe est donnée par la longueur de décroissance des fonctions d'ondes dans le vide, soit  $\kappa^{-1}$ . Pour un travail de sortie de l'ordre de quelques eV, on obtient  $\kappa \sim 1$ . Le moyen le plus simple de contrôler des déplacements avec une telle précision est donc d'utiliser des céramiques piézoélectriques qui convertissent la tension électrique appliquée en déformations mécaniques. L'élément piézoélectrique assurant les mouvements fins de la pointe est le plus souvent un tube, où la disposition des électrodes autorise simultanément des mouvements dans le plan  $(x, y)$ , et selon  $z$ . L'imagerie consiste donc à balayer la pointe au dessus de la surface, en appliquant aux électrodes une différence de potentiel en dents de scie, tandis que le courant tunnel est mesuré au cours du balayage. La boucle de rétroaction ajuste la distance pointe-surface via la tension  $V_z$ , de façon à maintenir le courant constant, à sa valeur de consigne. Il s'agit du *mode topographique*. Il est aussi possible d'appliquer en un point choisi de la surface une rampe de tension et d'en

---

3. Bien que commence à se développer récemment des expériences de photoémission inverse

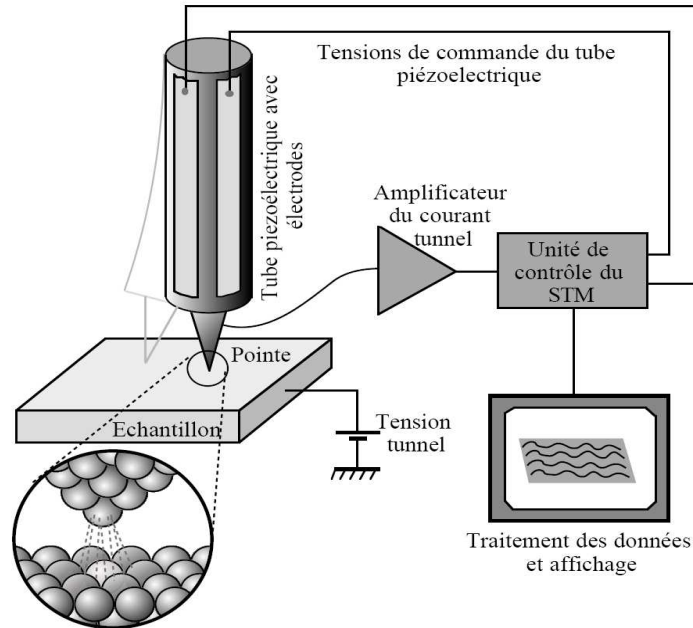


FIGURE 3.1 – Schéma de principe du microscope à effet tunnel

mesurer le courant tunnel en enregistrant le spectre  $I(V)$ . Ceci correspond au *mode spectroscopique*. Enfin, les deux modes peuvent être combinés dans le mode dit *topo-spectro* pour aboutir à une cartographie de la densité d'états.

### 3.2.1 le mode Topographique

Dans le mode topographique, la jonction est polarisée en appliquant une différence de potentiel  $V_T$  entre la pointe et la surface, la distance pointe-surface est contrôlée via un courant de consigne  $I_{T0}$ , ou de façon équivalente, par une résistance tunnel  $R_T = \frac{V_T}{I_{T0}}$ . La tension  $V_z$  appliquée sur la céramique piézoélectrique est donc asservie de façon à maintenir le courant tunnel mesuré égal au courant de consigne. Ceci revient à utiliser la dépendance exponentielle très raide du courant tunnel avec la distance (Equation 3.9). Une image topographique est donc la carte  $V_z(x, y)$  nécessaire à maintenir le courant constant. Néanmoins, une image topographique n'est pas sensible seulement à la stricte topographie, ou géométrie, de la surface, mais aussi à la structure électronique du matériau (Equation 3.9). Ceci peut être illustré par la figure (3.2).

Cette figure est une représentation schématique d'une surface montrant des variations géométriques : une terrasse, et des variations dans la structure électronique (zone grisée), où la densité d'états est plus élevée. Lorsque la pointe se déplace au dessus de la terrasse, le courant augmente et la pointe



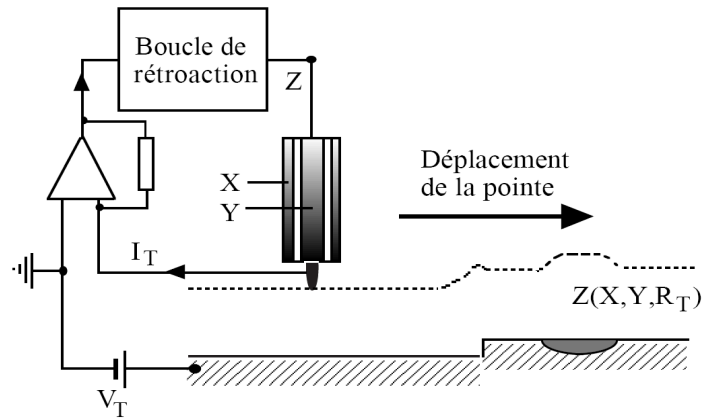


FIGURE 3.2 – Schéma de principe du mode topographique. La zone grisée est supposée avoir localement une densité d'états plus grande que le reste de la surface

est rétractée. Lorsque la pointe passe au dessus de cette zone grisée, le courant augmentera aussi (voir formule 3.10), et la pointe se rétractera. Ainsi, cette zone apparaîtra plus 'haute' que sa hauteur géométrique. Une variation dans une image topographique peut donc résulter de ces deux facteurs. La question a été soulevée dans le cas des mesures sur  $\text{GaTa}_4\text{Se}_8$ , où, du fait d'inhomogénéités 'métalliques' dans une matrice 'isolante', il était nécessaire de discriminer entre les effets topographiques vrais et les effets électroniques.

Il est aussi intéressant d'enregistrer les images en courant. Dans le cas d'une régulation parfaite, c'est à dire avec  $I(t, x, y) = \text{cste}$ , la carte  $I(x, y)$  serait plate. Si l'on considère le passage d'une marche telle que celle représentée dans la figure 3.2 avec un balayage trop rapide ou bien une régulation trop lente, le passage de la marche va correspondre à un saut de courant. La carte en courant est donc une mesure du signal d'erreur par rapport à la topographie de la surface. Elle peut donc être comparée aux cartes obtenues lors des mesures dans le mode 'Topo-Spectro'.

### 3.2.2 le mode Spectroscopique

La théorie de l'effet tunnel a montré comment la mesure de la caractéristique courant-tension, permettait de remonter à la structure électronique, en terme de densité d'états, de l'échantillon. La réalisation du mode spectroscopique est présentée figure 3.3.

La position de la pointe est fixée en  $(x, y)$ , tandis que sa position en  $z$  est toujours contrôlée via la boucle de contre-réaction. Cette boucle est ensuite ouverte, la position de la pointe est donc gelée à la position  $(x_0,$

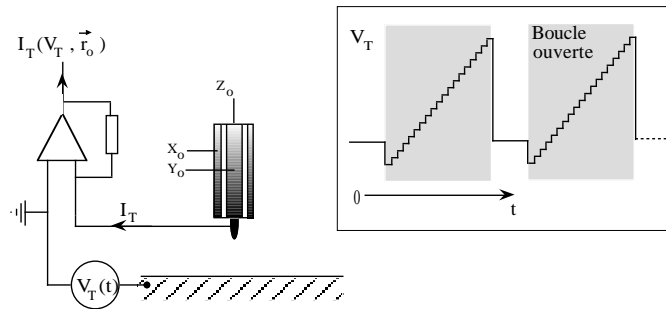


FIGURE 3.3 – Représentation schématique du mode spectroscopique : La position de la pointe est gelée  $((x, y, z) = cste)$  et une rampe de tension est appliquée entre la pointe et la surface.

$y_0, z_0$ ) et une rampe de tension  $V(t)$  est appliquée sur l'échantillon, alors que le courant tunnel est mesuré de manière synchrone. On obtient donc une caractéristique  $I(\mathbf{r}_0, V)$ . La conductance dynamique  $dI/dV$  est ensuite obtenue par une dérivation numérique de la courbe  $I(V)$ .

Cette rampe de tension  $V(t)$  dispose de plusieurs paramètres temporels ajustables : tout d'abord, il est possible d'imposer un retard avant l'ouverture de la boucle de contre-réaction, afin de stabiliser la position de la pointe, ainsi qu'un délai entre l'ouverture de la boucle et le début de la rampe de tension. Enfin, cette rampe de tension est en fait discrétisée et correspond plutôt à un 'escalier' (figure 3.3) : il est donc possible de régler un temps d'attente entre la mesure effective du courant et l'incrément de la marche de tension.

### 3.2.3 le mode Topo-Spectro

Enfin, ces deux modes peuvent être combinés pour obtenir une information assez complète de la structure électronique de l'échantillon. Idéalement, l'acquisition d'une spectroscopie pourrait être réalisée à chaque point d'une image topographique, mais cela conduit rapidement à des fichiers trop lourds et longs à acquérir<sup>4</sup>. Le mode 'Topo-Spectro' consiste donc à effectuer une mesure de  $I(V)$  tous les  $X_{grille}$  points en  $x$  et tous les  $Y_{grille}$  points en  $y$ . La figure (3.4) représente schématiquement les différentes tensions  $V_x, V_z$  et  $V_T$  ainsi que  $I$  lors d'une ligne selon  $x$ . Lors de l'acquisition du spectre, la pointe est fixe :  $V_z, V_x$  et  $V_y$  sont constants, tandis qu'une rampe de tension

4. On peut donner une estimation pour une acquisition d'une image 'topo-spectro' typique : c'est à dire une image de  $256 \times 256$  points de spectroscopie où chaque spectre est composé de 250 points de mesure et moyenné 5 fois. La bande passante d'un amplificateur est de 10 KHz, soit 0.1 ms par point de mesure soit 0.1 s par point de spectroscopie soit 2 heures pour l'acquisition. Chaque point de mesure étant codé sur 24 bits, ceci correspond à 50 MOctets.

est appliqué sur  $V_T$  et le courant  $I$  mesuré. Puis la pointe est déplacé,  $V_z$  varie de façon à maintenir  $I$  constant, jusqu'au nouveau point où un spectre sera mesuré, et ainsi de suite.

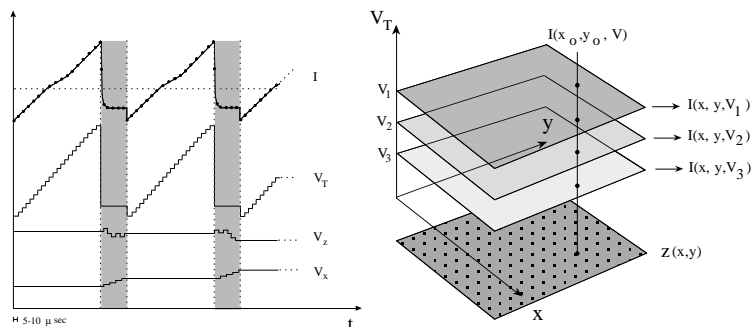


FIGURE 3.4 – Représentation schématique du mode ‘topo-spectro’ (STS). Variation de  $V_x$ ,  $V_z$ ,  $V_T$  et  $I$  durant l’acquisition de deux spectres selon  $x$ . Les parties grisées représentent le déplacement entre deux points de spectroscopie. Représentation schématique du bloc tridimensionnel de données  $I(x, y, V)$

Les données issues d’une telle mesure, à résistance tunnel  $R_T = V_0/I_0$  constante, peuvent donc être représentées comme un bloc tridimensionnel  $I(x, y, V)$ , ou après dérivation  $dI/dV(x, y, V)$ . On peut donc choisir une image en courant à une tension donnée, ou bien choisir un point de l’image topographique  $Z(x, y)$  et de visualiser le spectre  $I(V)$ , ou sa dérivée  $dI(V)/dV$  en ce point. Ainsi, les différentes cartes  $dI/dV(x, y, V)$  donnent une image de la densité d’états locale à l’énergie  $eV$ . La comparaison avec la carte topographique et la carte en courant afin de pouvoir démêler les variations spectroscopiques intrinsèques au matériau d’artefacts de régulation.

### 3.3 une première illustration : la supraconductivité dans $\text{CaC}_6$

Si les graphites intercalés sont des matériaux anciens, préparés pour la première fois en 1841 [72], ces matériaux ont été particulièrement étudiés dans les années 70-80 et la mise en évidence de la supraconductivité dans les graphites intercalés a été faite par l’équipe de B. Matthias dans les années 60 [73]. Néanmoins, avant la découverte de la supraconductivité dans  $\text{CaC}_6$  et  $\text{YbC}_6$  avec des température critiques de 11.5 K et de 6.5 K, respectivement, la température critique maximale à pression ambiante, 2.7 K, était detenu par  $\text{KTl}_{1.5}\text{C}_4$  [74]

La découverte de la supraconductivité dans  $\text{CaC}_6$  avec une température critique de 11.5 K [75] a provoqué un relatif étonnement, similaire mais dans une moindre mesure que celui qui a suivi la découverte de la supraconductivité dans  $\text{MgB}_2$ . Une telle température critique, relativement élevée, a donc posé la question de savoir si elle résultait d'un mécanisme d'appariement conventionnel, phononique [76] [77], ou non, en particulier si il s'agissait d'un mécanisme excitonique [78] [79]. Enfin, il pouvait apparaître à *première vue* une analogie avec  $\text{MgB}_2$ .<sup>5</sup> Néanmoins, les échantillons sur lesquels la supraconductivité a été mise en évidence résultaient d'une intercalation en phase gazeuse, et la proportion volumique effectivement intercalé n'atteignait que 20 %. La préparation d'échantillons entièrement intercalés [80] [81], au Laboratoire de Chimie du Solide Minéral de Nancy, lors de la thèse de Nicolas Emery, sous la direction de Claire Hérold, a fourni des échantillons de qualité suffisante pour les études physiques. Lorsque nos mesures STM ont débuté, les premières mesures de longueur de pénétration magnétiques suggéraient que  $\text{CaC}_6$  était un supraconducteur conventionnel en couplage faible [82]. Néanmoins, les mesures de longueur de pénétration magnétique ne sont qu'une sonde indirecte du gap supraconducteur.

### 3.3.1 Structure et synthèse de $\text{CaC}_6$

La structure cristalline de  $\text{CaC}_6$  est représentée figure 3.5. Elle peut être représentée comme un empilement de plans graphène et d'atomes de calcium. Cette structure diffère de la majorité des autres graphites intercalés étant donné qu'il s'agit d'une maille rhomboédrique (paramètres de maille :  $a_R = 0.517$  nm et  $\alpha = 49.55^\circ$ ). La distance entre plans graphènes est  $d_i = 4.52$  Å. L'empilement correspond à une séquence  $\dots A.\alpha.A.\beta.A.\gamma.A.\alpha.A.\beta\dots$  où  $A$  correspond à l'empilement où les atomes de carbone des plans graphènes sont superposés.  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  correspondent à l'un des trois sites hexagonaux occupés par un atome d'intercalant.

Les échantillons sont préparés en immergeant un fragment de graphite dans un bain d'un alliage lithim-calcium fondu à  $350^\circ\text{C}$  durant une dizaine de jours. Le rapport Li/Ca est compris entre 3 et 4 : l'alliage est donc relativement pauvre en calcium. Les études par diffraction des rayons X montrent que le processus d'intercalation débute par l'intercalation du lithium, suivie de la substitution du lithium par le calcium [81]. Du fait de la réactivité des métaux alcalins et alcalino-terreux, la manipulation de tels échantillons doit se faire sous atmosphère d'argon.

L'exposition à l'air d'un échantillon de  $\text{CaC}_6$  entraîne immédiatement la formation d'une couche d'hydroxydes de calcium. Pour les mesures STM, l'échantillon a donc été incluí dans la résine époxy conductrice et clivé par

---

5. Analogies du fait d'une structure lamellaire, entre les plans de bore de  $\text{MgB}_2$  et les plans graphène, entre le magnésium et l'alcalin. Comme on le verra par la suite, cette analogie n'est que superficielle dès que l'on considère les surfaces de Fermi.

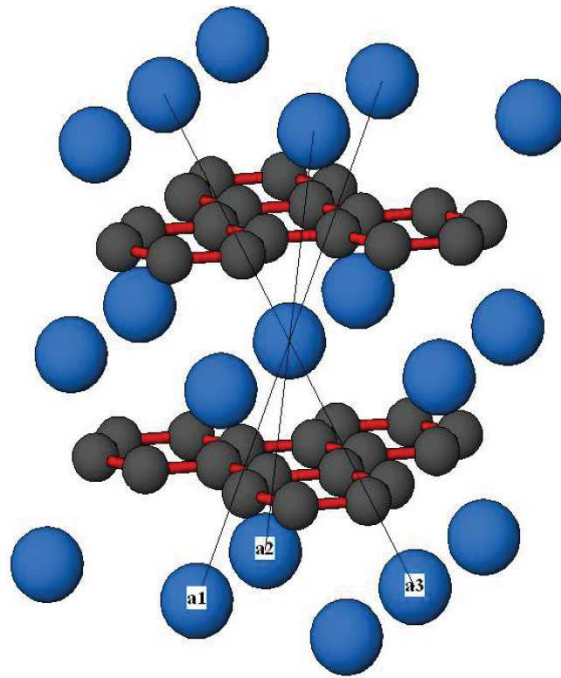


FIGURE 3.5 – *Représentation de la structure cristalline de  $\text{CaC}_6$ . Gris : atomes de carbone, Bleu : atomes de calcium. Les axes rhomboédriques sont représentés. D’après Emery *et al.* [81]*

arrachement sous vide.

### 3.3.2 Aspects topographiques

Une image STM topographique de la surface clivée sous vide est présentée sur la figure (3.7). Des terrasses de quelques centaines de nanomètres de large peuvent être dégagées. Néanmoins, les terrasses ne sont pas aussi larges que celles obtenues dans le cas du clivage d’échantillons au caractère bidimensionnel très prononcé, comme le graphite pur, ou encore  $\text{NbSe}_2$ , ou les cuprates comme  $\text{BiSCCO}$ . Ce comportement mécanique lors du clivage peut donc être considéré comme l’indice d’un caractère plus tridimensionnel de la structure.

### 3.3.3 Aspects spectroscopiques : un ‘simple’ BCS ?

Le spectre d’excitations élémentaires d’un supraconducteur BCS avec un potentiel attractif  $V_{k,-k}$  isotrope, dit ‘BCS s-wave’ isotrope, est donné par (equ. 3.17)



FIGURE 3.6 – *Illustration des différentes étapes dans la synthèse de  $\text{CaC}_6$ . Préparation sous boîte à gants de l’alliage lithium/calcium fondu. Immersion de l’échantillon de graphite dans l’alliage fondu. Le tube contenant l’alliage fondu est enfermé dans une chemise métallique sous argon placé dans un four électrique. Réactifs : calcium et fragment de graphite, et échantillon de  $\text{CaC}_6$  dans un tube scellé. Photographies : C. Hérold et N. Emery, LCSM Nancy*

$$\rho_{BCS}(E, T) = N_S(E) = N_N(E_F) \frac{|E|}{\sqrt{E^2 - \Delta(T)^2}} \quad (3.17)$$

Où  $N_N(E)$  est la densité d’états normale au niveau de Fermi, et où la variation du gap supraconducteur avec la température vérifie l’équation intégrale (equ. 3.18) :

$$\frac{1}{N(0)V} = \int_0^{\omega_c} \frac{d\epsilon}{(\epsilon^2 + \Delta_0^2)^{1/2}} \tanh\left(\frac{\beta}{2}(\epsilon^2 + \Delta_0^2)^{1/2}\right) \quad (3.18)$$

Dans ce cas, la conductance tunnel à température finie est alors donnée par l’expression (equ. 3.19), obtenue en réinjectant l’équation (equ. 3.17) dans (equ. 3.11) :

$$dI(V)/dV = \int_{-\infty}^{+\infty} N_S(E) \left(-\frac{\partial f(E - eV)}{\partial V}\right) dE \quad (3.19)$$

Cette expression est généralement étendue en introduisant un paramètre  $\Gamma$  réel, par (equ. 3.20)



FIGURE 3.7 – *Image topographique de la surface clivée de CaC<sub>6</sub>*. Le champ total correspond à 180nm \* 150nm. La différence de hauteur totale est de 15nm. D’après Bergeal *et al.* [83]

$$N_S(E) = N_N(E_F) \text{Re} \left( \frac{E - i\Gamma}{\sqrt{(E - i\Gamma)^2 - \Delta(T)^2}} \right) \quad (3.20)$$

Ce paramètre  $\Gamma$  est introduit généralement comme la prise en compte d’effets inélastiques à la surface [84], entraînant un temps de vie fini pour les quasi-particules, ou une partie imaginaire à la self-energie, ce qui correspond à un élargissement lorentzien des spectres. Néanmoins, ce paramètre, élargissant et atténuant les structures spectrales, est souvent utilisé comme ‘fourre-tout’ pour ‘cacher’ une déviation par rapport à un modèle, comme il sera discuté plus bas.

Les spectres présentés sur la figure 3.8 ont été acquis en appliquant une rampe symétrique de tension entre +15 meV et -15 meV. 256 spectres ont été acquis au même point puis moyennés, et la conductance dynamique a été extraite par dérivation numérique. Les spectres obtenus sur toute la surface ne montrent pas de variation spatiales. Les spectres ont été ajustés en utilisant deux paramètres indépendants, le gap supraconducteur, en supposant le potentiel attractif isotrope, donnant une densité d’états du type (3.17), et la température, la valeur du paramètre  $\Gamma$  étant fixé à 0.2meV pour tous les spectres. La variation du gap supraconducteur avec la température extrait de tels ajustements est reportée sur la figure 3.8 et correspond à la dépendance prévue pour un tel supraconducteur. Ceci permet d’extrapoler pour le gap à température nulle  $\Delta(T = 0) = 1.6 \pm 0.2$  meV, une température critique  $T_C = 10 \pm 1$  K et un rapport BCS  $\frac{2\Delta(T=0)}{k_B T_C} = 3.66$ . De telles valeurs sont comparables, mais légèrement inférieures aux valeurs reportées dans la littérature :  $T_C = 11.5$  K par les mesures de susceptibilité magnétique [80] et  $\Delta(T = 0) = 1.79$  meV d’après les mesures de longueur de pénétration magnétique. Ces légères déviations pourraient s’expliquer par une légère altération de la surface.

‘Au premier ordre’, CaC<sub>6</sub> peut être décrit comme un supraconducteur BCS ‘s-wave’ conventionnel. On peut alors raffiner cette première approxi-

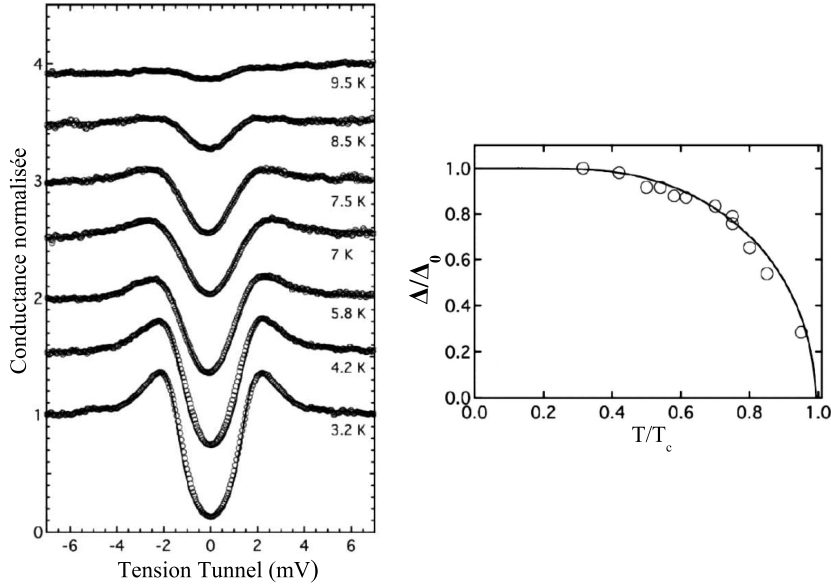


FIGURE 3.8 – *Dépendance en température des spectres tunnel*, acquis avec une résistance tunnel de  $10 \text{ M}\Omega$ . Les points expérimentaux sont ajustés en utilisant la formule 3.20 et un paramètre  $\Gamma = 0.2 \text{ meV}$ . Dépendance en température du gap supraconducteur  $\Delta(T)$  extrait des ajustements. La ligne correspond à l'expression 3.18 avec une  $T_C = 10 \text{ K}$  et  $\Delta_0 = 1.6 \text{ meV}$ . D'après Bergeal *et al.* [83]

mation et revenir sur le paramètre  $\Gamma$ . En effet, d'autres causes que la diffusion inélastique peuvent contribuer à un élargissement apparent du spectre mesuré par rapport au modèle 'BCS *s-wave* isotrope utilisé ici. Il peut s'agir tout d'abord d'un problème de résolution expérimentale, en particulier le bruit haute fréquence (*jitter*) sur la tension. Il peut aussi s'agir d'une description inadéquate du matériau par un modèle aussi simple : il est nécessaire alors de considérer une anisotropie du paramètre d'ordre ou bien une distribution de gaps dans l'espace réciproque  $\Delta(k)$ , le cas extrême d'une telle distribution étant un double gap comme celui de  $\text{MgB}_2$

Le spectre expérimental obtenu à la plus basse température, soit  $3.2 \text{ K}$  est présenté figure 3.9. Une tentative d'ajustement en utilisant la formule 3.20 et  $\Gamma = 0$ , ne reproduit pas les données expérimentales. Un ajustement est possible en utilisant la formule 3.20 avec un paramètre  $\Gamma = 0.2 \text{ meV}$ .

On peut alors considérer que le gap dans  $\text{CaC}_6$  est anisotrope et proposer pour un gap anisotrope avec une forme du type (equ. 3.21) :

$$\Delta(\theta) = \Delta_0 + \Delta_1 \cos(2\theta) \quad (3.21)$$



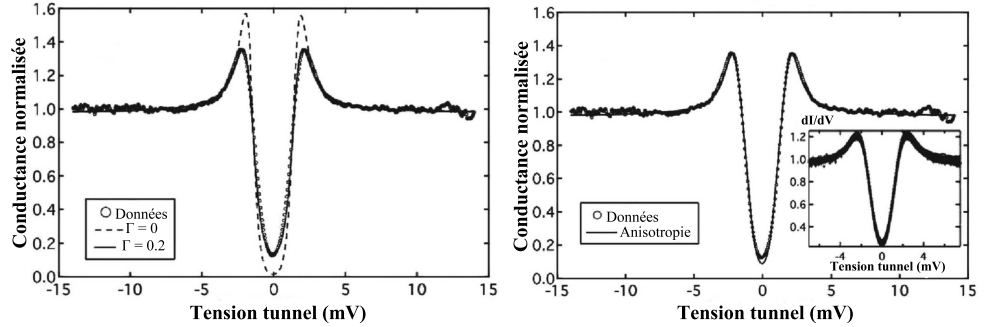


FIGURE 3.9 – *Effet de la prise en compte du paramètre  $\Gamma$  et de l'anisotropie dans l'ajustement des spectres tunnel.* Données expérimentales : spectre mesuré à 3.2 K. (1) Tirets : Spectre obtenu avec la formule 3.20 et  $\Gamma = 0$ . Ligne pleine : ajustement similaire avec  $\Gamma = 0.2$  meV. (2) spectre expérimental ajusté avec un gap anisotrope selon la formule 3.21 :  $\Delta = 1.45 \pm 0.1$  meV. Insert : Spectres de conductance pour une résistance tunnel variant de 0.1 à 10 M $\Omega$ . Adapté de Bergeal *et al.*[83]

L'expression (3.17) qui doit être incluse dans la densité d'états est alors étendue comme une intégrale de la forme (equ. 3.22) [85] :

$$\rho(E) = N_N(E_F) \int_{\theta} \frac{|E|}{\sqrt{E^2 - \Delta(\theta)^2}} d\theta \quad (3.22)$$

Le spectre expérimental peut donc être reproduit, en utilisant  $\Delta_0 = 1.45$  meV et  $\Delta_1 = 0.55$  meV. Une telle anisotropie devrait être décelée en modifiant le cône tunnel. Les spectres présentés dans l'insert de la figure 3.9 ont été acquis en variant la résistance tunnel entre 0.1 et 10 M $\Omega$ . Ils sont superposables, ce qui s'accorde avec le fait que la surface de Fermi dans laquelle la supraconductivité apparaît serait quasi-sphérique. En particulier, aucun spectre présentant un double gap n'a pu être mesuré.

### 3.3.4 Le réseau de Vortex dans CaC<sub>6</sub>

Les mesures de susceptibilité magnétique avaient montré que CaC<sub>6</sub> est un supraconducteur de type II, c'est à dire où la longueur de cohérence  $\xi$  est inférieure à la longueur de pénétration magnétique  $\lambda$ . Les valeurs des deux champs critiques, H<sub>c1</sub> et H<sub>c2</sub> sont respectivement H<sub>c1||</sub> = 0.250 T et H<sub>c2||</sub> = 0.700 T à 2 K, pour un champ magnétique appliqué parallèlement à l'axe c. Dans un tel supraconducteur, le champ magnétique pénètre sous la forme de vortex, chacun transportant un quantum de flux  $\Phi_0 = \frac{h}{2e}$ . Les vortex se repoussant mutuellement, ils sont habituellement arrangés selon le réseau hexagonal d'Abrikosov. La distance entre les coeurs de vortex selon le champ magnétique appliqué  $B_a$  :  $d = (\frac{2\sqrt{3}\Phi_0}{B_a})^{1/2}$ , soit, avec  $B_a$  en Tesla

et  $d$  en Angstroms :  $d = \frac{500}{\sqrt{B_a}}$ . Chaque vortex est entouré par des courants d'écrantage, qui décroissent sur une longueur  $\lambda$  tandis que le coeur de vortex, assimilable à une région normale, s'étend sur une longueur  $\xi$ .

Autour d'un vortex, la variation spatiale du paramètre d'ordre  $|\Psi(r)|^2$  qui s'assimile dans le cas des supraconducteurs conventionnels à l'amplitude du gap supraconducteur est décrit par la théorie de Ginzburg-Landau. Dans le cas d'un vortex quasi-isolé elle permet d'écrire que la conductance à tension nulle varie avec la distance au vortex comme (equ. 3.23) :

$$\sigma = \sigma_0 + (1 - \sigma_0)(1 - \tanh(\frac{r}{\sqrt{2}\xi})) \quad (3.23)$$

$\sigma_0$  est la conductance à tension nulle dans des zones éloignées du centre du vortex, où l'influence des courants d'écrantage est faible. Une coupe du vortex ainsi que son ajustement par la formule 3.23 est présenté figure 3.10. Il faut remarquer que la qualité de l'ajustement diminue sur les extrémités de cette coupe, ce qui montre que l'influence des vortex voisins y devient significative. Il permet d'extraire pour la longueur de cohérence dans le plan  $\xi_{ab}(T = 5.5 \text{ K}) = 46 \text{ nm}$ , soit extrapolé à température nulle :  $\xi_{ab}(T = 0 \text{ K}) = 33 \text{ nm}$ , ce qui est en accord avec la valeur  $\xi_{ab}(T = 0) = 35 \text{ nm}$  obtenue par les mesures de susceptibilité magnétique [80].

### 3.3.5 Les états de coeur des vortex

L'expression 3.23 montre que le coeur de vortex est une zone normale, et que l'amplitude du gap supraconducteur augmente avec la distance au coeur de vortex. Ce gap supraconducteur peut être vu comme un potentiel confinant pour les quasi-particules de la phase normale, créant ainsi un puit quantique cylindrique. On se représente les quasi-particules normales comme se réfléchissant sur le potentiel confinant, et dans un supraconducteur en limite propre, ou  $l > \xi$ ,  $l$  étant le libre parcourt moyen, ces quasi-particules interfèrent constructivement au centre du vortex, aboutissant à un pic dans la densité d'états au voisinage du niveau de Fermi. De tels états de coeur ont été prédits théoriquement par C. Caroli, J. Matricon et P. J. de Gennes [86] via la résolution des équation de Bogoliubov-de Gennes et observés expérimentalement dans une expérience STM par Hess *et al.*[87]

Dans le cas d'échantillons en limite sale, ou  $l < \xi$ , les quasi-particules sont diffusés sur les impuretés, et donc l'interférence constructive à l'origine de ce pic au niveau de Fermi n'existe plus. Dans un supraconducteur conventionnel, l'absence d'une telle structure peut donc se relier au fait que les échantillons sont en limite sale. La disparition de ce pic de quasi-particules avec l'augmentation de la concentration en centres diffusants a été mise en évidence dans une expérience STM par Renner *et al.*, en étudiant la solution

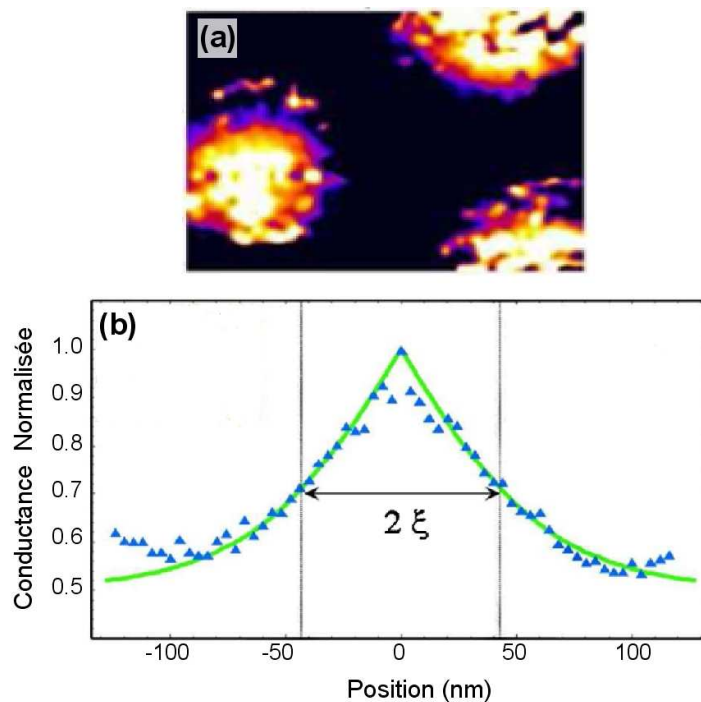


FIGURE 3.10 – Réseau de vortex dans  $\text{CaC}_6$  (a) : Carte de conductance à tension nulle du reseau de vortex dans  $\text{CaC}_6$ . Champ total  $170\text{nm} \times 230\text{nm}$ . (b) : Conductance à tension nulle en fonction de la distance au centre du vortex. les triangles sont les points expérimentaux, la ligne est un ajustement avec l'expression 3.23. D'après Bergeal *et al.* [83]

solide  $\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Se}_2$  [88] et en passant ainsi progressivement du cas de limite propre à la limite sale progressivement.

Dans le cas de nos échantillons de  $\text{CaC}_6$ , ces états de coeur de vortex n'ont pu être détectés et la densité d'états au coeur de vortex reste métallique. Ceci s'accorde avec les mesures volumiques qui suggéraient que les échantillons se trouvent en limite sale.

### $\text{CaC}_6$ et après ?

Un des raisonnements les plus souvent utilisés autour des graphites intercalés a été de penser en termes de bandes rigides, qui consistait à dire que atomes alcalins ou alcalino-terreux étaient totalement ionisés, c'est à dire que tous les électrons de valence issus de l'intercalant remplissaient les états vacants des plans graphène. Ainsi, si la supraconductivité était liée seulement aux plans graphène, des graphites intercalés avec un transfert de charge comparable devraient montrer des températures critiques comparables. La

comparaison de deux graphites intercalés comme  $C_3Li$ , non supraconducteur, et  $CaC_6$  montre que ce n'est pas le cas [79]. En conséquence, il faut envisager le fait que les atomes d'intercalant puissent être partiellement ionisés, et considérer leur modes de phonons. Le calcul des surfaces de Fermi et la comparaison avec celles de  $MgB_2$ , représentés figure 3.11 peuvent fournir quelques éléments à comparer aux données expérimentales.

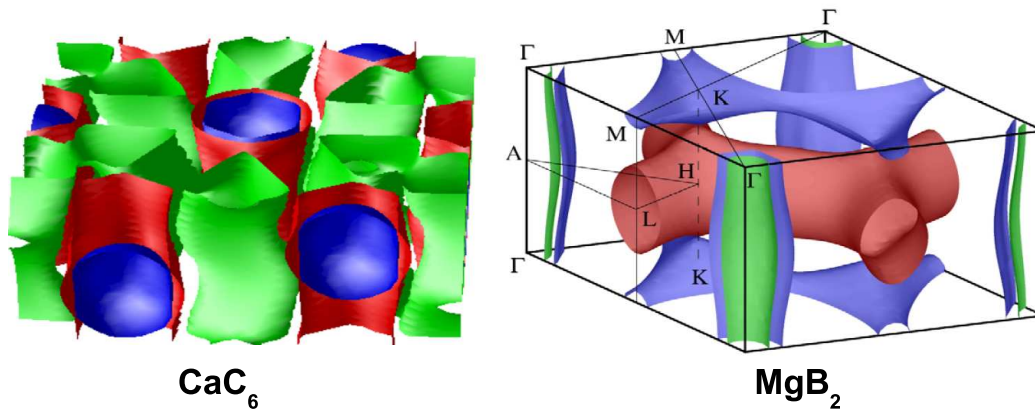


FIGURE 3.11 – *Surfaces de Fermi calculées pour  $CaC_6$  et  $MgB_2$ .* Dans La surface de Fermi de  $CaC_6$ , la sphère bleue correspond à l'intercalant. La surface de Fermi de  $MgB_2$  fait apparaître deux portions bien distinctes : une surface de Fermi 'quasi-sphérique' correspondant à la bande  $\sigma$  du bore, associée au 'grand gap' et des parties tubulaires correspondant à la bande  $\pi$  associée au 'petit' gap. D'après Mazin *et al.* [89] [90].

La surface de Fermi fait apparaître deux portions bien séparées, l'une associée au 'grand gap', 'quasi-sphérique', et l'autre associée au 'petit gap' : les portions tubulaires. La surface de Fermi de  $CaC_6$  fait elle apparaître les tubes associés aux liaisons  $\pi$  plan graphène, mais aussi une portion sphérique associé à l'intercalant. L'invariance des spectres dans l'état supraconducteur avec l'ouverture du cône tunnel conduit à penser que dans cette géométrie tunnel, parallèle à l'axe  $c$ , il s'agit essentiellement d'une portion de la surface de Fermi de l'intercalant qui est sondée. Ainsi, ceci suggère que l'intercalant et ses modes de phonons joue un rôle important dans l'apparition de la supraconductivité. Une telle vision a été appuyée par des mesures d'effet isotopique [91] ainsi que des expériences récentes de photoémission résolues en angle [92] qui montrent que sous la température critique, le gap s'ouvre essentiellement dans la poche sphérique de la surface de Fermi correspondant aux électrons issus de l'intercalant, avec une contribution mineure des surfaces de Fermi provenant des plans graphène.

Ainsi, la spectroscopie tunnel est une sonde spectroscopique des états

électroniques, avec une résolution énergétique de  $4k_B T$  lors de l'emploi d'une pointe en métal normal. Elle offre surtout la possibilité d'une étude locale, et donc de sonder des variations spatiales de la densité d'états, comme nous venons de l'illustrer avec la cartographie des vortex dans le supraconducteur  $\text{CaC}_6$ . Il s'agit donc d'un instrument potentiellement très intéressant pour étudier les  $\text{AM}_4\text{X}_8$ , supposés inhomogènes. Néanmoins, si les expériences sur  $\text{CaC}_6$  ont été conduites sur le microscope M2, celui ci était inutilisable dans l'étude des petits cristaux des  $\text{AM}_4\text{X}_8$ . Les expériences ont donc été conduites sur le nouveau microscope M3, disposant lui d'une table XY.

## Chapitre 4

# Le Microscope M3

Comme nous venons de l'illustrer avec  $\text{CaC}_6$ , la surface de la plupart des matériaux, mais aussi des nanostructures, est extrêmement fragile et ne peut 'survivre' dans l'environnement ambiant. De plus, leurs propriétés électroniques particulières ne sont souvent accessibles qu'à très basse température, et le champ magnétique est un paramètre de contrôle important. Ceci nécessite donc la conception d'un microscope à effet tunnel ultravide, très basse température et sous champ magnétique. Un dispositif répondant simultanément à toutes ces contraintes, n'était pas disponible ni en France ni comme instrument commercial. Ceci a constitué l'enjeu de la construction du microscope M3, construit à l'Institut des Nano-Sciences de Paris de 2000 à 2008 par Dimitri Roditchev, Tristan Cren et Francois Debontridder, avec l'assistance d'Eric Descarpentri, Jules-Aimé Silembo, Christian Picard et Alexandre Lantheaume, pour la réalisation mécanique et Francis Breton pour l'électronique. La décision de sa construction et les premières esquisses dataient de 1998. Il est donc construit autour de quatre contraintes : l'intégration d'un standard de porte-échantillon commercial répandu, en l'occurrence le système Omicron, la préparation et l'étude des nanostructures sous ultravide *et* à très basse température ( $T < 1\text{K}$ ) et sous fort champ magnétique ( $B > 5\text{T}$ ). Il est maintenant question de décrire comment ces idées générales ont été mises en pratique dans sa construction, et comment ces raffinements expérimentaux ont permis d'acquérir les résultats sur les  $\text{AM}_4\text{X}_8$  présentés ici.

### 4.1 M3 : son architecture générale.

Deux types d'architectures sont le plus souvent utilisés lors de la conception des STM cryogéniques. L'une d'elle, le type *bottom loading* consiste à charger par le bas l'échantillon dans la partie cryogénie. Dans ce type d'instruments, la chambre Ultravide de chargement se trouve au dessous du cryostat. Si cette architecture permet de limiter l'encombrement, elle souffre

néanmoins du fait que les pièces cryogéniques ‘actives’, doivent être placées dans l’enceinte ultravide, ce qui impose de fortes contraintes sur le choix des matériaux, du fait de la compatibilité ultravide. De plus, le centre de gravité d’un tel système, déterminé essentiellement par la partie cryogénique, se trouve très haut et est donc proie aux excitations mécaniques extérieures. L’autre architecture, dite ‘top loading’ consiste à charger par le haut l’échantillon dans la partie cryogénique, ce qui permet de découpler au maximum les pièces cryogéniques ‘actives’ de l’environnement ultravide. Il s’agit de la solution retenue ici. Néanmoins, comparée à l’architecture ‘bottom loading’, elle nécessite l’utilisation d’une longue canne pour amener le microscope dans la partie très basse température, et donc un encombrement bien supérieur. Le microscope réalisé s’organise autour de deux chambres ultravides : une chambre de préparation et une chambre STM, séparées par une vanne tiroir [Figure 4.1]. Le châssis sur lequel sont assemblées ces deux chambres est lui même monté sur des pieds pneumatiques anti-vibrations Newport, afin de limiter le bruit mécanique provenant du sol.

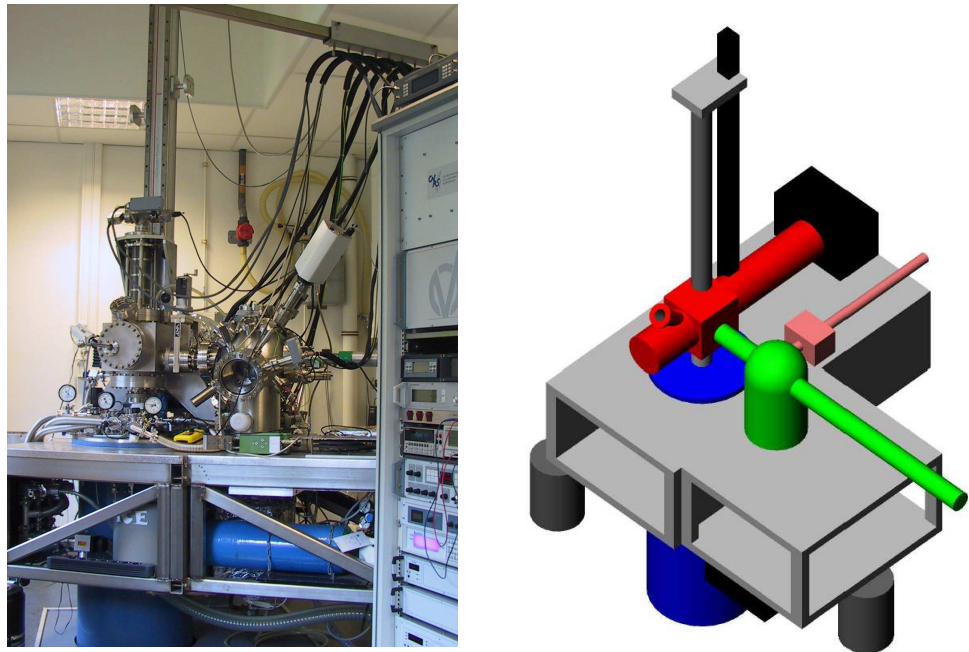


FIGURE 4.1 – Vue générale du microscope *M3* et représentation schématique. En rose : sas d’introduction, vert : chambre de préparation, rouge : chambre STM, bleu : cryostat, gris et noir : pompes, châssis et pieds anti-vibration

Après le chargement via le sas, l'échantillon se trouve dans la chambre de préparation où il est monté dans un bloc à température variable, à l'extrémité de la canne translitrice, autorisant une rotation axiale de  $360^\circ$ . Un four résistif permet de modifier continuellement la température de l'échantillon de la température ambiante à  $1200^\circ\text{K}$ . Par un pot à azote liquide auquel l'échantillon est thermiquement connecté par une barre et une tresse en cuivre, sa température peut également être abaissée à  $\sim 150^\circ\text{K}$ . Ainsi, il est possible de réaliser le dépôt à relativement basse température et donc d'obtenir une croissance hors d'équilibre. [93] [94] [95]. Les dépôts, en général de quelques monocouches atomiques, sont réalisés avec un évaporateur (Omicron EFM 3T) chauffé par bombardement électronique. Son flux est contrôlé par une balance à quartz, avec une précision de l'ordre du dixième de monocouche. Les îlots de plomb sur silicium (111) et (557) ont été obtenus avec des flux de l'ordre de l'Angstrom par minute. Avant et après dépôt, la surface peut être caractérisée tant au point de vue structural par la diffraction d'électrons lents (LEED) que du point de vue composition chimique par spectroscopie Auger (Omicron SPECTALEED). Lors de la préparation de la surface, telles que le chauffage du substrat de silicium, les surfaces sont réactives. Un spectromètre de masse permet de vérifier la qualité du vide, en particulier l'absence de composés carbonés, étant donné que ceux-ci peuvent réagir à la surface du silicium et former des cristallites de carbure de silicium entraînant une accumulation des marches lors du recuit du silicium (step bunching) [96]. Si la majeure partie des expériences conduites durant la durée de cette thèse ont nécessité la préparation de surfaces de silicium, l'étude de surfaces métalliques est aussi possible, cette chambre étant munie d'un canon à ions (Omicron ISE 5). Enfin cette chambre est munie d'une vanne de fuite autorisant l'introduction de pressions extrêmement basses de divers gaz réactifs. Chacune des chambres est pompée par une pompe turbomoléculaire dans les phases de mise sous vide et d'étuvage. Elles sont ensuite pompées par des pompes ioniques et à sublimation de titane. Une vue extérieure et intérieure de la chambre de préparation est présentée sur la figure 4.2.

La chambre STM abrite la tête du microscope, fixée à l'extrémité de la canne cryogénique (longueur 1.80 m) et protégée par un écran en cuivre, pouvant être refroidi à  $100^\circ\text{K}$  par un pot à azote liquide placé sous le sommet de la chambre, côté ultravide. Cette chambre est munie d'un cliveur conçu pour préparer les surfaces des matériaux lamellaires *in-situ*. Fixé lui aussi sur le pot à azote liquide, il peut être refroidi à  $150^\circ\text{K}$ , solution expérimentale aux problèmes de la diffusion de l'oxygène dans les cuprates lors du clivage à chaud ou à froid. Enfin, cette chambre abrite un carrousel de stockage permettant de conserver sous ultravide et à proximité du microscope six échantillons et six pointes. La manipulation des échantillons est possible via un bras manipulateur (ou Wobble-Stick) monté sur l'avant de cette chambre (figure 4.3).



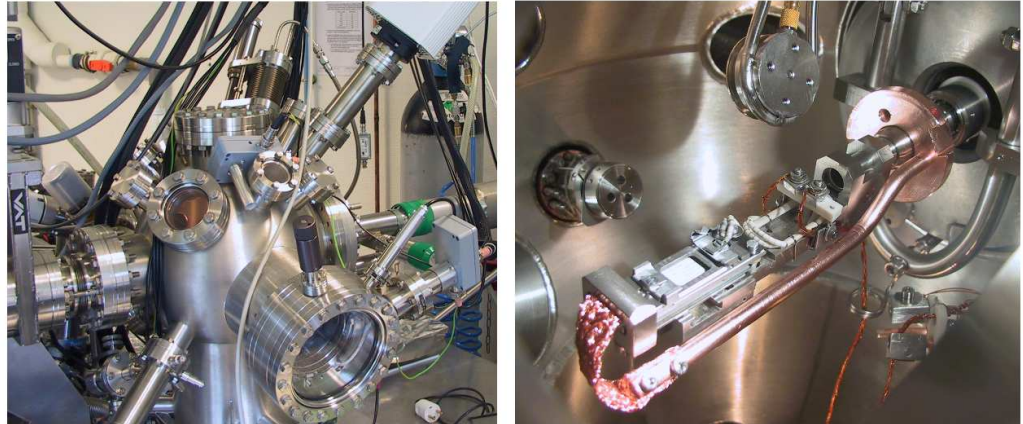


FIGURE 4.2 – *Vues extérieure et intérieure de la chambre de préparation.* Le système LEED-Auger, le canon à ions et le spectromètre de masse sont visibles sur la vue extérieure tandis que la vue intérieure montre le bloc à température variable, le triple évaporateur ainsi que la balance à quartz.

## 4.2 M3 : La tête du microscope et ses 'accessoires'

La tête du microscope a été conçue autour de la même philosophie, en respectant les contraintes imposées dès le début : La compatibilité avec le système Omicron est nécessaire pour autoriser des expériences croisées. La tête doit être compacte afin de pouvoir appliquer un fort champ magnétique homogène. Elle doit être mécaniquement rigide pour éviter que le bruit mécanique entraîne une variation de la distance pointe-surface, et donc du courant, dans les mesures spectroscopiques. Enfin, elle doit autoriser une approche tout-automatique et une table XY. Cette dernière autorise, avec une précision de quelques dizaines de microns, un débattement de quelques millimètres à température ambiante. Ce dispositif est basé sur des moteurs inertiels, couramment utilisés pour l'approche grossière selon la direction Z. L'exposé de son principe de fonctionnement permettra d'appréhender son utilisation dans la tête du microscope.

### 4.2.1 Quelques mots sur le moteur inertiel

Les éléments piézoélectriques du moteur inertiel, assurant les mouvements grossiers, sont des empilements de petits blocs de céramiques piézoélectriques (dits 'stacks') se déformant en cisaillement lors de l'application d'une différence de potentiel (figure 4.4). Fixés sur la coque du microscope, le référentiel fixe, ils assurent le mouvement de la pièce mobile, en l'occurrence en saphir.

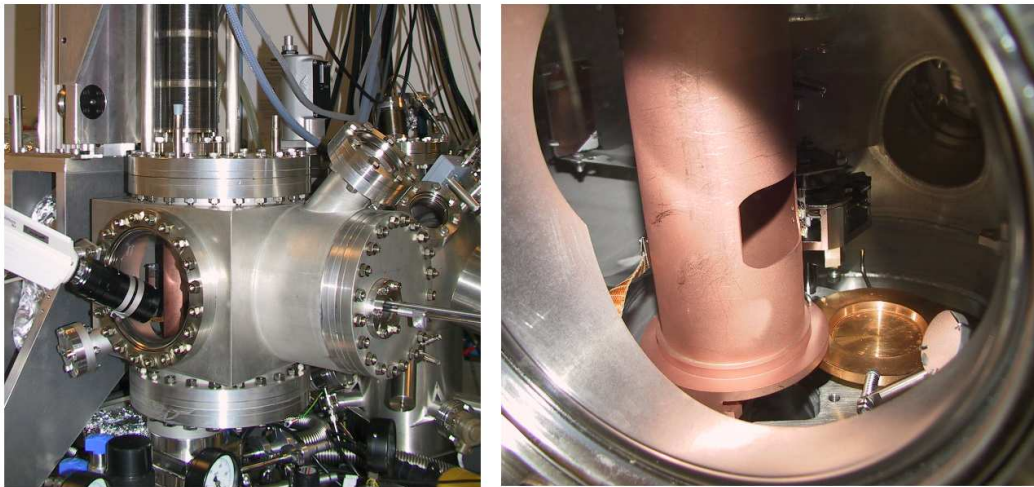


FIGURE 4.3 – *Vue extérieure et intérieure de la chambre STM.* La vue extérieure montre le bras manipulateur, fixé sur la bride de gauche, ainsi que le soufflet, ici en position comprimée, abritant la canne cryogénique, monté sur la bride supérieure. La vue intérieure montre l'écran de cuivre protégeant le microscope contre le rayonnement lors du changement des échantillons et des pointes, ainsi que le carrousel de stockage et le cliveur.

Ces stacks piézoélectriques sont coiffés de patins en bronze de beryllium, au contact d'un élément mobile, ici en saphir poli. Le mouvement net de l'élément mobile résulte de l'application d'une rampe de tension dissymétrique au stack piézoélectrique [97] [98]. Lors de l'application d'une rampe de tension 'lente', entraînant une accélération inférieure au seuil de frottement statique, le patin en bronze reste solidaire de l'élément mobile, tandis que l'élément piézoélectrique se déforme. Cette rampe est suivie par une rampe de tension 'rapide', l'accélération engendrée dépasse le seuil de frottement, dans le sens opposé : l'élément mobile glisse sur le patin en bronze.

#### 4.2.2 Le moteur Z et le moteur XY

Pour la réalisation du moteur z, l'élément mobile est un prisme en saphir à base triangulaire sur lequel le tube piezoelectrique des mouvements fins (x, y, z) est fixé. Ce prisme est au contact de 6 stacks piézoélectriques, groupés par deux. Deux de ces groupes sont fixés de façon rigide à la coque du STM en titane, tandis que le troisième est fixé sur une lame ressort en bronze de beryllium, à l'arrière du microscope. Du fait de la pression exercé par cette lame, une position désaxée, résultant d'une rotation du prisme dans le plan XY devient une position instable : Cet arrangement présente donc simultanément les avantages de la 'rigidité', sans demander d'être surajusté.

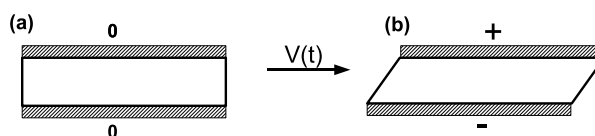


FIGURE 4.4 – *Illustration du fonctionnement des stacks piézoélectriques.* (a) Stack au repos. (b), déformation de cisaillement sous l'application d'une différence de potentiel

[Figure 4.5]

Le moteur XY constitue une des principales originalités de la tête de M3, qui a été décisif dans l'étude des petits cristaux des  $AM_4X_8$ . La pelle Omicron sur laquelle est fixée l'échantillon vient se loger dans une pièce en saphir ou elle est maintenue par six lames-ressorts en bronze de béryllium. Ces lames étant indépendantes électriquement, elles permettent d'envisager de coupler des mesures de microscopie tunnel et de transport. Au contact de cette pièce sont disposés six stacks piézoélectriques, en deux groupes de trois stacks, sur et sous la pièce, au sommet d'un triangle équilatéral [figure 4.5]. les déplacements en XY résultent de la composition des déformations de cisaillement selon les médianes de ce triangle, soit 3 axes à  $120^\circ$ . Le déplacement en XY obtenu ainsi est un carré de  $2.75 \times 2.75$  mm à température ambiante.

### 4.2.3 le tube piézoélectrique

La question est maintenant de déterminer comment les mouvements selon les trois directions x, y, z sont possibles avec un unique tube piézoélectrique. Ce tube, muni de cinq électrodes, est représenté figure 4.6

Sur la face interne de ce cylindre est évaporée une électrode occupant toute la surface intérieure, tandis que sur la face externe sont évaporées quatre électrodes. Pour obtenir un déplacement selon x, il suffit d'appliquer une différence de potentiel  $V_x$  entre les électrodes x et -x. Le processus est identique pour obtenir un déplacement selon -x, y, -y. Les coefficients piézoélectriques sont de l'ordre de 20nm/V pour les déplacements en XY et de  $100 \text{ \AA} / \text{V}$  pour les déplacements selon Z à température ambiante. Le tube piézoélectrique assure les mouvements fins.

### Approche intermédiaire

L'extension maximale en z de ce tube n'est que de l'ordre de quelques microns, inférieure d'un ordre de grandeur à la précision que permet l'approche visuelle grossière, utilisant uniquement le moteur z. L'approche intermédiaire utilise donc simultanément le moteur z et l'extension du tube piézoélectrique. Une fois une valeur de tension tunnel et de courant de consigne fixé, une

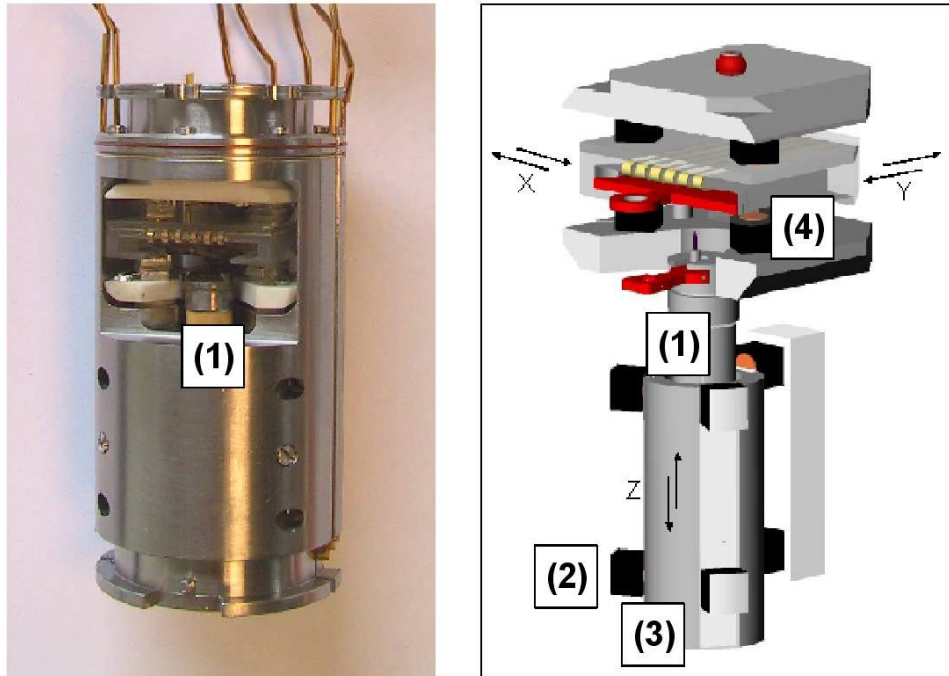


FIGURE 4.5 – *Vue et schéma de principe de la tête STM.* Le tube piézoélectrique, numéroté ((1)) est visible sur les deux images. Quatre des six stacks piézoélectriques du moteur XY sont visibles sur la photographie, numérotés ((4)), sur le schéma. La coque en titane, enlevée sur le schéma, laissant voir les *stacks* piézoélectriques du moteur Z (2) ainsi que le prisme en saphir (3).

rampe de tension est appliquée au tube piézoélectrique. Si la jonction tunnel n'est pas établie, le tube est rétracté, le moteur inertiel avance d'un pas et le cycle recommence. Si un courant tunnel supérieur à la valeur de consigne est détecté durant l'extension du tube piézoélectrique, le tube piézoélectrique est rétracté et l'approche intermédiaire est achevée. Afin d'éviter le contact mécanique de la pointe avec la surface lors de cette approche, il importe que le pas du moteur inertiel soit inférieur à l'extension du tube piézoélectrique.

### 4.3 Les sources de bruit

La description du principe expérimental permet d'identifier une partie des sources de bruit et des artefacts pouvant entacher les mesures. La dépendance exponentielle du courant en fonction de la distance pointe-surface, avec

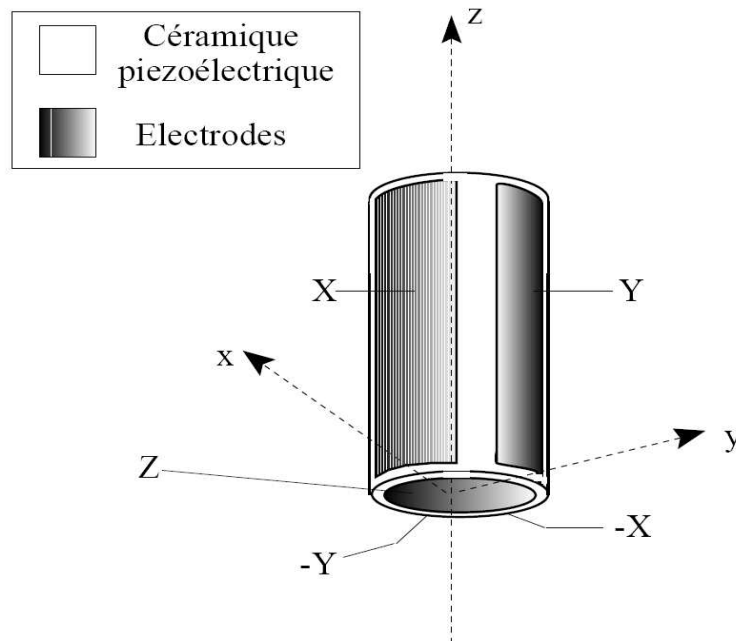


FIGURE 4.6 – Schéma du tube piézoélectrique montrant les quatre électrodes externes (X, -X, Y, -Y) et son électrode interne (Z)

une longueur de décroissance de l'ordre de l'Angstrom, entraîne une grande sensibilité du courant aux fluctuations de la géométrie de la jonction. Ceci constitue le bruit d'origine *mécanique*. Il peut en particulier entraîner des oscillations dans les mesures spectroscopiques. Un tel bruit mécanique peut être limité en découplant au maximum le microscope de son environnement, en particulier via des pieds pneumatiques anti-vibrations, et en séparant au maximum les fréquences propres de la tête du microscope de celle du reste de l'installation. Le microscope ainsi que ses câbles baigne aussi dans le bruit de fond électromagnétique ambiant, ce qui, malgré le blindage, entraîne un bruit sur le courant. Ce bruit d'origine électromagnétique a été estimé à partir des mesures du gap sur un supraconducteur conventionnel, le plomb. Dans le cas où le thermomètre du STM est déconnecté,  $\langle \Delta V \rangle \sim 0.2K = 0.02mV$ , sinon  $\langle \Delta V \rangle \sim 1.5K = 0.15mV$ . Ce bruit électromagnétique se répercute aussi sur la tension tunnel, et correspond à l'ajout d'une composante haute fréquence. Un tel *jitter* a donc pour effet d'élargir les spectres mesurés, et est parfois inclut dans le traitement des données comme le paramètre 'phénoménologique'  $\Gamma$ . Concernant le microscope M2, sur lequel ont été conduites les mesures sur le supraconducteur  $CaC_6$ , l'amplitude de ce *jitter* a été estimé à 0.1 mV.

Néanmoins, le bruit électromagnétique est un effet au plus de l'ordre de quelques mV. Il doit donc être pris en compte lorsque la gamme d'énergie des structures observées est du même ordre de grandeur. Ainsi, si il est donc important de le prendre en compte dans l'étude des supraconducteurs, il ne semble pas affecter à *première vue* les mesures conduites sur les  $AM_4X_8$  qui impliquent des échelles d'énergie de l'ordre de l'électron-volt. La principale source de bruit dans le cas des  $AM_4X_8$  pourrait donc être le bruit mécanique, en plus d'une éventuelle instabilité de la jonction intrinsèque au matériau.

### 4.3.1 Le clivage des échantillons

La petite taille (100 à 300 microns), la morphologie tétraédrique ainsi que la structure tridimensionnelle des cristaux des composés  $AM_4X_8$  rendait impossible leur clivage par arrachement, tel qu'il est pratiqué sur les matériaux lamellaires. Un système de clivage spécifique à l'étude des  $AM_4X_8$  a été mis au point (Figure 4.7).

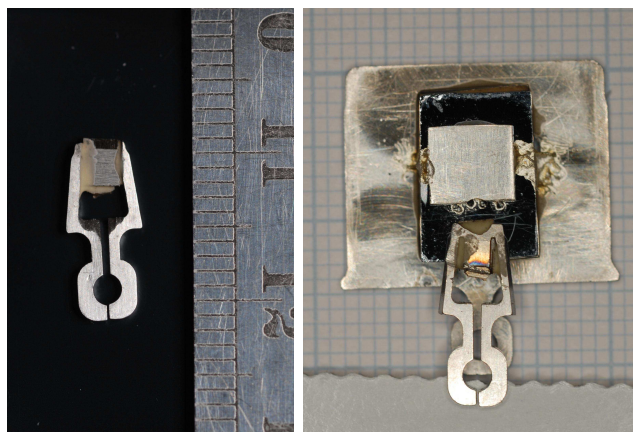


FIGURE 4.7 – *Vue de dessous du cliveur montrant la lame collée dans la cavité. Cliveur et échantillon en position de clivage.*

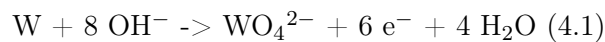
Les cristaux se clivant assez aisément selon les plans (100), ils sont collés sur une arête du tétraèdre, le fil de la lame de clivage devant faire un angle de  $45^\circ$  avec cette arête. Afin d'utiliser au mieux les aménagements tels que le carrousel de stockage, conçu autour des systèmes Omicron, le cliveur<sup>1</sup>, est un porte-pointe Omicron modifié. La semelle du porte-pointe est creusée sur quelques dixièmes de millimètre et un fragment de lame en acier au carbone est collé dans cette cavité. Le clivage des cristaux consiste à faire glisser le cliveur jusqu'au cristal et enfin à exercer une pression lors du contact entre

1. ou 'nano-rabot'

l'extrémité de la lame et le cristal, le cristal étant collé à la hauteur appropriée et ajusté avant d'introduire l'échantillon et le cliveur dans la chambre Ultravide. Une plaquette en inox collée derrière le cristal bloque la lame, et empêche au cristal de pivoter et de s'arracher durant le clivage. Ce système de clivage a également été adapté, avec succès, pour des expériences de photoémission résolue en angle conduites au synchrotron SOLEIL par Véronique Brouet (LPS, Orsay) sur la série  $(\text{Ga}_x\text{Ge}_{1-x})\text{V}_4\text{S}_8$ .

### 4.3.2 Les pointes STM

Les pointes STM en tungstène sont élaborées par une méthode utilisant une attaque électrochimique. Celle-ci consiste en une oxydation anodique du fil de tungstène, selon la réaction 4.1, conduisant en milieu basique à sa solubilisation sous forme d'ions tungstate  $\text{WO}_4^{2-}$ .



La tension appliquée lors de cette attaque électrochimique est de l'ordre de 5 V, sous un courant initial d'environ 100 mA. L'attaque a lieu préférentiellement à la surface de la solution. Un petit circuit électronique assure la coupure du courant lors de la chute du fragment de fil plongé dans la solution, afin d'éviter un émoussement de l'extrémité de la pointe. À la sortie d'une telle attaque électrochimique, l'apex de la pointe est couvert d'une fine couche d'oxyde  $\text{WO}_3$  isolante. Cet oxyde est donc éliminé par un chauffage par effet Joule sous Ultravide. La température atteinte par la pointe est estimée visuellement autour de 1000 °C.

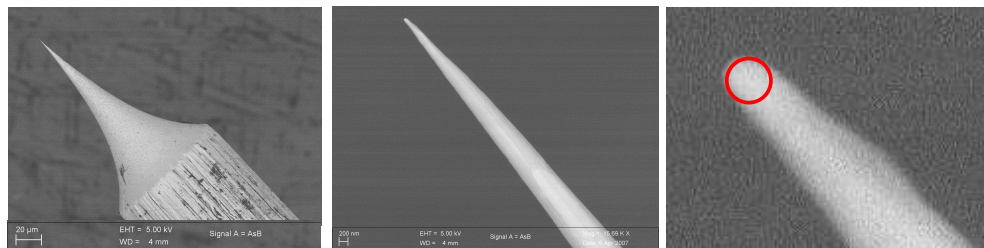


FIGURE 4.8 – Vues au microscope électronique d'une pointe en tungstène produite par attaque électrochimique. La vue (2) montre l'apex de la pointe et la vue (3) est un zoom sur la vue 2. Le rayon du cercle inscrit permet d'estimer le rayon de courbure  $R \sim 35$  nm.

La figure 4.8 présente une vue d'une pointe en tungstène par microscopie électronique. Le rayon de courbure peut être estimé à  $R \sim 35$  nm. La

capacité de ces pointes à obtenir la résolution atomique a été testée sur de nombreux substrats tel que la surface 7\*7 de silicium ainsi qu'une surface d'argent. Néanmoins, les études spectroscopiques fines conduites sur le supraconducteur  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  conduisent à penser que lors du chauffage, les impuretés carbonés du fil de tungstène migrent du volume vers l'apex, formant ainsi une fine couche de carbure de tungstène isolante. Si cette fine barrière ne semble pas poser de problèmes dans l'étude spectroscopique des  $\text{AM}_4\text{X}_8$  au vu des échelles d'énergie mises en jeu, de l'ordre de 0.1 eV, un système de nettoyage par émission de champ est en cours d'élaboration, afin d'atteindre une résolution énergétique inférieure à l'élargissement thermique à 300 mK, soit 0.06 meV.

## 4.4 La cryogénie

Les très basses températures, inférieures au Kelvin, sont obtenues par un refroidissement en cascade : une charge d'hélium 4 liquide est d'abord refroidie par pompage jusqu'à 1.7 K, ce qui provoque la condensation de l'hélium 3 gazeux mis en contact thermique qui par gravité s'accumule dans un pot dit 'pot  $\text{He}^3$ '. La très basse température est ensuite obtenue en pompant sur cet hélium 3 liquéfié à l'aide d'une pompe à sorption. Si le principe de ce refroidissement est simple, la mise en oeuvre reste complexe, en particulier du fait des solutions techniques nécessaires pour simultanément limiter l'apport thermique, par conduction et rayonnement, assurer les conditions d'Ultravide d'amagnétisme, et respecter les contraintes mécaniques d'un tel assemblage.

### 4.4.1 Le système cryogénique

Une vue schématique de l'ensemble de l'insert cryogénique est représenté figure 4.9. Cet insert, développé par Dimitri Roditchev en collaboration avec ICE Oxford, est placé dans un cryostat standard Oxford Instruments super-isolé. Les trois éléments principaux : Pot 1K, Pompe à sorption et espace occupé par l'hélium 3, sont conçus autour d'un tube vertical faisant partie de l'espace Ultravide. Le tout est enfermé dans une enceinte vide dite IVC, pour *Internal Vacuum Can*. Cet espace vide peut être rempli d'une faible pression d'hélium 4 gazeux, afin d'assurer un contact thermique entre le cryostat principal et les différents éléments de l'insert. Le pot 1K est lui rempli par l'hélium 4 liquide, et en contact avec l'espace occupé par l'hélium 3. Un capillaire visible sur la figure 4.9 le relie au réservoir d'hélium 4 liquide du cryostat principal. La circulation de l'hélium liquide entre le cryostat principal et ce pot est contrôlée de l'extérieur par une vanne à pointeau, dite *needle-valve*.

Le pompage sur l'hélium 4 contenu dans le pot 1K abaisse sa température jusqu'à 1.7K, ce qui provoque la condensation de l'hélium 3. Dans la partie



interne de ce pot vient se brancher le cône 1K fixé sur la canne portant le microscope. Le bas de l'espace occupé par l'hélium 3, dit 'queue  $^3\text{He}$ ' qui recueille l'hélium 3 liquide lors de la condensation, est au contact de l'embase du tube interne dans laquelle vient se loger le microscope. Lorsque l'hélium 3 est condensé, le pompage est assuré par une pompe à sorption, une enceinte contenant un charbon, adsorbant l'hélium lorsque sa température est inférieure à 50 K. Le contrôle du pompage sur l'hélium 3 condensé se fait donc par le réglage de sa température.

Différents thermomètres, de type Cernox, exceptée une résistance au carbone pour la pompe à sorption, sont placés aux endroits clés de l'insert et les différentes températures sont enregistrées via un programme Labview [Figure 4.10] développé par François Debontridder. La puissance de refroidissement est de l'ordre de 0.1 mW, il est donc critique de limiter l'apport thermique à la tête du microscope. L'apport par conduction dans la canne est limité par le choix de tubes fins (épaisseur de la paroi : 0.25 mm) pour son ossature, et celui par rayonnement est limité par une série d'écrans de cuivre dorés soudés sur la canne, écrans en contact avec le tube interne via des ressorts boudins. Un cône en cuivre doré est soudé à cette canne, cône venant se connecter au pot 1K. Ce cône permet donc de dissiper l'apport thermique du haut de la canne dans le pot 1K et de compléter la 'chemise' autour de la tête du microscope dont la température des parois ne dépasse pas 1.7 K.

#### 4.4.2 De 300 K à 300 mK

L'architecture de l'insert détermine le protocole de refroidissement dont nous allons illustrer les grandes lignes. Tout d'abord, le cryostat à bain d'hélium 4 est pré-refroidi à l'azote liquide, pendant qu'un léger courant d'hélium gazeux circule à travers la vanne à pointeau et le pot 1K. L'échange thermique entre le cryostat et les parties internes de l'insert à hélium 3 est assuré via une petite pression d'hélium gazeux enfermée dans l'IVC. L'azote liquide est ensuite chassé par un courant d'hélium gazeux, puis remplacé par l'hélium liquide. La pompe à sorption est maintenue à une température au dessus de sa température de désorption : ainsi, l'hélium 3 gazeux joue le rôle de gaz d'échange pour refroidir le 'Pot  $\text{He}^3$ '. A la fin du remplissage du cryostat principal, le gaz d'échange introduit dans l'IVC est pompé et l'insert est donc thermiquement isolé du reste du cryostat.

Le pompage sur le pot 1K abaisse sa température, pendant que l'hélium 3 gazeux et chaud est introduit dans la pompe à sorption chaude. La condensation de l'hélium 3 est ensuite obtenue en refroidissant le pot 1K aux alentours de 1.7 K, en réglant son pompage via la vanne à pointeau. L'hélium 3 gazeux se condense alors et tombe au fond du tube interne. La pression de l'hélium 3 diminue ainsi que les températures des parties inférieures : la tête du microscope et le 'pot  $^3\text{He}$ ' en contact thermique se trouvant à 1.6 K  $\sim$  1.7 K. Enfin la très basse température est obtenue en coupant le chauffage

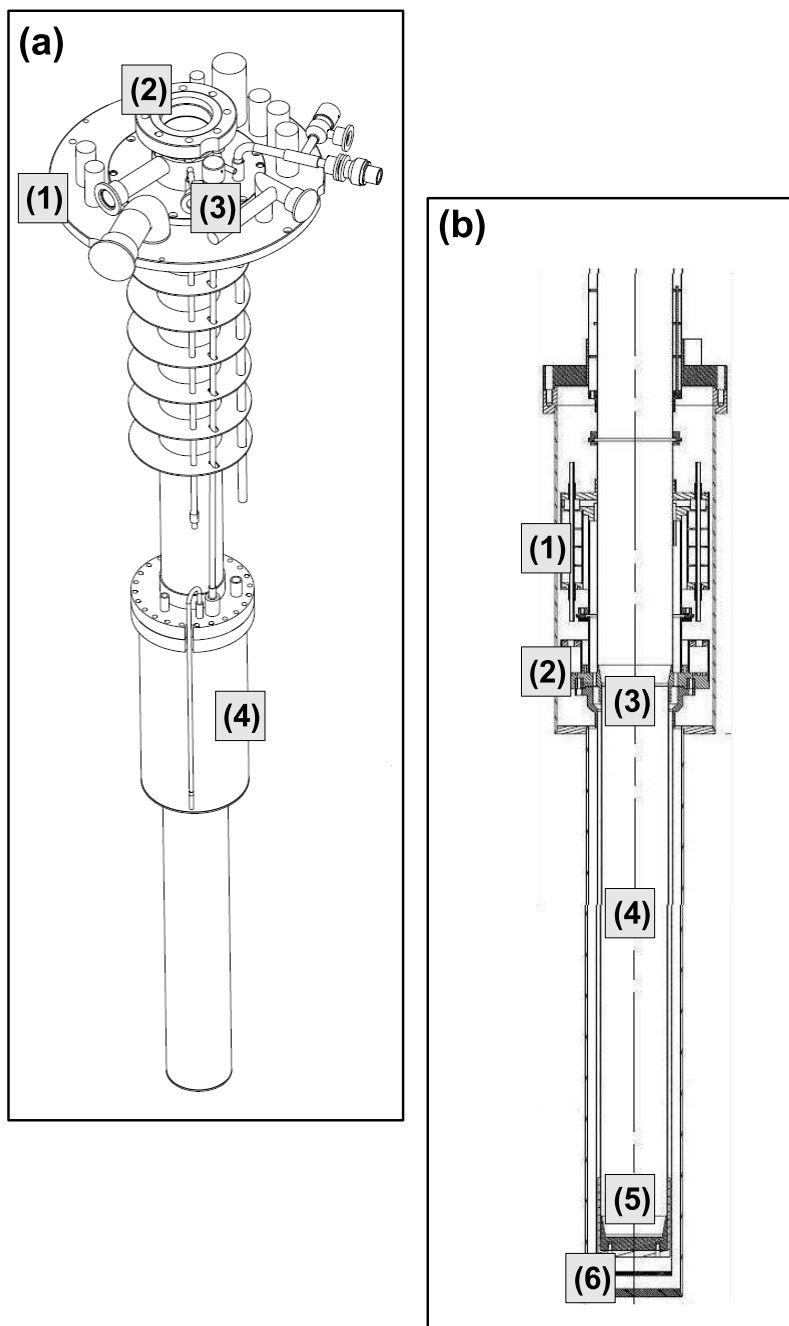


FIGURE 4.9 – Schémas de l'insert cryogénique (a) : Vue générale de l'insert cryogénique. (1) Bride de fixation sur le cryostat à bain d'hélium 4 (2) Bride de connexion à la chambre STM. (3) Manivelle d'action de la vanne à pointeau. (4) *Internal Vacuum Can.* (b) Vue en coupe de l'insert cryogénique : (1) Pompe à sorption. (2) Pot 1K. (3) Cône 1K. (4) Espace Untravide. (5) Cône 300 mK. (6) Pot  $^3\text{He}$ . L'ensemble baigne dans l'hélium 4 liquide lors du fonctionnement à froid

sur la pompe à sorption. Sa température passe donc sous la température de désorption, ce qui revient à un pompage sur  $^3\text{He}$  liquide. La température du 'pot  $^3\text{He}$ ', et de la tête STM, s'abaisse donc jusqu'à 300 mK, la température minimale atteinte étant  $T_{min} = 286\text{mK}$ .

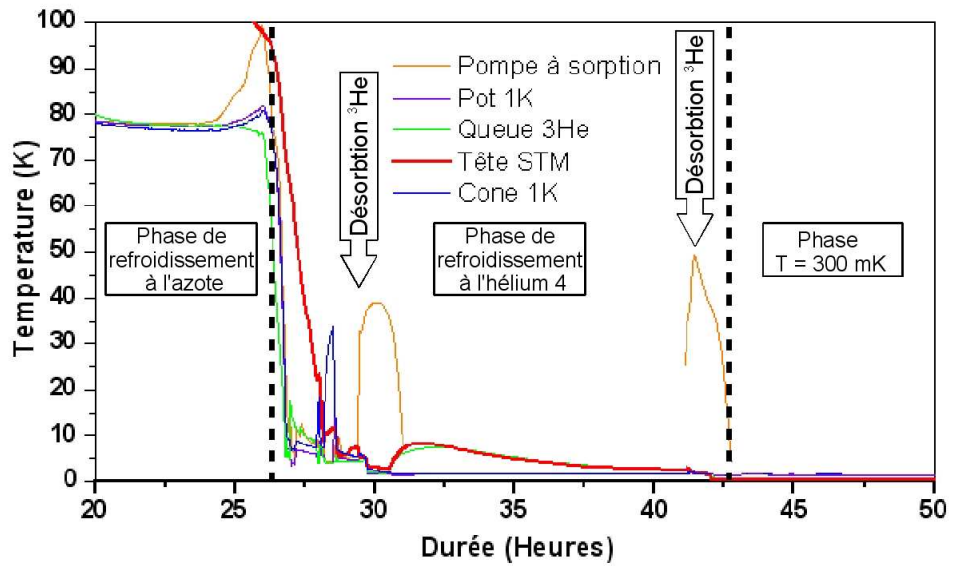


FIGURE 4.10 – Enregistrement de la température des différents éléments lors de l'obtention de la très basse température. La plus grande partie du pré-refroidissement à l'azote n'est pas figurée, le temps est néanmoins décompté à partir du début de ce refroidissement.

Un exemple d'obtention de la très basse température est présenté figure 4.10, après le pré-refroidissement à l'azote. Le remplissage à l'hélium entraîne la chute de la température des différents éléments autour de 4 K. Les fluctuations de température correspondent aux ouvertures et fermetures de la vanne pointeau. Aux alentours de 30 heures, la pompe à sorption est chauffée, afin de libérer l'hélium 3 et de préparer à une condensation. Cette condensation sera avortée, du fait de l'apport thermique encore trop important venant du haut de la canne, mesurable par la température du cone 1K. La pompe à sorption sera à nouveau chauffée vers 40 heures. Dès l'arrêt du chauffage, la température de la 'Queue  $^3\text{He}$ ' et de la tête STM s'abaissent jusqu'à 300 mK.

### 4.4.3 Quelques résultats expérimentaux

Avant de pouvoir étudier des matériaux nouveaux, l'instrument a été validé sur une surface test comme la reconstruction  $7 \times 7$  de la surface (111) du silicium. La préparation et l'observation de cette surface constitue aussi la première étape de l'étude des effets du confinement sur la supraconductivité. On décrira ici rapidement l'élaboration de la surface de silicium, la croissance et la modification des îlots de plomb par la pointe STM. Ce travail a constitué l'essentiel de la thèse de Denis Fokin [99] qui s'est déroulée parallèlement à celle-ci.<sup>2</sup>

#### La préparation de la surface $7 \times 7$ du silicium (111)

Le premier mode de préparation de la surface reconstruite  $7 \times 7$  de Si(111) a été un procédé par voie humide, qui consistait à hydrogéner la surface dans une solution HF/NH<sub>4</sub>F puis à chauffer celle-ci sous vide par le four de la canne à des températures de l'ordre de 800°C. Devant son manque de reproductibilité et la grande densité des défauts en surface, la solution retenue a été de chauffer le fragment de *wafer* brut par courant direct, l'échantillon étant inséré entre les deux électrodes de tantale sur un porte-échantillon dédié. Après un dégazage approfondi durant 24 heures à des températures de l'ordre de 600°C, les valeurs typiques de pression en début et fin du dégazage sont  $P_{dbut} = 1.10^{-9}$  mbar et  $P_{fin} = 3.10^{-10}$  mbar), l'échantillon est porté à 1100°C ( $\pm 50^\circ\text{C}$ ) par le passage d'un courant de 2.5 à 3 ampères durant une ou deux minutes. A cette température, la fine couche de silice SiO<sub>2</sub> recouvrant la surface du wafer réagit avec le silicium sous-jacent pour former l'oxyde SiO dont la température de sublimation est de 900°C. Ainsi, à l'issue de ce traitement, la surface de silicium est nue mais désordonnée. Le courant traversant l'échantillon est ensuite diminué au rythme de  $-3 \text{ A}\cdot\text{min}^{-1}$  jusqu'à ce que la température de l'échantillon atteigne 900°C, puis au rythme de  $-0.12 \text{ A}\cdot\text{min}^{-1}$  jusqu'à température ambiante.

La figure 4.11 illustre la surface issue d'un tel traitement. La surface présente des terrasses monoatomiques de plusieurs centaines de nanomètres de large (Figure 4.11(a)) où la résolution atomique est obtenue, aussi bien à tension positive (Figure 4.11(b)) que négative (Figure 4.11(c)).

#### La croissance des îlots de plomb

L'élaboration des îlots de plomb était motivée par la préparation d'un système modèle pour l'étude des effets du confinement sur la supraconductivité. En effet, la croissance du dépôt de plomb se fait selon un mécanisme de

---

2. Ce travail étant décrit en détail dans la thèse de Denis Fokin, la présentation qui suit est particulièrement succincte. Une brève description des enjeux de ce travail pour l'étude des effets du confinement sur la supraconductivité se trouve dans les perspectives de cette thèse.

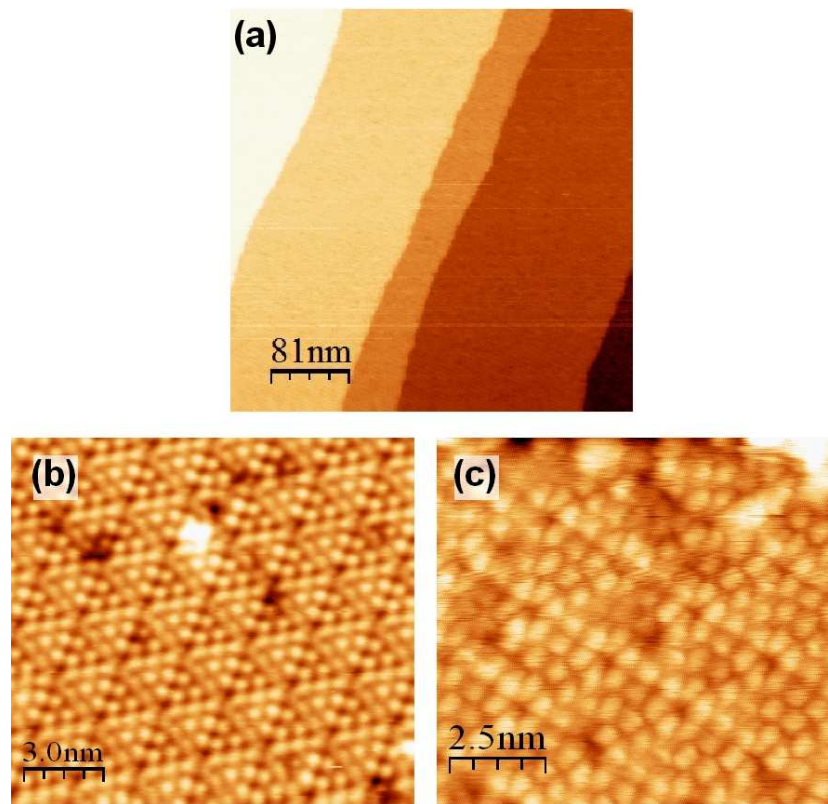


FIGURE 4.11 – Différentes images de la reconstruction  $7 \times 7$  de la surface de silicium (111) obtenue à température ambiante. (a) Image à grande échelle montrant des marches monoatomiques ( $V_T = 1.9\text{V}$ ,  $I_T = 2.9\text{ nA}$ ). (b) Image à petite échelle acquise à tension positive ( $V_T = 2.2\text{V}$ ,  $I_T = 0.12\text{ nA}$ ). (c) Image à petite échelle acquise à tension négative ( $V_T = -2.0\text{V}$ ,  $I_T = 0.15\text{ nA}$ ).

type Stranskii-Krastanov, c'est à dire la formation d'une couche de mouillage désordonnée<sup>3</sup> d'une à trois monocouches d'épaisseur, puis la formation d'îlots dont l'épaisseur peut être contrôlée par les conditions de dépôt : quantité déposée, flux, et température du substrat. De plus, du fait de la quantification selon  $z$ , il existe une stabilisation de 'hauteurs magiques', qui correspondent à un nombre pair de monocouches [93] [94] [95]. Enfin, le plomb est un élément facile à évaporer et ayant l'une des plus hautes températures critiques ( $T_C = 7,3\text{K}$ ) pour un élément simple.

---

3. Il faut remarquer que le fait que cette couche de mouillage, désordonnée et non supraconductrice, est aussi un intérêt de ce système. En effet, les îlots ne sont pas couplés entre eux, et le fait qu'elle soit désordonnée entraîne le fait de considérer l'îlot de faible épaisseur comme en limite sale, ce qui renormalise la longueur de cohérence et la longueur de London par rapport au plomb massif.

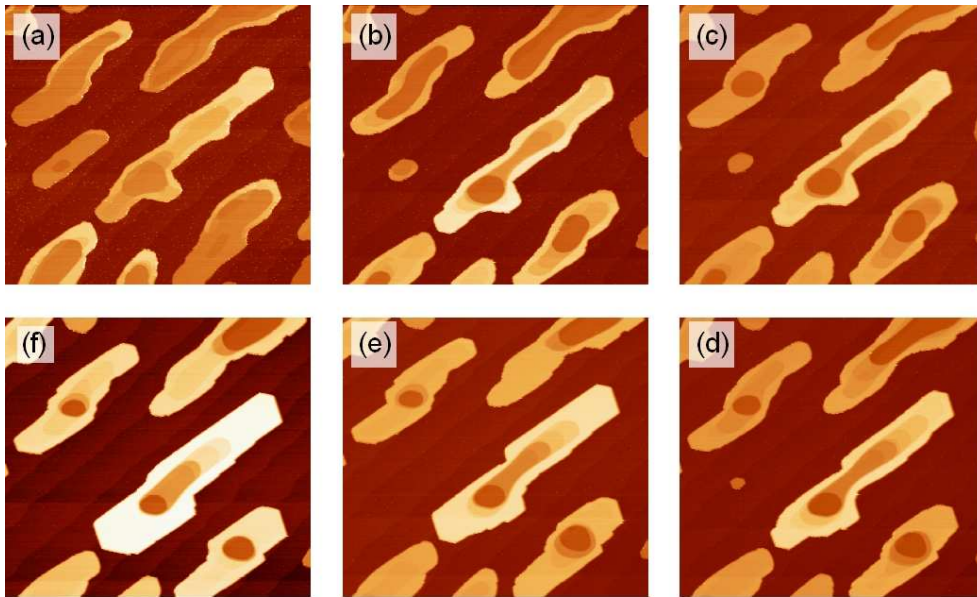


FIGURE 4.12 – Images consécutives acquises sur 24 heures montrant la croissance et le facettage des îlots. ( $V_T = -370$  mV,  $I_T = 0.09$  nA, taille du champ 2.5 microns. 2.5 microns)

Le dépôt de plomb a été le plus souvent effectué à température ambiante ou légèrement plus basse, avec des flux de l'ordre d'une monocouche à la minute, pour une quantité totale entre trois et cinq monocouches. A température ambiante, et immédiatement après le dépôt, les îlots présentent des formes arrondies, et les atomes de plomb en surface entre les îlots forment un gaz d'adatoms mobiles. Il est possible de suivre le mûrissement des îlots, comme présenté sur la figure (4.12), montrant le facettage et la croissance en hauteur des îlots ainsi que la disparition des îlots les plus petits.

### La modification des îlots

La mobilité des atomes de plomb suggère aussi la possibilité de pouvoir modifier un îlot individuel, pour par exemple réaliser des différences d'épaisseur ou encore des anneaux ou des couronnes. La possibilité de modifier un tel îlot est illustré sur la figure (4.13).

Lors de l'acquisition de la première image de la figure (4.13 (a)), les conditions de balayage sont normales. Lors de la seconde image (figure 4.13 (b)), le courant de consigne est fortement augmenté sur quelques lignes, ce qui entraîne le contact de la pointe avec le bord de l'îlot. Le contact de la pointe déclenche la formation d'une couronne, dont la formation continue à être suivie sur cette même image. La couronne est achevée sur la figure (4.13 (c)). La hauteur de cette couronne, mesurée par rapport à la surface de l'îlot, est

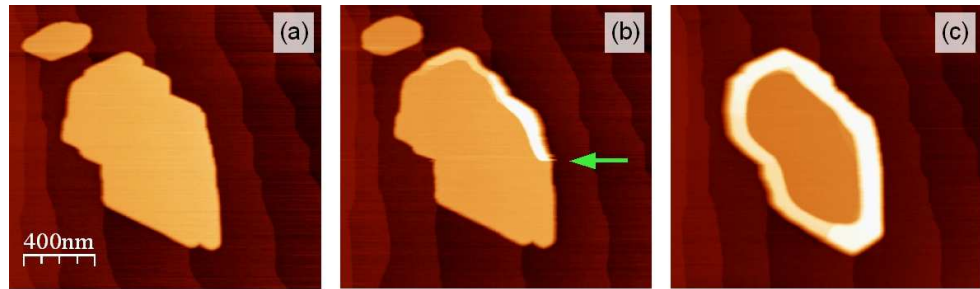


FIGURE 4.13 – Séquence de trois images consécutives montrant la modification d'un îlot de plomb du fait du contact avec la pointe. (a) Image topographique de l'îlot ( $V_T = 870$  mV,  $I_T = 0.1$  nA). Le petit îlot en haut à gauche est de taille sous-critique tandis que le grand îlot est de taille sur-critique. Ces îlots reposent sur des terrasses monoatomiques de Si(111) recouvertes d'une fine couche de mouillage de plomb. (b) Image du même îlot. Au niveau des lignes indiquées, les paramètres sont modifiés ( $V_T = 3000$  mV,  $I_T = 0.6$  nA, de façon à ce que la pointe touche l'îlot, puis retour aux conditions de scan de l'image (a). (c) Balayage avec les paramètres de l'image (a) : l'îlot porte maintenant une couronne de 20 monocouches d'épaisseur.

de vingt monocouches. Il faut de plus noter la disparition du petit îlot en haut de l'image 4.13 (b). Un même protocole a été appliqué sur des îlots similaires à la température de 150 K, ce qui n'a pas entraîné la formation d'une telle couronne. En conséquence, la modification de l'îlot utilise la forte mobilité des atomes de plomb à température ambiante.

Les caractéristiques principales qui démarquent le microscope M3 du microscope M2 ainsi que des autres instruments sont donc l'environnement Ultravide avec une pression de base de  $10^{-10}$  mbar, la possibilité de faire varier la température de l'échantillon, et enfin le clivage de petits cristaux et la table de positionnement XY. Toutes ces caractéristiques permettent donc l'étude expérimentale des  $AM_4X_8$ . La suite du texte est donc dédié à la présentation et l'interprétation de ces résultats.

## Chapitre 5

# La Transition Isolant-Métal dans $\text{GaTa}_4\text{Se}_8$ : pulses électriques et dopage.

Nous avons vu dans le chapitre 2 que la transition Isolant-Métal peut être induite dans  $\text{GaTa}_4\text{Se}_8$  par applications de ‘pulses’ électriques ou par le dopage. Dans le premier cas, les mesures de transport suggèrent que le volume du matériau est électroniquement inhomogène avec des zones localement métalliques dispersées dans une matrice isolante. Néanmoins, les mesures de transport, intégrales, ne peuvent donner de réponses satisfaisantes aux questions les plus simples qui se posent :

Ces inhomogénéités existent-elles réellement ? A quoi sont-elles dues et quelle en est l’échelle caractéristique ? Que se cache derrière le terme ‘pulse électrique’ : s’agit-il de l’action du courant ou de la migration de porteurs de charge, ou bien c’est le champ électrique qui est à l’origine de la transition ? Pourquoi la transition peut-elle être graduelle ?

Ce chapitre regroupe l’ensemble des mesures STM/STS dont le but était de répondre au moins sur une partie de ces questions. Dans les échantillons dopés, il s’agit de vérifier si la chute de résistivité correspond bien à l’apparition d’une métallicité ? Le cas échéant, cette métallicité est-elle inhomogène ? quelles seraient les caractéristiques spectroscopiques du métal corrélé ?

### 5.1 Transition induite par pulses électriques : les inhomogénéités

L’échantillon dans lequel les inhomogénéités ont été, pour la première fois, mises en évidence est représenté sur la (figure 5.1 (a)) ainsi que les courbes de résistivité avant et après pulse. Pour obtenir cette transition, une série de pulses de 30 mV durant 100 ms a été appliquée à 58 K entre les contacts



de courant dans une configuration quatre points. Néanmoins, cette série de pulses ne modifie pas la résistivité du cristal. On lui applique donc une autre série de pulses de courant de 1 , dont l'intensité précise n'est pas connue, mais estimé par la suite à 100 mA<sup>1</sup>. Le contraste de résistivité à basse température le classe parmi les échantillons 'fortement' transités. Etant donné que des modèles de transition résistive proposés pour des matériaux corrélés [58] [59] impliquent les interfaces, le protocole de clivage a ici une importance particulière afin de s'assurer que les surfaces sondées lors des mesures STM sont des *surfaces issues du volume du matériau*. Il est symbolisé sur la figure (5.1 (c)). Enfin, un raisonnement sur les résistances équivalentes suggérerait que les inhomogénéités puissent être filamenteuses et le cristal a été clivé parallèlement à la direction d'injection du pulse électrique via les contacts de courant. Lors de ces premières études, le système de clivage n'avait pas encore été élaboré et cet échantillon a donc été clivé à l'air, ainsi que des échantillons non transités, avant leur introduction dans l'enceinte ultravide.

### 5.1.1 Aspects topographiques

#### Topographie à grande échelle

La structure de GaTa<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> correspond à un empilement de type NaCl de clusters Ta<sub>4</sub>Se<sub>16</sub> et de tétraèdres GaSe<sub>4</sub>. Le clivage survient préférentiellement selon les faces (100) du cube et la structure est ainsi débitée en 'slabs' ou alternent selon un damier les tétraèdres GaSe<sub>4</sub> et les clusters Ta<sub>4</sub>Se<sub>16</sub>. Les surfaces clivées présentent donc des terrasses planes de plusieurs centaines de nanomètres d'extension, comme illustré sur la figure 5.2. La hauteur des marches correspond à l'épaisseur du 'slab', soit la moitié du paramètre de maille : 0.5 nanomètres. Des images similaires ont été obtenues sur les surfaces clivées d'échantillons non transités, observées en microscopie à force atomique à température ambiante. Il n'est pas possible de distinguer sur des images topographiques à grande échelle des différences entre les échantillons transités et non-transités.

#### Aspects topographiques : petite échelle

A petite échelle, ( $\sim 50$  nanomètres) les images topographiques acquises sur les échantillons non transités et transités montrent des différences significatives, comme illustré sur la figure (5.3).

Les images topographiques acquises à petite échelle sur les surfaces des cristaux non transités ne montrent pas de structure particulière caractéristique. Un 'bruit' de l'ordre de 0.01 nm empêche la résolution atomique. Au contraire, les images topographiques acquises sur l'échantillon transité

---

1. L'intensité débitée par le générateur Agilent 8114 en mode 'source de courant' a par la suite été mesurée comme inférieure à la valeur demandée

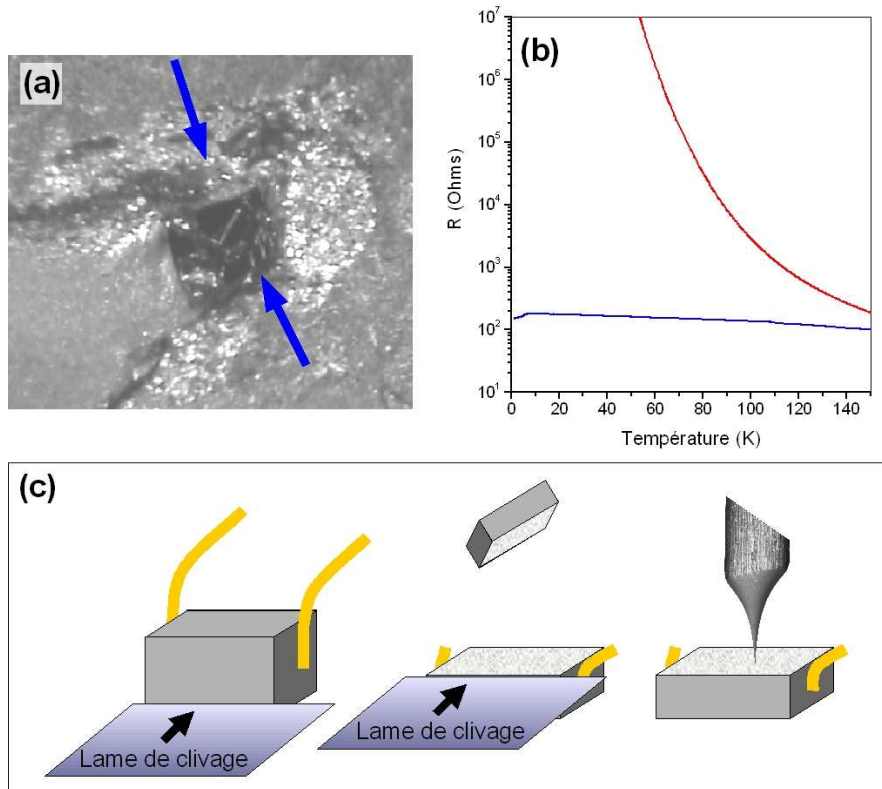


FIGURE 5.1 – *Caractérisation du cristal étudié et protocole de clivage.* (a) Cristal clivé de  $\text{GaTa}_4\text{Se}_8$ , parallèlement à la direction supposée du courant électrique lors du pulse de transition, les contacts de courant sont indiqués. (b) Courbes  $R(T)$  de l'échantillon mesuré, avant (courbe rouge) et après (courbe bleue) pulse. (c) Représentation schématique du protocole de clivage.

montrent des inhomogénéités, se présentant sous forme de batonnets allongés dans la direction du courant de transition, de bas en haut sur l'image de la figure (5.3). La dimension latérale est de l'ordre de 30 à 50 nanomètres, tandis que la hauteur *apparente* est de l'ordre de 0.1 nm. Des structures similaires ont été obtenues sur la quasi totalité de la surface exposée par le clivage, en des points séparés de plusieurs dizaines de microns. Leur aspect est varié mais reste fréquemment filamentaire, bien que des faciès circulaires ou elliptiques puissent être rencontrés. Leurs dimensions transversales sont de l'ordre de 40 nanomètres. De telles inhomogénéités montrent une direction préférentielle et cette direction correspond grossièrement avec la direction du champ électrique déterminée à partir de la position des électrodes.[100]

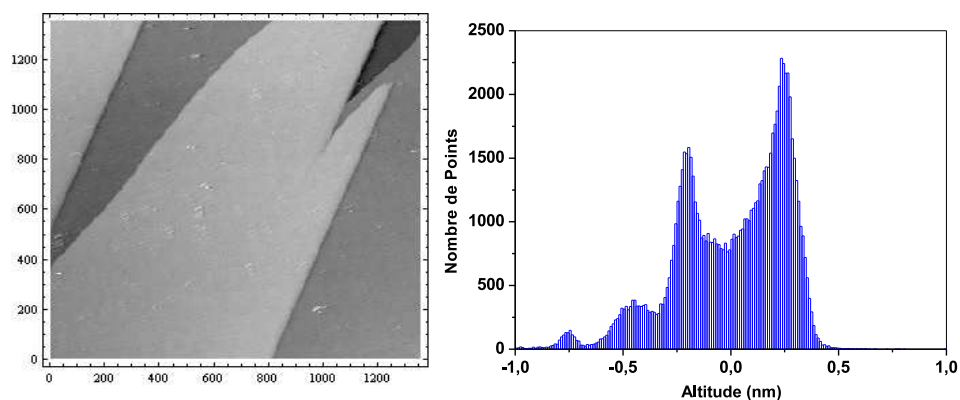


FIGURE 5.2 – (a) *Image STM topographique* ( $V_T = 560$  mV,  $I_T = 0.25$  nA) d’une surface clivée de  $\text{GaTa}_4\text{Se}_8$ . (b) Histogramme montrant la distribution des altitudes des points de l’image. La distribution montre des pics fins autour des multiples de 0.5 nanomètres, ce qui correspond à l’épaisseur de la monocouche de tétraèdres  $\text{GaSe}_4$  et de clusters  $\text{Ta}_4\text{Se}_{16}$ .

### 5.1.2 Aspects spectroscopiques

#### Le traitement des spectres

A travers l’exposé de la théorie de l’effet tunnel, nous avons montré que le courant tunnel est proportionnel à la densité d’états, convoluée par la fonction de Fermi-Dirac, à la position de la pointe. Il est donc nécessaire d’éliminer pour la spectroscopie les variations du courant tunnel dues à des variations géométriques de la surface. Dans le cas d’un supraconducteur, l’échelle d’énergie du gap supraconducteur (quelques  $meV$ ) est petite devant les largeurs des bandes électroniques pour des électrons sans interactions. On les renormalise en divisant chacun des spectres  $dI/dV$  par la conductance normale, mesurée à des énergies bien supérieures à celle du gap. Ainsi, diviser le spectre  $dI/dV$  par une constante, la conductance normale, revient à diviser le spectre  $I(V)$  par le coefficient directeur issu de son ajustement linéaire. Dans les isolants de Mott, la largeur du gap de Hubbard est du même ordre que celle des bandes pour les électrons sans interactions. Les spectres sont donc renormalisés en divisant chaque spectre  $I(V)$  par le coefficient directeur issu de son ajustement linéaire, avant dérivation numérique.

#### La spectroscopie des échantillons non transités

Malgré la difficulté de conduire de telles mesures, probablement due au couplage électro-mécanique mis en évidence et caractérisé par la suite (Paragraphe 6.2), quelques cartes spectroscopiques ont pu être effectuées sur des

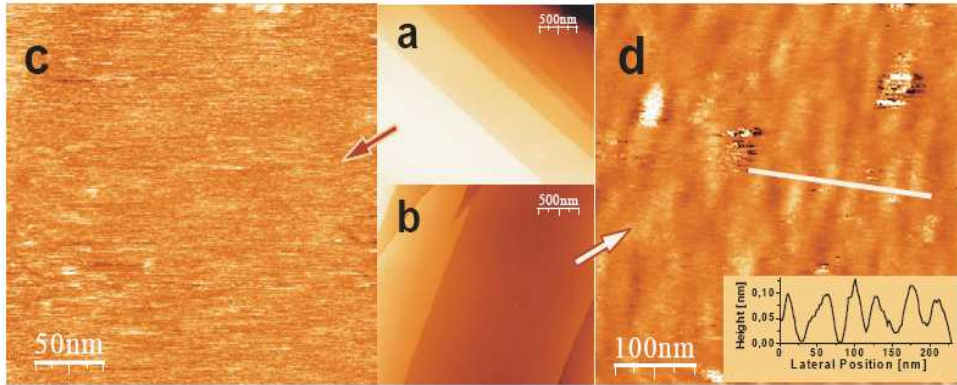


FIGURE 5.3 – *Comparaison des images topographiques obtenues sur des surfaces clivées de cristaux non transités et ‘fortement’ transités.* (a) et (b) Images topographique à grande échelle obtenues sur un échantillon respectivement non transité ( $V_T = 760$  mV,  $I_T = 0.25$  nA) et transité ( $V_T = 560$  mV,  $I_T = 0.25$  nA). (c) et (d) Images topographiques à petite échelle obtenues sur un échantillon respectivement non transité ( $V_T = 760$  mV,  $I_T = 0.25$  nA) et transité ( $V_T = 760$  mV,  $I_T = 0.25$  nA). Les inhomogénéités sont clairement visibles sur l’image (d). Leur direction correspond qualitativement à la direction du champ électrique déterminée d’après la position des électrodes. D’après Vaju *et al.*[100]

échantillons clivés de  $\text{GaTa}_4\text{Se}_8$  non transités. Les résultats sont présentés sur la figure 5.4.

Les cartes  $dI/dV$  ainsi obtenues, représentés sur les figures 5.4 (c) et (d) montrent que l’échantillon est *homogène* sur des échelles de plusieurs microns. Des mesures similaires ont été obtenues sur des points séparés de plusieurs dizaines de microns. Les spectres  $dI/dV$ , représentés (figure 5.4(b)) sont de la forme typique d’un spectre type ‘semi-conducteur’. La valeur du gap de Hubbard mesuré par conductivité optique sur des pastilles frittés de  $\text{GaTa}_4\text{Se}_8$  [101] est de 200 meV, de tels spectres ne sont pas en désaccord avec cette mesure, tenant compte de la convolution avec la dérivée de la fonction de Fermi-Dirac, qui entraîne un élargissement des structures spectroscopiques sur une échelle de  $4 k_B T$ , soit à température ambiante, environ 0.1 eV.

### 5.1.3 Inhomogénéités électroniques dans les échantillons transités : ‘semi-conducteur’, ‘métal’ et ‘isolant’

Une image topographique présentant des inhomogénéités filamentaires ainsi que trois cartes  $dI/dV$  correspondant à cette image topographique sont présentées figure (5.6). Les cartes spectroscopiques montrent que l’échantillon

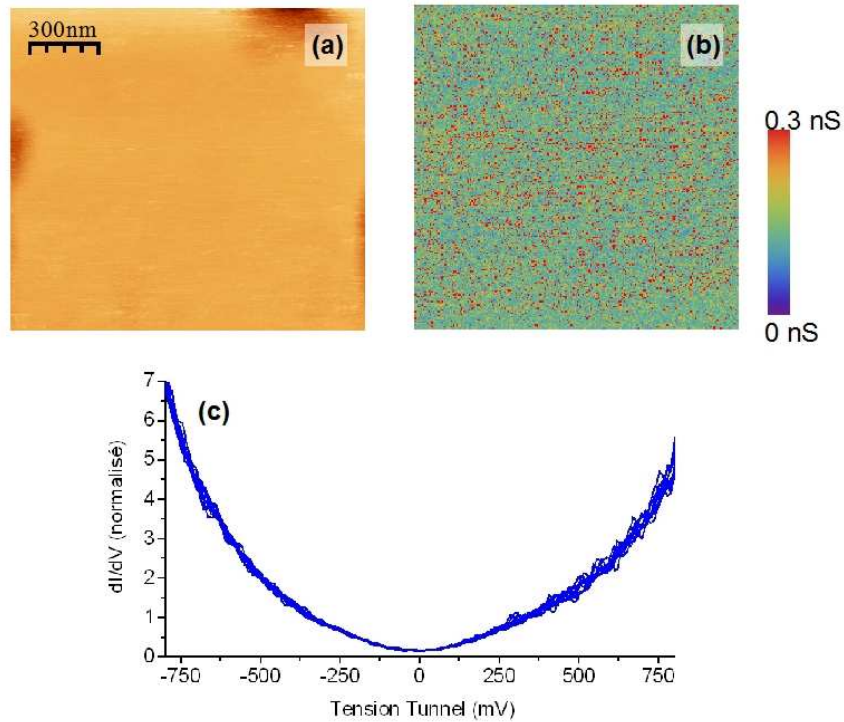


FIGURE 5.4 – Spectroscopie des échantillons de  $GaTa_4Se_8$  non transités : (a) Topographie  $V_T = 700$  mV,  $I_T = 0.1$  nA . (b) Cartes de conductance  $dI/dV$  pour s de conductance  $dI/dV$  pour  $V = 0V$ . (c) Spectres  $dI/dV$  issus de la carte présenté en (a). Chaque spectre est la moyenne de 5000 spectres.

transité est clairement inhomogène et que les variations dans les propriétés spectroscopiques sont clairement corrélées à des variations ‘topographiques’. Une partie de la variation topographique observée est donc imputable à une composante spectroscopique.

Afin d’étudier plus en détail la présence et les caractéristiques des zones ‘métalliques’, la figure 5.6 montre une carte  $dI/dV$  à tension nulle acquise sur le même échantillon. Il est possible de distinguer trois types de zones sur une telle carte :

La majeure partie de la carte correspond à une matrice dont les spectres représentatifs sont tracés figure 5.7. Ces spectres sont de types ‘semiconducteurs’, similaires à ceux du matériau non-transité.

Les zones représentées en rouge correspondent aux zones où la conductance à tension nulle est maximale. Les spectres  $dI/dV$  représentatifs de telles zones sont représentés sur la figure (5.7). De telles régions seront désignées comme ‘métalliques’. Les dimensions apparentes de ces zones sont de l’ordre de 40 nanomètres.

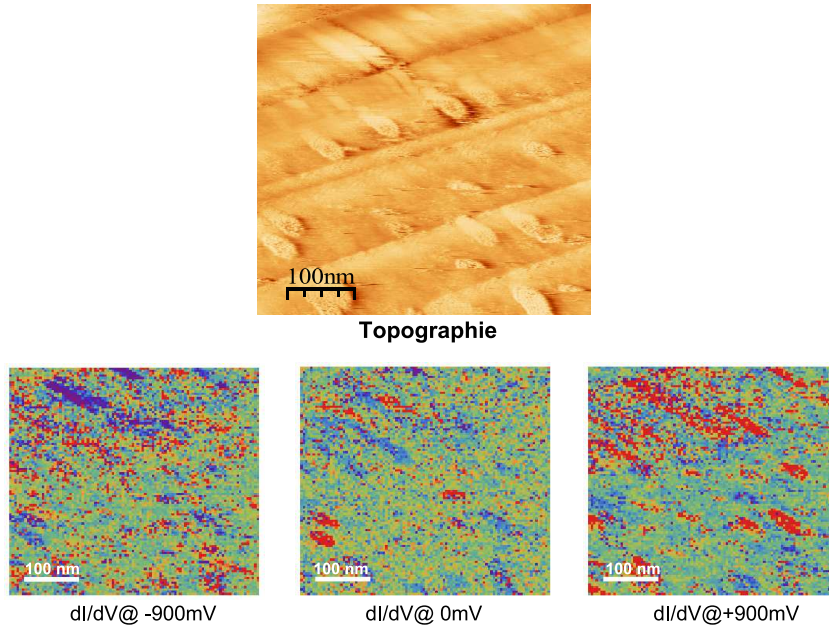


FIGURE 5.5 – (a) Image topographique ( $V_T = 670$  mV,  $I_T = 0.19$  nA) Champ 500 nm. (b) cartes  $dI/dV$  à -900 mV, 0 V, 900 mV. La conductance croit du violet au rouge. L'échelle de chaque carte spectroscopique est ajustée au contraste maximal.

Enfin, cette carte fait apparaître un troisième type de zones, où la conductance à tension nulle est strictement nulle, et où la valeur du gap est supérieure à celle du matériau non-transité. De telles zones sont donc désignées comme 'isolantes'. Elles apparaissent très fréquemment spatialement associées aux zones métalliques, comme illustré sur la figure (5.6).

Outre la différence de conductance à tension nulle, les spectres 'métalliques', souvent asymétriques, se démarquent aussi des spectres 'semi-conducteurs' et 'isolants' par leur allure générale. Si les spectres 'semi-conducteurs' et 'isolants' présentent une forme 'en U', les spectres métalliques présentent une forme 'en V'. Il est difficile de pouvoir pousser plus loin la comparaison, du fait de la rareté des résultats de mesures de spectroscopie tunnel conduites sur les isolants de Mott. Néanmoins, ce comportement est qualitativement en accord avec les résultats obtenus sur  $\text{NiS}_{1-x}\text{Se}_2$  [102] [103] [104],  $\text{Ca}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$  [105],  $\text{Ca}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{RuO}_4$  [106], ainsi que les résultats de photoémission obtenus sur la série des pérovskites [107]. La transition Isolant-Métal en fonction de la température a aussi été suivie par microscopie/spectroscopie tunnel ainsi

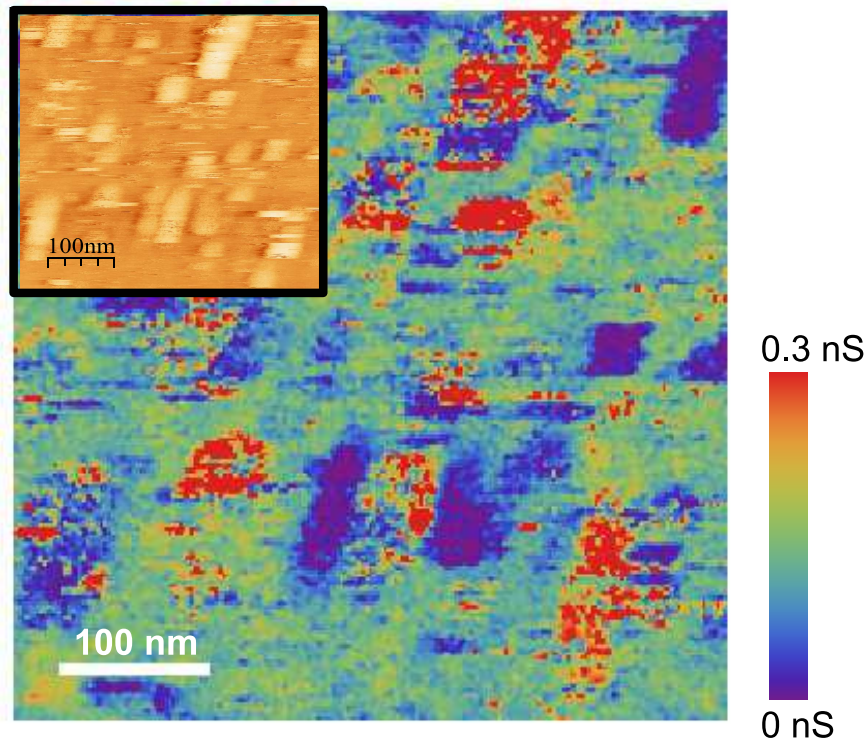


FIGURE 5.6 – Carte de conductance  $dI/dV$  à tension nulle ( $V_T = -500$  mV,  $I_T = 0.25$  nA. Vert : zones ‘semiconductrices’, Rouge : zones ‘métalliques’, Violet, zones ‘isolantes’. Insert. image topographique correspondante.

que par réflectivité infrarouge dans l’oxyde de vanadium  $\text{VO}_2$  [108] [109] [110]. Si nous mettons ici en évidence la présence de zones métalliques dans le volume du matériau, il faut se garder de conclure hâtivement que la densité d’états mesurée ici correspondrait à celle attendue pour le volume du matériau. En effet, à la surface, la coordination des sites de Hubbard est inférieure à celle du volume, ce qui réduit la largeur de bande effective, et donc stabilise le côté isolant. Cet effet a été mis en évidence dans les expériences de photoémission, en utilisant un faisceau plus énergétique, de façon à augmenter la profondeur de pénétration et donc la contribution du volume [111] [112] [113].<sup>3</sup>

2. L’origine de cette transition, et en particulier le rôle d’une transition structurale type transition de Peierls ou de l’importance des corrélations électroniques, est encore débattue. De plus, ce matériau présente aussi une transition Isolant-Métal sous pulse électrique dont l’origine ne semble pas clarifiée

3. En particulier, ces expériences avaient pour but de mettre en évidence le pic de quasi-particules prédit par la Théorie du Champ Moyen Dynamique qui n’avait pas été détecté dans les mesures conduites durant les années 1980-1990

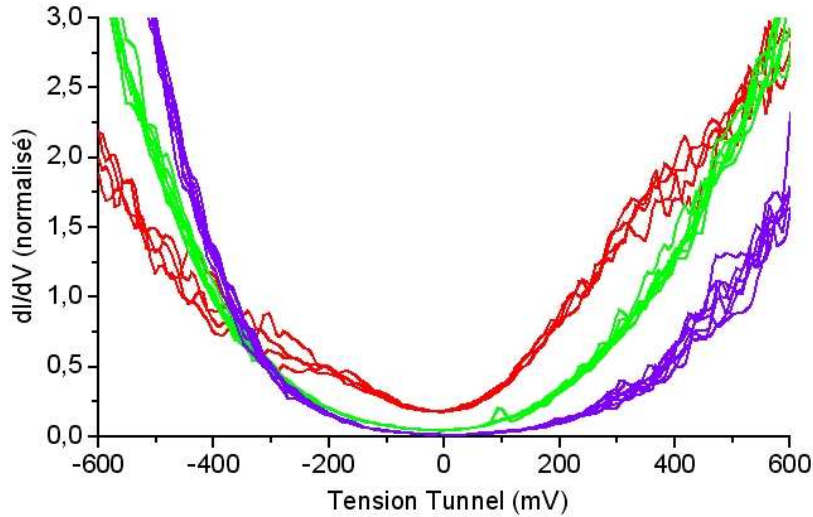


FIGURE 5.7 – Spectres  $dI/dV$  issus de la carte reprenant le code couleur de la figure (5.6) : Rouge : Spectres issus des zones ‘métalliques’. Vert : Spectres issus des zones ‘semi-conductrices’, Violet : spectres issus des zones ‘isolantes’.

### l’asymétrie des spectres

La figure 5.7 fait apparaître que les spectres sont asymétriques par rapport à la tension nulle, et que cette asymétrie semble différente pour les spectres ‘métalliques’ que pour les spectres de type ‘isolants’. Afin de quantifier cette asymétrie, on peut donc définir pour chaque spectre un coefficient  $A(V) = (dI/dV(V) - dI/dV(-V)) / (dI/dV(V) + dI/dV(-V))$  pour  $V$  compté positif. Une asymétrie ‘positive’ correspond donc à une conductance à tension positive, et inversement pour une asymétrie ‘négative’. Les spectres ‘isolants’ présentent une forte asymétrie négative tandis que les spectres ‘métalliques’ présentent une forte asymétrie positive.

En comparant la carte du coefficient d’asymétrie pour  $V = 400$  mV, représentée figure (5.8 (c)) ainsi que la carte de conductance à tension nulle, il apparaît clairement que les zones métalliques sont spatialement ‘bruyantes’, ce qui suggère des basculements possibles du caractère ‘métallique’ à ‘isolant’ lors de l’acquisition du spectre. Ceci devient encore plus évident si l’on trace la carte de bruit, obtenue en traçant la variance de la conductance à tension nulle pour chaque carré de quatre spectres adjacents sur la carte. Les zones bruyantes correspondent aux zones métalliques (figure 5.8 (a), (b)). Ceci montre que l’application de la rampe de tension lors de la spectroscopie modifie la surface du matériau.



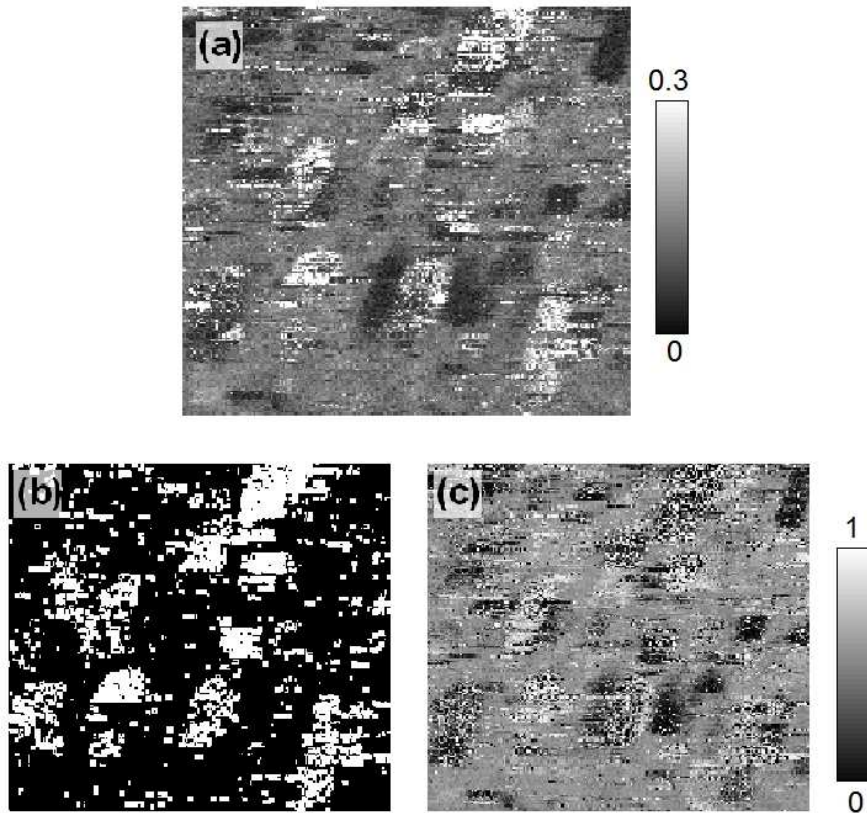


FIGURE 5.8 – (a) Carte de conductance à tension nulle. (b) Carte de bruit issue de la carte de conductance. Les zones ‘bruitées’ corrélient spatialement avec les zones métalliques, ainsi que les zones où l’asymétrie est positive (c) Carte d’asymétrie pour  $V = 400$  mV.

### Apparition de nouvelles inhomogénéités : transition métal-isolant induite par la pointe ?

Outre les inhomogénéités spectroscopiques intrinsèques, des inhomogénéités nouvelles peuvent apparaître lors de l’acquisition des cartes spectroscopiques. Ce fait est illustré sur la figure 5.9 qui présente trois images consécutives de la *même* région de l’échantillon. la première image montre des marches, ainsi que quelques inhomogénéités filamentaires. De nouvelles inhomogénéités apparaissent alors à la surface lors du balayage et se démarquent par leur nature spectroscopique du reste de la matrice ‘semiconductrice’ et comportent de nombreux spectres ‘bruyants’ ou ‘métalliques’. Elles se manifestent aussi dans l’image topographique. Or, les images acquises en mode topographique ne montrent pas l’apparition de nouvelles inhomogénéités. En conséquence, la modification de la surface est induite par l’application des rampes de tension pour la mesure spectroscopique.

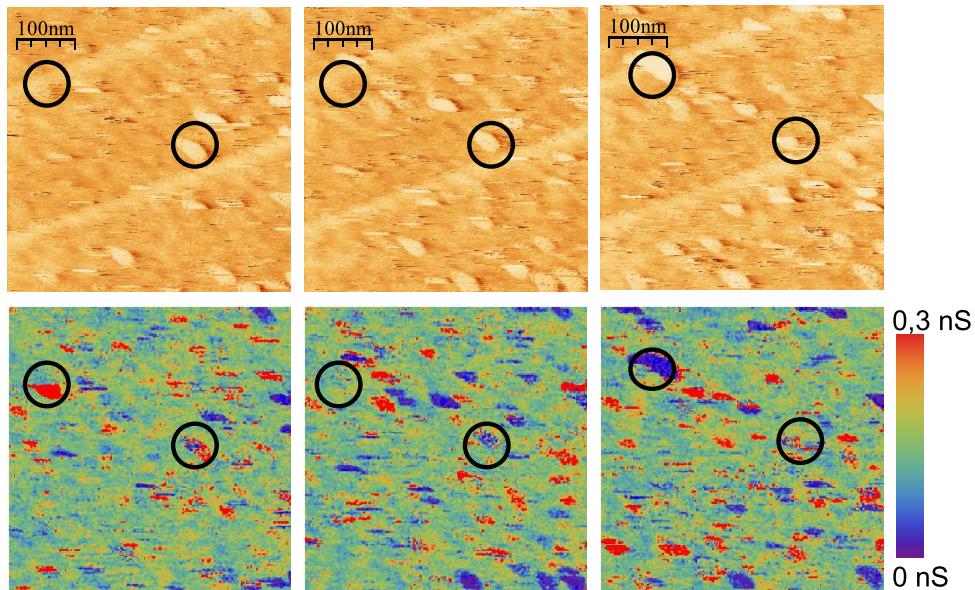


FIGURE 5.9 – *Evolution lors du balayage de la surface de  $GaTa_4Se_8$*  : En haut, images topographiques consécutives ( $V_T = 640$  mV,  $I_T = 0.26$  nA). En bas, cartes de conductance  $dI/dV$  à tension nulle correspondantes

Une coupe spectroscopique d'une telle structure est présentée figure 5.10. Le coeur de l'inhomogénéité est clairement métallique, aussi bien par la valeur finie de la conductance à tension nulle que par l'allure 'en V' du spectre.

Ces mesures montrent donc l'existence d'inhomogénéités métalliques dans une matrice isolante dans les échantillons transités, alors qu'elles sont absentes des échantillons non-transités. Ceci constitue alors la preuve de la modification en volume des échantillons sous l'effet du pulse électrique. De telles zones métalliques sont donc à relier aux canaux métalliques détectés dans les mesures de transport. De plus, les inhomogénéités induites par la pointe n'apparaissent que lors de mesures spectroscopiques. On peut donc penser qu'elle soient engendrés par les valeurs importantes de champ électrique dans la jonction aux extrémités de la rampe de spectroscopie. Il n'est pas possible d'utiliser une tension tunnel plus faible, inférieures au gap de l'isolant, ce qui poserait des problèmes de régulation.

## 5.2 les échantillons faiblement transités et un couplage électro-mécanique

Une deuxième série d'échantillons 'faiblement' transités, où le contraste de résistivité à basse température est inférieur d'un ordre de grandeur, a été étudié. Du fait de l'élaboration du système de clivage, de tels échantillons

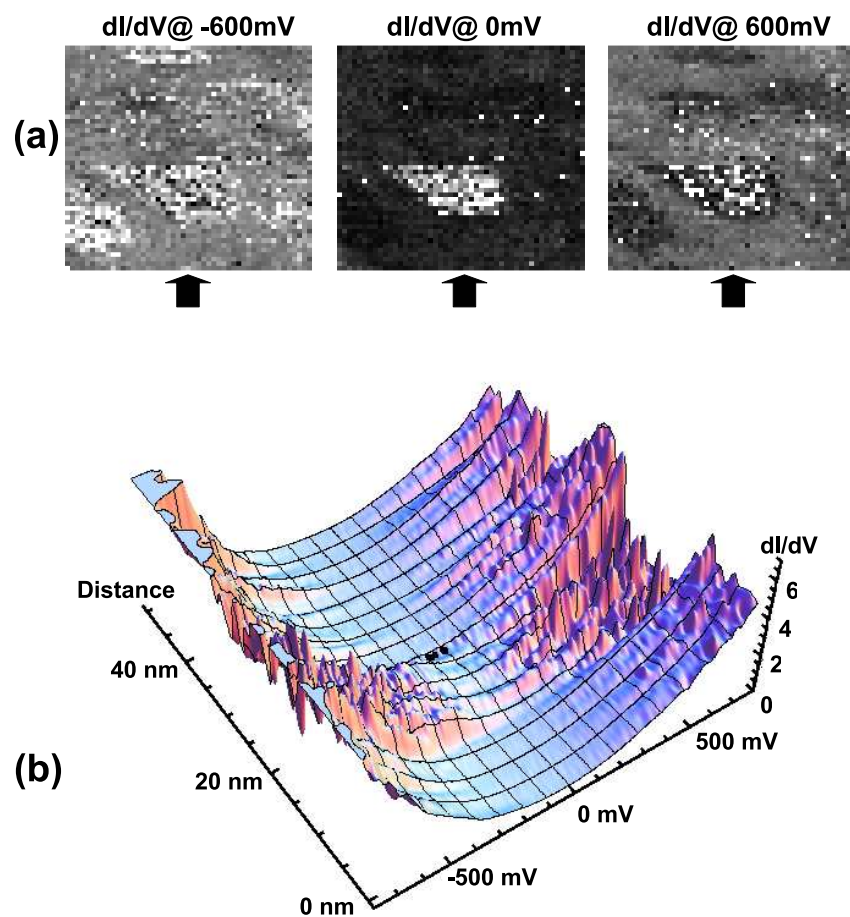


FIGURE 5.10 – *Aspects spectroscopiques d'une inhomogénéité 'métallique' apparue en cours de balayage.* (a) Cartes de conductance ( Champ  $100\text{nm}.100\text{nm}$ )  $dI/dV$  pour  $-600\text{ mV}$ ,  $0\text{ V}$ ,  $600\text{ mV}$ . Les flèches noires indiquent la direction de la coupe représentée figure b. (b) Spectres de conductance  $dI/dV$  selon la coupe de l'inhomogénéité. Le passage dans la zone 'métallique', avec conductance à tension nulle finie et la forme en V du spectre est clairement visible.

ont été clivés sous vide, grâce au système décrit dans le chapitre 3.

## 5.2.1 aspects topographiques

### aspects topographiques à grande échelle

La figure 5.11 présente une image topographique d'une surface issue du clivage, là encore parallèlement aux plans (100). Des terrasses de plusieurs centaines de nanomètres de large peuvent être dégagées, exposant les plans terminaux représentés sur la figure 5.2 (b). De telles terrasses montrent des tranchées dont la profondeur correspond à 0.5 nm, soit l'épaisseur du 'slab'(100). Ces tranchées sont parallèles à la direction  $[1 -1]$  du groupe d'espace  $p2mm$  de la surface, c'est à dire parallèles aux rangées de tétraèdres centrés sur le gallium et de clusters métalliques [figure5.2]. De telles structures n'ont pas été observées sur les échantillons clivés à l'air, et montrent une relation avec une direction privilégiée de la structure cristalline. Ceci constitue d'importants indices d'une relaxation de surface. Cette surface est donc structurellement fragile tandis que la surface des échantillons clivés à l'air est passivée, donc stabilisée, par l'oxydation de la surface.

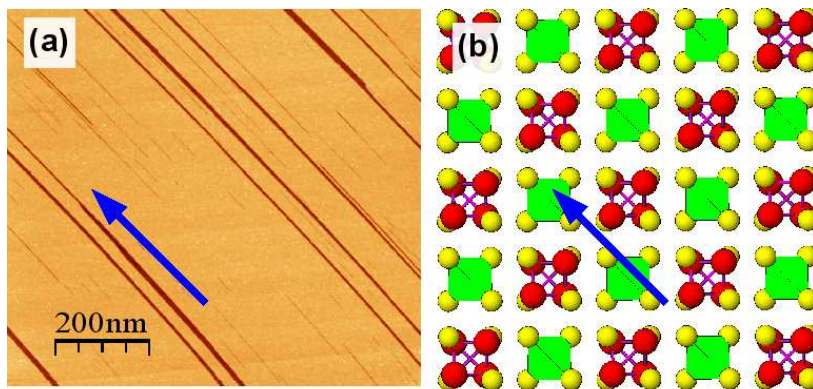


FIGURE 5.11 – (a) Image topographique à grande échelle ( $V_T = 0.71$  V,  $I_T = 0.719$  nA) de la surface clivée de  $GaTa_4Se_8$  clivé sous vide. (b) Structure cristalline du plan (100) (Ta : rouge, Se : jaune, tétraèdres  $GaSe_4$  vert. La flèche bleue indique la direction des tranchées. D'après Dubost *et al.* [114]

### aspects topographiques, petite échelle

L'étendue des terrasses obtenues ainsi que la possibilité de résoudre des marches correspondant au 'slab' (100) sur les images à grande échelle donnait à penser que la résolution atomique pourrait être obtenue<sup>4</sup>. Elle n'a

4. Etant donné que la résolution du microscope en z est meilleure que le picomètre, comme déterminé lors de l'imagerie sur des métaux nobles à température ambiante

pu être obtenue et à petite échelle, la surface présente des inhomogénéités topographiques avec une rugosité de l'ordre de l'Å. Malgré leur aspect diffus, le calcul de l'autocorrélation de la carte permet d'en déterminer une dimension caractéristique de l'ordre de 3 nanomètres. Ces inhomogénéités sont présentes sur l'ensemble de la surface exposée, y compris après des déplacements macroscopiques sur la surface. Enfin, elles sont reproductibles d'une image à l'autre, et ne semblent pas présenter d'orientation préférentielle.

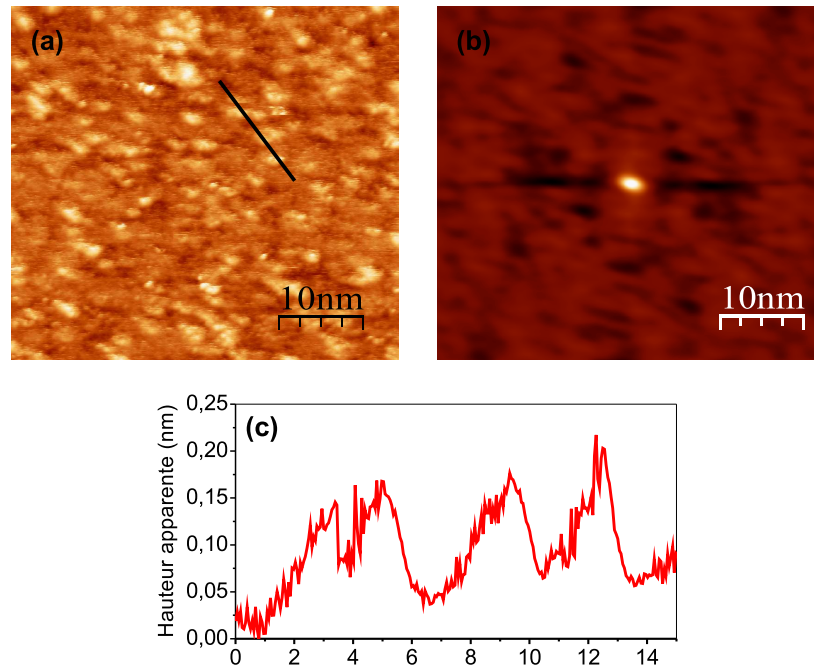


FIGURE 5.12 – Images topographiques à petite échelle de la surface de  $GaTa_4Se_8$ . (a) Image topographique ( $V_T = 0.80$  V,  $I_T = 0.11$  nA) montrant les inhomogénéités à petite échelle. (b) Autocorrélation de l'image : taille caractéristique des inhomogénéités 3 nm. (c) profil dans l'image 3(a) montrant la rugosité typique de la surface. Adapté de Dubost *et al.* [114]

## 5.2.2 Aspects spectroscopiques

De rares mesures spectroscopiques ont pu être réalisées sur ces échantillons. En effet, les mesures spectroscopiques sont difficiles étant donné que l'application d'une rampe de tension de  $-1$  V à  $+1$  V entraîne une saturation du courant à la valeur limitée par le préamplificateur. Les mesures spectroscopiques n'ont donc pu être réalisées qu'en utilisant une gamme de tension réduite, de 0 à 800 mV, et les résultats sont présentés sur la figure 5.13.

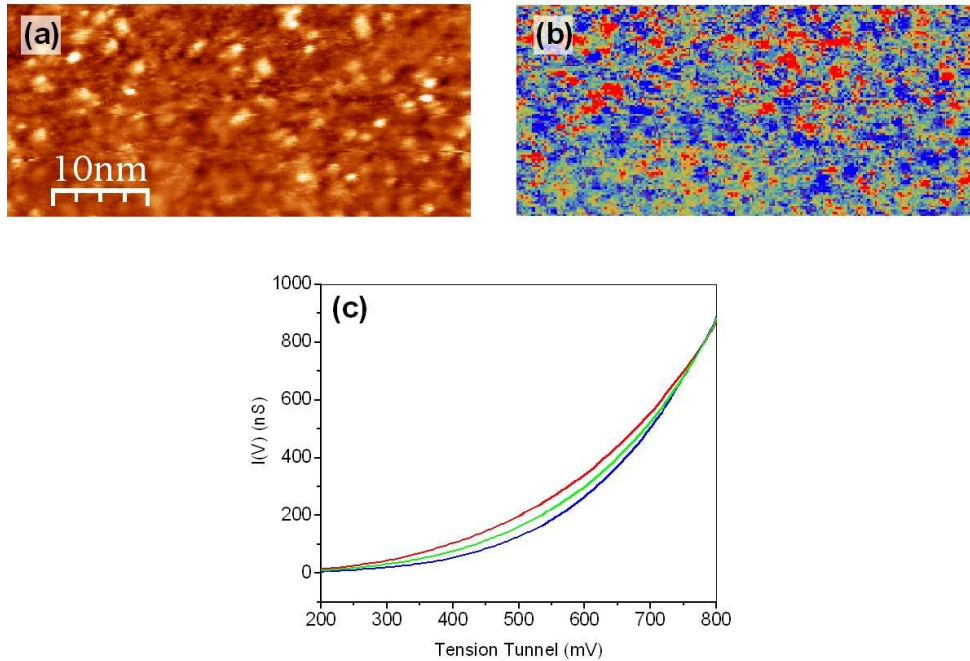


FIGURE 5.13 – *Aspects spectroscopiques des échantillons faiblement transités clivés sous vide.* (a) Image topographique  $V_T = 740$  mV,  $I_T = 0.10$  nA. (b) Carte  $I(V)$  pour  $V = 376$  mV. correspondante. (c) spectres  $I(V)$  acquis sur la carte représentée en (b). Le code couleur des spectres correspond à celui de l'image (b)

La spectroscopie montre que ces échantillons, tout en restant inhomogènes, présentent un contraste spectroscopique bien plus faible que les échantillons ‘fortement’ transités. En particulier, le contraste spectroscopique de ces échantillons faiblement transités n’est visible que sur les courbes  $I(V)$ , et il n’a pas été possible de trouver dans ces échantillons une métallicité similaire à celle rencontrée sur les échantillons fortement transités. Dans le cadre du modèle à deux conductances décrit dans le chapitre 2, ceci est un signe d’une faible densité des zones métalliques dans le volume.

### 5.2.3 Un couplage electro-mécanique et la ‘nanogravure’

La saturation du courant tunnel lors de l’application des rampes de tension pouvait témoigner d’une transition Isolant-Métal sous l’effet du champ électrique, qu’il était logique d’attendre étant donné qu’une telle transition est provoquée à l’échelle du cristal par des électrodes macroscopiques. Ceci permettait d’espérer tracer des chemins ‘métalliques’ sur un substrat

‘isolant’. Nous avons pu obtenir, mais de façon assez parcellaire et non-reproductible, une telle transition locale, seulement sur les échantillons ‘fortement’ transités. Nous avons donc tenté de reproduire de telles expériences sur les cristaux faiblement transités, clivés sous vide. De plus, lors de l’acquisition de spectroscopies en mode  $I(Z)$  sur ces surfaces, on pouvait noter, pour l’application d’une tension de l’ordre de 2 volts, l’apparition d’un cratère sur la surface. Ceci semblait indiquer un fort couplage électro-mécanique dans le matériau, dont nous avons tenté d’explorer les paramètres pertinents de façon systématique. L’exploitation de ce phénomène a permis de ‘nanograver’ la surface avec une résolution de l’ordre de 10 nanomètres.

### Le protocole d’application des pulses

Pour un pulse de tension rectangulaire, les paramètres réglables sont la valeur absolue de la tension et son signe, ainsi que la durée. Un autre paramètre contrôlable de la jonction tunnel est sa géométrie, c’est à dire la distance pointe-surface. Une étude systématique de l’influence de ces différents paramètres peut donc être réalisée en implémentant une matrice, où la tension du pulse variera selon les lignes, et la durée selon les colonnes. La saturation du courant tunnel observé lors des premières mesures spectroscopiques permettait enfin de situer la tension seuil pour une modification de la surface autour du volt.

Pour la réalisation d’une telle matrice, la pointe est déplacée latéralement en utilisant les paramètres de régulation habituels, soit une tension de régulation  $V_T$  de l’ordre de 0.7 V, et un courant tunnel  $I_T$  de l’ordre de 0.10 nA. A la position choisie pour l’application du pulse, la boucle de contre-réaction est alors ouverte après un temps d’attente de 200 ms, afin de stabiliser son altitude. Sa position en  $z$  est ainsi gelée. Le pulse rectangulaire de tension est ensuite appliqué entre la pointe et la surface. A la fin de l’application du pulse, la boucle de contre-réaction est à nouveau fermée, et les paramètres normaux du balayage sont rétablis. La plupart du temps, le courant tunnel sature à sa valeur imposée par le préamplificateur, soit 5 nA durant l’application du pulse. Cette saturation du courant est une indication d’un contact mécanique entre la pointe et la surface, laissant un cratère sur la surface. Des tentatives préliminaires avait permis de déterminer qu’un pulse de 1.6 V durant 100 ms modifiait de façon certaine la surface. L’exploration systématique consiste donc à réaliser une matrice où les lignes paires sont des lignes de référence, résultant de l’application de pulses identiques de 1.6 V@100 ms. En revanche, la tension du pulse varie sur les lignes de test, de  $V_{Pulse} = 1.15$  V à  $V_{Pulse} = 1.90$  V par pas de 0.05V, et la durée varie selon les colonnes de 100  $\mu$ s à 100 ms selon 100  $\mu$ s, 500  $\mu$ s, 1 ms, 5 ms, 20 ms, 50 ms, 100 ms. Le résultat d’une telle exploration est présenté figure 5.14.

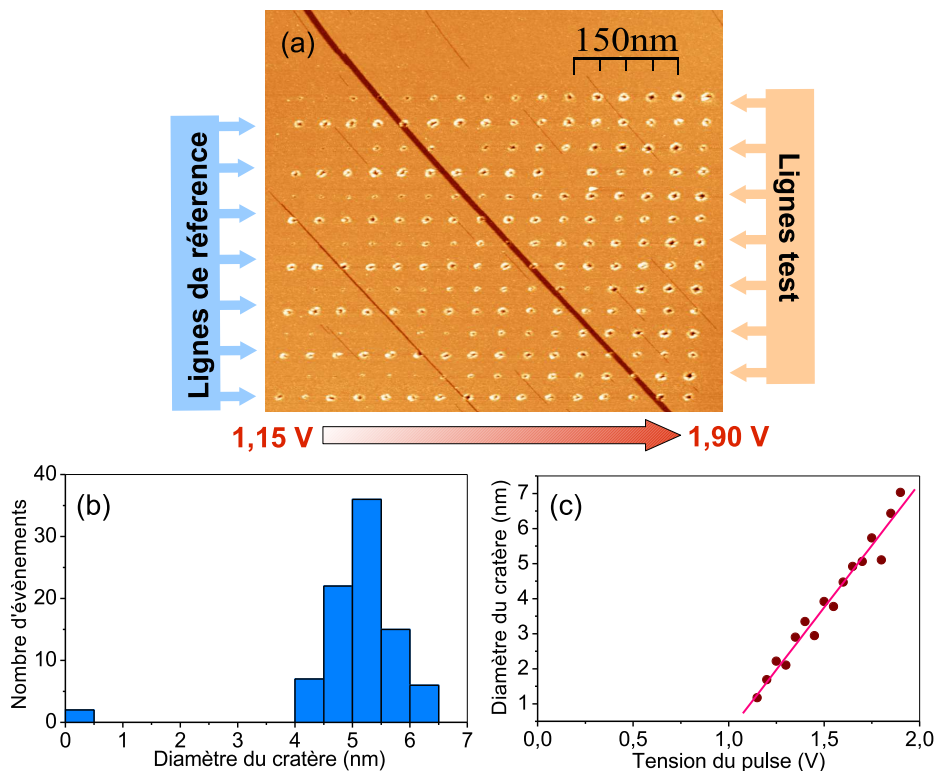


FIGURE 5.14 – *Effet des pulses électriques sur la surface de  $GaTa_4Se_8$ .* (a) Image topographique ( $V_T = 0.71$  V,  $I_T = 0.17$  nA) illustrant les effets des pulses électriques sur la surface de  $GaTa_4Se_8$ . les lignes de référence correspondent à des pulses de 1.6 V durant 100 ms. (b) Histogramme montrant la répartition du rayon du cratère dans les pulses de référence, (c) Dependance du rayon du cratère avec la tension du pulse : Les points représentent le rayon du cratère moyenné par rapport au temps, la ligne est un ajustement linéaire. Adapté de Dubost *et al.*[114]



## Les résultats

Le paramètre choisi pour mesurer l'effet du pulse électrique est le rayon du cratère à mi-hauteur, en supposant une symétrie de révolution pour le cratère. Les lignes de référence, désignées sur la figure (5.14 (a)) permettent de tester la reproductibilité du processus : l'histogramme, figure (5.14 (b)) présente la répartition des rayons des cratères de ces lignes, montrant une distribution quasi-gaussienne, avec un rayon moyen de 5.5 nanomètres et une variation de 10 %. En considérant cette fois les lignes test, il apparaît que, du moins dans l'intervalle de temps exploré, accessible par l'électronique du STM, La durée du pulse ne semble pas avoir une forte incidence, contrairement à la tension du pulse. Ainsi, le rayon du cratère peut être moyenné par rapport à la durée, et la moyenne tracée en fonction de la tension, ce qui aboutit à une variation linéaire, dont l'extrapolation à zero fournit une valeur de tension seuil :  $V_{seuil} = 1.0 \pm 0.1$  V. La modification de la géométrie de la jonction, en réduisant la distance pointe-surface de 2 Å, ne semble pas influencer sur le rayon des cratères, mais seulement sur la reproductibilité. Enfin, des grilles tracées en utilisant des pulses de tension négatifs, aussi bien pour les lignes de référence que les lignes test, sont identiques. Ainsi, du moins dans le domaine de tension étudié, le mécanisme à l'origine de cette modification de la surface est pair par rapport au signe du champ électrique.

## La 'nanogravure'

La grande reproductibilité du phénomène permet d'envisager des images relativement complexes, comprenant quelques milliers de 'pixels'. Le 'pixel' de ces images étant le cratère formé selon le processus représenté figure (5.16). L'image topographique de la figure 5.15 en constitue un exemple.

Dans toutes nos tentatives, il n'a pas été possible de graver de façon continue des surfaces entières, en l'occurrence des lettres 'pleines'. Il existe donc une distance minimale autour d'un cratère en deçà de laquelle un autre cratère ne peut être créé. Le matériau subit donc une modification de ses propriétés au delà du rayon du cratère, qui a été estimé à 10 nanomètres. On peut alors donner une estimation de la densité d'information stockable avec un tel procédé. Dans le cas d'un cratère engendré par un pulse de 1.6V@100 ms, cette densité atteint 5 Teradots  $\text{cm}^{-2}$ . Elle peut encore être inférieure en utilisant des pulses de tension plus faible. Enfin, il faut remarquer qu'une telle modification de la surface est particulièrement stable. Ainsi texturée, la surface n'est pas modifiée après plusieurs semaines à température ambiante sous ultravide. Elle n'est pas non plus altérée par des balayages successifs, pour peu que la tension de régulation reste inférieure à la tension seuil. Enfin, il faut noter que des tentatives de mesures spectroscopiques n'ont pas montré de contraste particulier entre les cratères et leur entourage, comparativement aux régions non modifiées de la surface.

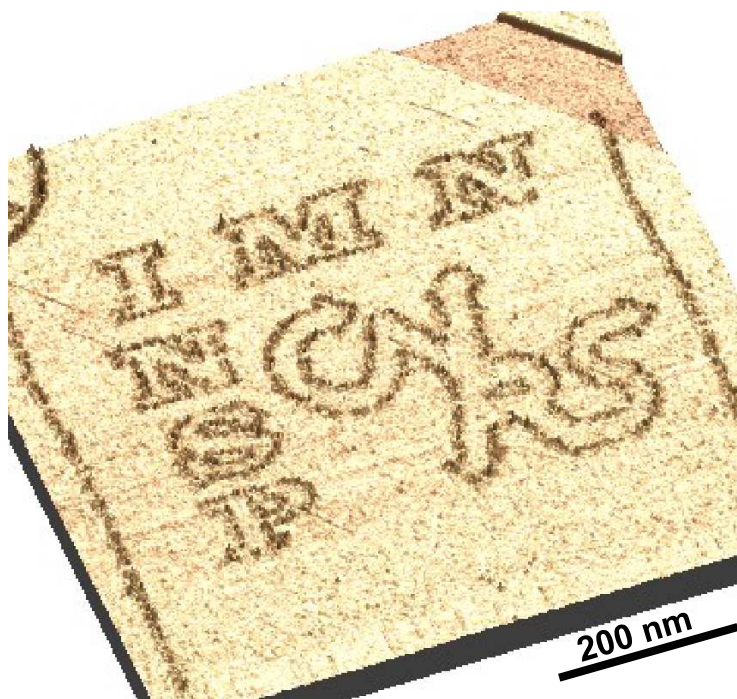


FIGURE 5.15 – Image topographique ( $V_T = 0.758\text{ V}$ ,  $I_T = 0.186\text{ nA}$ ) du résultat d'une 'nanogravure'. Chaque point est le résultat d'un pulse de  $1.6\text{V}@100\text{ ms}$ . Une marche, d'une demi-maille de hauteur, est clairement visible en haut à droite de l'image. D'après Dubost *et al.*[114]

## Discussion

La formation de tels cratères, n'a jamais été observée avec les mêmes paramètres sur d'autres surfaces aussi variées que Si(111), nue ou recouverte de plomb, NbSe<sub>2</sub>, le graphite HOPG, Ag(111). Nos résultats témoignent donc d'un mécanisme sous-jacent nouveau, et s'accordent tous avec le gonflement de la surface jusqu'au contact avec la pointe sous l'effet du pulse électrique, symbolisé figure 5.16.

Si il n'est pas possible de pouvoir proposer un mécanisme microscopique détaillé pour les faits expérimentaux observés, la comparaison avec les données existantes dans la littérature permet déjà d'exclure un certain nombre de mécanismes. Tout d'abord, le pulse de tension est appliqué avec la boucle de contre-réaction ouverte, ce qui exclut une simple indentation, par enfoncement de la pointe dans le matériau [115]. Une gravure peut être obtenue par l'application de pulses électriques *à l'air* sur un nombre varié de matériaux, tels que SrRuO<sub>3</sub> [116], les cuprates [118], WSe<sub>2</sub> [119] et les manganites. Dans ces cas, les tensions seuil pour la modification de la surface sont en effet de

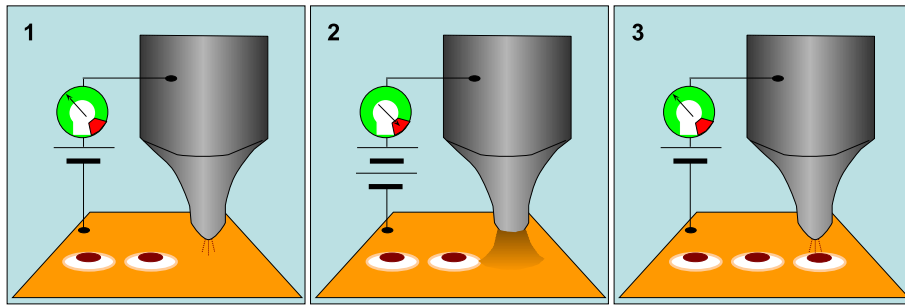


FIGURE 5.16 – *Illustration du processus de nanogravure* (1) La pointe est stabilisée avant l’envoi d’un pulse. (2) Envoi du pulse électrique, la surface gonfle et vient au contact de la pointe (3) La surface se détache de la pointe, laissant un cratère. Adapté d’après Dubost *et al.*[114]

l’ordre du volt. Néanmoins, le mécanisme proposé consiste en une réaction (oxydation) électrochimique locale, induite par le champ électrique appliqué via la pointe. Une telle réaction n’est possible qu’en présence d’un électrolyte, constitué en général par une fine couche d’eau. Cette étude ayant été conduite sur des cristaux clivés sous ultravide ( $P \sim 10^{-10}$  mbar), un tel mécanisme est à exclure ici et l’effet est donc intrinsèque à la surface de  $\text{GaTa}_4\text{Se}_8$ .

D’autres expériences conduites sur les métaux et sur les matériaux à changement de phase, correspondent à une fusion locale, et donc à une dissipation de la puissance électrique pendant la durée de l’impulsion dans le matériau. Dans ce cadre, l’effet devrait donc être directement dépendant du temps d’application du pulse électrique. Or, de  $100 \mu\text{s}$  à  $100 \text{ms}$ , soit trois ordres de grandeur, le diamètre du cratère ne dépend pas du temps. La vaporisation du matériau sous l’effet du champ électrique a aussi été proposée [120] [121], mais dans ce cas, les énergies mises en jeu correspondent à l’ordre de grandeur des énergies de liaison, soit plusieurs eV, bien au dessus des échelles mises en jeu ici, de l’ordre de l’eV. Enfin, il est possible de générer sur de bons conducteurs ioniques tels que les chalcogénures d’argent comme  $\text{Ag}_2\text{S}$  et  $\text{Ag}_2\text{Se}$ , une protubérance, pour des champs électriques négatifs, ou une dépression, avec des champs électriques positifs, avec des tensions de l’ordre de grandeurs de celles utilisés ici [122] [123]. Néanmoins, ce mécanisme ionique est un mouvement d’ions  $\text{Ag}^+$ , et donc impair par rapport au champ électrique, ce qui ne correspond pas à nos observations.

Si nous venons d’exclure les mécanismes déjà rapportés dans la littérature pour expliquer les faits expérimentaux, il est difficile de pouvoir proposer un nouveau mécanisme. On peut avancer que ces résultats démontrent l’existence d’un fort couplage électro-mécanique dans  $\text{GaTa}_4\text{Se}_8$ . Le couplage

électro-mécanique le plus usuellement rencontré est la piézoélectricité. Elle nécessite une structure non-centrosymétrique, ce qui est le cas de la structure des  $AM_4X_8$ . Néanmoins, cet effet est impair par rapport au champ électrique, ce qui ne correspond pas aux faits expérimentaux. Quant à la ferroélectricité, elle correspond à l'existence de moments dipolaires permanents, ce qui semble difficile à concevoir du fait du caractère relativement conducteur de l'échantillon.

### 5.3 Discussion : un premier modèle phénoménologique de l'état transité

L'ensemble de ces résultats permet de proposer un premier modèle phénoménologique pour l'état transité de ces matériaux. Le contraste spectroscopique n'est significatif que quand lorsque les échantillons sont 'fortement' transités, et la dimension apparente des zones métalliques est de l'ordre de 40 nanomètres, soit un ordre de grandeur de plus que la dimension apparente dans les échantillons faiblement transités. Ceci est en accord avec l'aspect graduel de la transition mis en évidence par les mesures de transport. De plus, les signes d'une supraconductivité non-percolante n'existent que dans les échantillons 'fortement' transités. En supposant que la supraconductivité émerge d'un métal corrélé, cela requiert que les zones métalliques présentent à la fois une métallicité et une taille critique suffisante, condition qui ne serait réalisée seulement dans les échantillons 'fortement' transités.

Ces faits expérimentaux permettent d'avancer que la transition observée est plutôt due à l'effet du champ électrique qu'à celui du courant. Les inhomogénéités créées en cours de balayage présentent souvent le *même* aspect sur une même image, et entre deux images consécutives, ce qui suggère que leur aspect reflète l'empreinte de la pointe. La dépendance exponentielle du courant tunnel avec la distance fait que seuls les atomes de l'extrémité de la pointe sont impliqués dans le passage du courant. Au contraire, la décroissance du champ électrique dans l'espace est beaucoup plus lente, si bien que la région d'influence peut être de l'ordre du rayon de courbure macroscopique (quelques dizaines de nanomètres) de la pointe.

La répartition du champ dans l'espace nécessite de prendre en compte la nature de l'échantillon, comme illustré sur la figure 5.17. Si celui-ci est isolant, la longueur d'écrantage est grande, le champ électrique pénètre dans le volume, et sa valeur locale est faible. Si maintenant l'échantillon est métallique, la longueur d'écrantage est faible : le champ est nul en volume. Dans le cas intermédiaire d'un échantillon isolant présentant des inhomogénéités métalliques, la longueur d'écrantage est telle qu'un champ électrique significatif

peut régner dans le matériau, au voisinage de la surface, localement supérieur à un champ seuil. Un tel raisonnement peut donc expliquer les basculements entre états métalliques et isolants, ainsi que la nano-gravure. Le premier cas correspond à un échantillon ‘fortement’ transité où le réseau métallique est dense. On peut donc penser que le champ électrique se développe entre la surface et un filament métallique sous jacent le plus proche. Le second cas correspond à un échantillon faiblement transité. Le champ est peu écranté et le volume de matériau impliqué est grand. Ceci renforce l’analogie phénoménologique entre les effets du champ électrique et de la pression hydrostatique sur ce matériau. Le couplage electro-mécanique ici mis en évidence serait alors un ‘convertisseur’ du champ électrique en déformation du matériau.

Pour vérifier cette hypothèse et obtenir de premières mesures quantitatives, il est nécessaire de contrôler la géométrie du champ électrique à l’intérieur du matériau, ce qui serait possible dans un film mince monocristallin déposé sur un substrat métallique.

Nous venons de présenter ici l’ensemble des résultats expérimentaux acquis sur les surfaces clivées des échantillons de  $\text{GaTa}_4\text{Se}_8$ . Les échantillons non transités apparaissent homogènes, et la spectroscopie montre un comportement de type semi-conducteur, avec un gap de Hubbard en accord avec une valeur de l’ordre de 200mV. Au contraire, les échantillons fortement transités présentent des inhomogénéités spectroscopiques avec l’apparition de zones de type métallique et isolantes spatialement associées. Enfin, les échantillons faiblement transités présentent des inhomogénéités *bien plus petites* et montrent un fort couplage electromécanique.

## 5.4 L’effet du dopage : Etude de $\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_y\text{Ta}_4\text{Se}_8$

### 5.4.1 Présentation des échantillons

La cristallographie de  $\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_y\text{Ta}_4\text{Se}_8$  a été détaillée dans le chapitre 2. Nous rappellerons seulement ici que, à fort dopage, il ne s’agit plus d’une simple substitution du gallium par le zinc, mais que le zinc vient aussi occuper les sites de la spinelle lacunaire, ce qui aboutit à la possibilité d’un dopage effectif aussi bien en électrons qu’en trous. La synthèse des cristaux de  $\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_y\text{Ta}_4\text{Se}_8$  est similaire à celle des autres composés de la famille des  $\text{AM}_4\text{X}_8$  et aboutit à des cristaux tétraédriques, similaires en faciès et en taille. Les analyses à la microsonde électronique montrent néanmoins que le dopage peut être inhomogène à l’échelle de la préparation. L’échantillon étudié est issu d’une composition cible :  $\text{Ga}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Ta}_4\text{Se}_8$ , ce qui correspond à une composition réelle  $\text{Ga}_{0.91}\text{Zn}_{0.15}\text{Ta}_4\text{Se}_8$ , soit un dopage effectif de +0.03 électrons par unité formulaire.

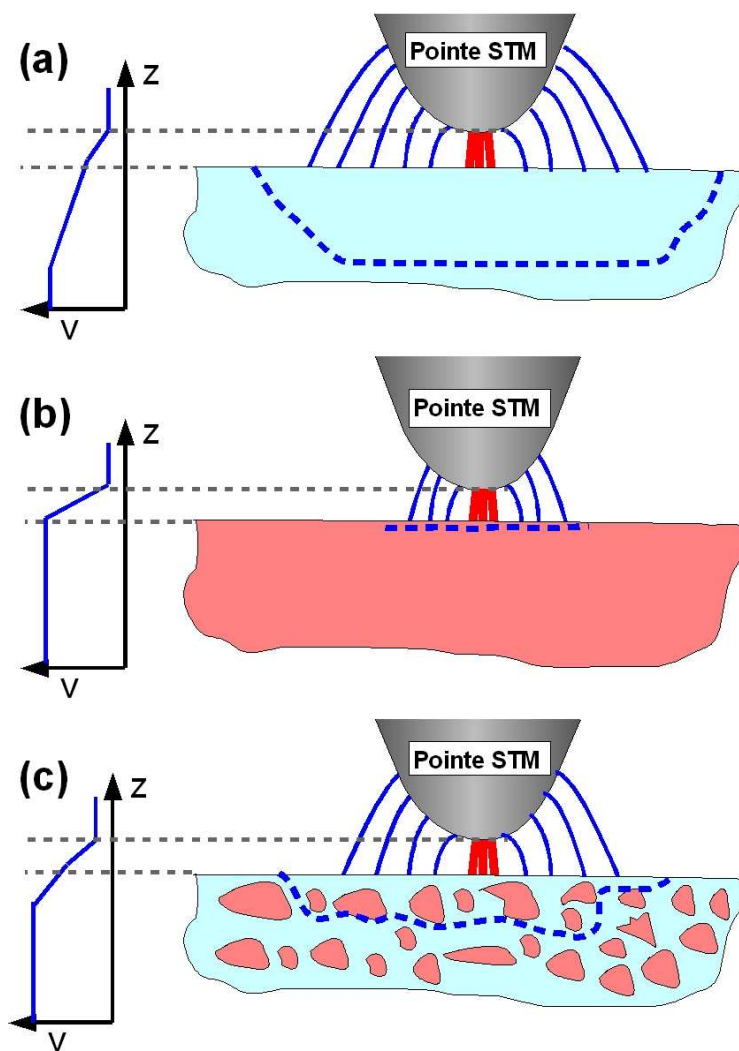


FIGURE 5.17 – Illustration de la région d'influence du champ électrique de la pointe dans le matériau selon sa nature. Les lignes de champ sont représentées en bleu et le courant tunnel en rouge. (a) Matériau isolant homogène : le champ pénètre dans l'échantillon sur une grande distance. (b) Matériau métallique homogène : le champ est écranté à la surface. (c) matériau inhomogène : le champ est écranté sur une distance intermédiaire.

### 5.4.2 Aspects topographiques à grande échelle

Du fait de la similitude entre les structures cristallines de  $\text{Ga}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Ta}_4\text{Se}_8$ , le clivage procède selon les plans (100). Ces échantillons ont été clivés sous vide, en utilisant le système présenté dans la partie expérimentale. Néanmoins, probablement du fait de l'usure de la lame, il n'a pas été possible de dégager de larges terrasses comme dans le cas des cristaux de  $\text{GaTa}_4\text{Se}_8$  clivés précédemment. Une image topographique à grande échelle est présentée figure 5.18. La hauteur des marches correspond là encore à des multiples du demi paramètre de maille, soit 0.5 nm, similaire à celui de  $\text{GaTa}_4\text{Se}_8$  non dopé.

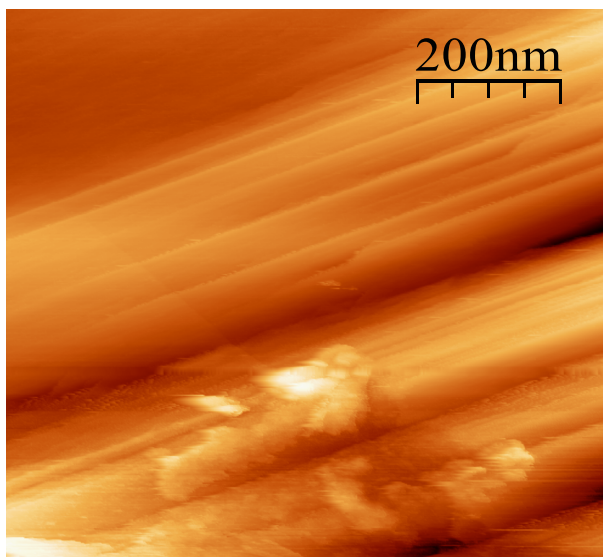


FIGURE 5.18 – Image topographique à grande échelle de la surface clivée de  $\text{Ga}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Ta}_4\text{Se}_8$ .  $V_T = 710$  mV,  $I_T = 0.26$  nA. La largeur des terrasses est au maximum de l'ordre de 50 nm. La hauteur des terrasses correspond là encore à des multiples d'une demi-maille.

Les terrasses qui ont pu être dégagées montrent une extension maximale entre 50 nm et 100 nm, contre plusieurs centaines de nanomètres pour les échantillons de  $\text{GaTa}_4\text{Se}_8$  bien clivés. Ceci limite la zone d'étude pour la recherche d'inhomogénéités métalliques. De plus, l'exploration systématique du couplage électro-mécanique comme conduite sur  $\text{GaTa}_4\text{Se}_8$  via des grilles préprogrammées, nécessite une surface plane de plusieurs centaines de nanomètres de large. Il n'a donc pas été possible de conduire une telle étude sur cet échantillon.

### 5.4.3 Aspects topographiques à petite échelle : vers la résolution atomique

Contrairement aux échantillons de  $\text{GaT}_4\text{Se}_8$  non dopés, où la résolution atomique n'avait pas pu être obtenue quel que soit le degré de transition ou les conditions de clivage, elle a pu être approchée sur ces échantillons dopés. Une telle image est présentée sur la figure (??).

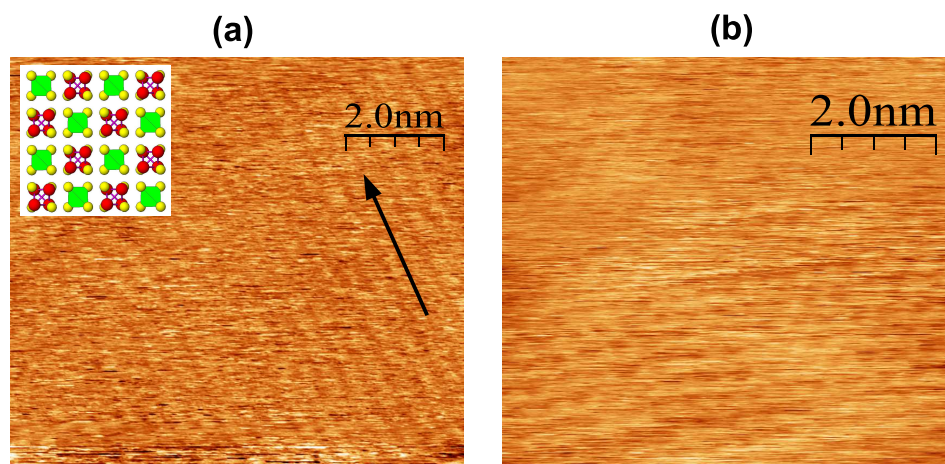


FIGURE 5.19 – Images topographiques à petite échelle montrant des motifs atomiques sur la surface clivée de  $\text{Ga}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Ta}_4\text{Se}_8$ . (a)  $V_T = 150$  mV,  $I_T = 1.40$  nA. En insert, structure cristallographique de la face (100) exposée lors du clivage. La flèche indique la direction des lignes, qui correspondent aux rangées de clusters métalliques ou de tétraèdres centrés sur le gallium. (b)  $V_T = 150$  mV,  $I_T = 1.40$  nA

La comparaison avec la représentation de la structure permet de penser que les lignes, dont la direction correspond avec celle des rangées de clusters  $\text{Ta}_4\text{Se}_{16}$ , ou celles des tétraèdres centrés sur le gallium. De plus, la distance entre lignes est de 0.5 nanomètres, ce qui correspond à l'espace entre ces lignes.

Enfin, durant l'acquisition de cette image, les paramètres de régulation correspondaient à un très fort courant tunnel et une faible tension de régulation. De tels paramètres ne sont compatibles qu'avec une surface métallique. Il va être question d'étudier sa spectroscopie. On peut néanmoins remarquer un lien entre le caractère métallique dans les  $\text{AM}_4\text{X}_8$  et la possibilité d'obtenir une résolution quasi-atomique.



#### 5.4.4 Aspects spectroscopiques

Sur la plupart des régions qui ont pu être explorées sur cet échantillon, il a été possible d'acquérir des cartes spectroscopiques. Elles tendent à montrer que l'échantillon est 'globalement' métallique. La figure 5.20 présente les résultats acquis sur une zone quasi-plane d'environ 50 nanomètres d'extension spatiale.

A cette échelle, l'échantillon apparaît comme homogène, et cette échelle est bien supérieure à la taille caractéristique des inhomogénéités rencontrées dans les échantillons de  $\text{GaTa}_4\text{Se}_8$  fortement dopés (environ 40 nanomètres) et faiblement dopés (environ 3 à 4 nanomètres). Les inhomogénéités de dopage dans ces échantillons sont probablement à une échelle spatiale supérieure.

Les spectres représentatifs, tracés sur la figure 5.20 (c) peuvent être qualifiés de 'métalliques'. Il présentent néanmoins une légère asymétrie entre les tensions positives et négatives. Elle témoigne d'une asymétrie électron-trous comme rencontrée dans d'autres isolants de Mott dopés parents des cuprates comme les oxychlorures de cuivre tels que  $\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$  [103]. Le dopage de cet oxychlorure étant un dopage en trous et les spectres présentant une conductance à tension négative supérieure à celle pour une tension négative, les spectres obtenus sont cohérents avec un dopage en électrons.

#### Inhomogénéité métallique dans une matrice isolante

Une des interprétations des résultats des mesures de transport, pour réconcilier la diminution de résistivité par rapport au composé non dopé, mais restant isolant à basse température, ainsi que la possibilité de subir une transition induite par pulse électriques de la même façon que le composé non dopé était d'imaginer que le dopage puisse être inhomogène. On se représenterait l'échantillon comme un ensemble de globules dopés et métalliques, inclut dans la masse de l'échantillon non dopé. Ces globules seraient à l'origine non connectés entre eux<sup>5</sup> et les canaux métalliques formés par le pulse électrique viendraient connecter les globules entre eux. Malgré la qualité moyenne du clivage, il a été possible de trouver des zones montrant une spectroscopie inhomogène, comme présenté sur la figure (5.21).

Les spectres issus de la région triangulaire en bas de l'image sont des spectres métalliques similaires à ceux présentés figure 5.20. Le reste de la carte montre des spectres de type isolant. Enfin, si l'image ne présente qu'une partie de l'inhomogénéité métallique, elle corrobore le fait que leur dimensions caractéristiques pourraient être de l'ordre de quelques centaines de

---

5. Si les globules étaient connectés entre eux, la résistivité à basse température ne divergerait pas mais présenterait un plateau

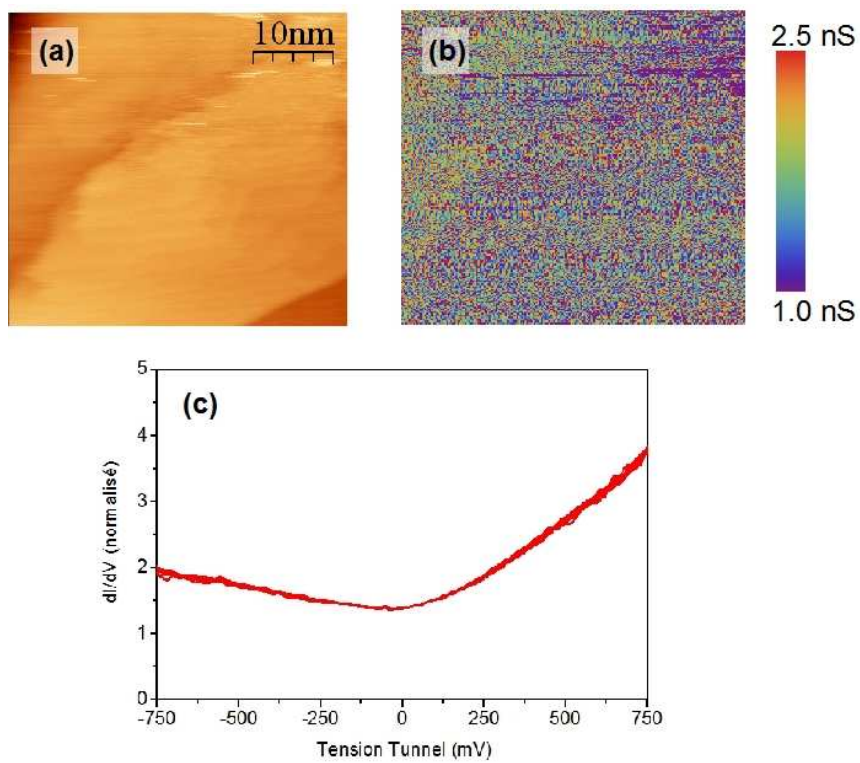


FIGURE 5.20 – *Aspects spectroscopiques de  $Ga_{0.9}Zn_{0.1}Ta_4Se_8$*  : (a) Image topographique  $V_T = 830$  mV,  $I_T = 025$  nA. (b) Carte de conductance  $dI/dV$  à tension nulle (c) Spectres  $dI/dV$  issus de la carte (b), chaque spectre tracé est la moyenne de 5000 spectres.

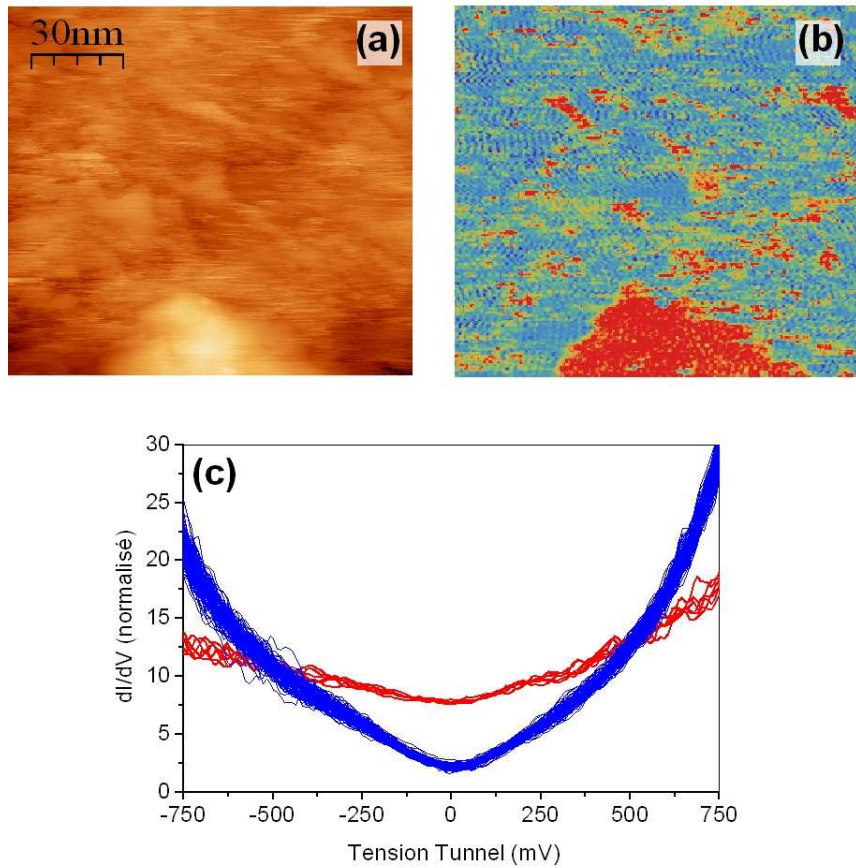


FIGURE 5.21 – *Aspects spectroscopiques d’une inhomogénéité dans  $Ga_{0.9}Zn_{0.1}Ta_4Se_8$*  : (a) Image topographique  $V_T = 800$  mV,  $I_T = 19$  nA. (b) Carte de conductance  $dI/dV$  à tension nulle (c) Spectres  $dI/dV$  issus de la zone ‘métallique’ (rouges) et isolante (bleue). Chaque spectre tracé est la moyenne de 500 spectres.

nanomètres.

### 5.4.5 Discussion

Malgré la qualité assez médiocre du clivage, cette étude d'un cristal de  $\text{Ga}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Ta}_4\text{Se}_8$  a permis de confirmer que le dopage induisait effectivement une métallicité dans  $\text{GaTa}_4\text{Se}_8$ . Ce dopage semble inhomogène, avec la formation de globules métalliques non connectés dans une matrice plus isolante. La taille caractéristique de ces globules seraient alors de l'ordre de la centaine de nanomètres. Ceci est en accord avec l'interprétation des mesures de transport formulée dans la thèse de Cristian Vaju [3]. Un moyen de vérifier cette hypothèse serait d'appliquer des pulses de tension dans une géométrie contrôlée, par exemple une lame clivée du composé dopé. Ceci permettrait de déterminer le champ seuil de la transition. La chute de tension se faisant dans les zones isolantes, et du fait de la présence de ces globules métalliques, on s'attendrait intuitivement à ce que le champ seuil pour ces échantillons soit *inférieur* à celui du composé non dopé. La question se pose aussi d'étudier le composé le plus dopé qui présente une inversion du signe de  $d\rho/dT$  à 220K, signe d'un mécanisme de localisation encore à préciser. Enfin, les signatures d'une supraconductivité non percolante n'apparaissent dans les échantillons dopés seulement après l'application du pulse électrique, donc les phases métalliques obtenues sous l'effet du pulse électrique et du dopage diffèrent. Ceci suggère que la transition sous pulse se rapproche d'une transition de Mott contrôlée par le rapport  $t/U$ , c'est à dire la largeur de bande, plutôt qu'une transition induite par le dopage. Une étude spectroscopique utilisant un microscope à force atomique munie d'une pointe conductrice, pour s'affranchir des problèmes de régulation sur les zones isolantes, devraient permettre dans le futur de préciser la nature des phases métalliques.



## Chapitre 6

# Synthèse et perspectives

Il est désormais question de synthétiser l'essentiel des résultats obtenus au cours de cette thèse. Les travaux autour de  $\text{GaTa}_4\text{Se}_8$  étant de nature exploratoire, ils seront replacés dans une perspective plus large, fournissant ainsi quelques pistes pour l'avenir de cette problématique.

### 6.1 $\text{CaC}_6$ , Un supraconducteur presque ordinaire

Nous avons montré par des mesures de microscopie/spectroscopie tunnel dans une géométrie parallèle à l'axe  $c$  sur des échantillons massifs de  $\text{CaC}_6$  que celui-ci était un supraconducteur 's-wave' présentant une légère anisotropie dans le plan  $ab$ . Nous n'avons pas rencontré de signatures fortes de double gap contrairement au cas de  $\text{MgB}_2$ . Ceci peut s'interpréter en comparant les surfaces de Fermi de ces deux matériaux. Du fait de la sélection en  $k$  inhérente au STM, il s'agit essentiellement de la surface de Fermi sphérique issue de l'intercalant qui a été sondée. Ceci montre que les modes de phonons de l'intercalant jouent donc un rôle dans la supraconductivité. L'intercalant ne se comporte donc pas comme un simple réservoir de charge.

L'ensemble des travaux postérieurs sont en accord avec le mécanisme phononique, et que la supraconductivité résulterait donc d'un couplage entre les modes de phonons des plans graphène et ceux de l'intercalant. Récemment, des mesures de spectroscopie tunnel en mode *point-contact* [125] ont été conduites parallèlement et perpendiculairement à l'axe  $c$ . Dans cette dernière configuration, les deux portions de la surface de Fermi sont sondées, montrant l'anisotropie qui n'avait pas pu être détectée dans nos mesures. [126]

Il paraît intéressant alors à ce stade de placer ce graphite intercalé dans le cadre plus large des autres composés carbonés supraconducteurs. L'idée directrice serait alors de modifier la topologie de plan graphène pour contrôler la supraconductivité. Ceci aboutit alors à considérer les fullerides tels que

$\text{Rb}_3\text{C}_{60}$ , et les nanotubes. La vision actuelle des fullerènes dopés consiste à dire qu’il s’agit de matériaux à couplage très fort avec un rapport BCS de l’ordre de 5 [127]. Les phonons responsables de la supraconductivité étant associés aux modes de respiration de la cage fulleride.

Dans le cas de la supraconductivité dans les nanotubes [128], la situation reste moins claire. Néanmoins, au vu de  $\text{CaC}_6$ , il serait intéressant de tenter de préparer des nanotubes dopés ou substitués, pour utiliser cet effet ‘coopératif’ entre un réseau hôte et des atomes ‘invités’.

Enfin, cette idée de modifier la topologie d’un réseau pour contrôler la supraconductivité ne s’arrête pas aux matériaux carbonés. Une telle démarche peut être illustrée sur les chalcogénures supraconducteurs tels que  $\text{Ba}_8\text{Si}_{46}$ . Dans de tels composés, les atomes de baryum sont intercalés dans les cages d’un réseau d’atomes de silicium. Il semblerait que la température critique assez haute ( $T_C = 8\text{K}$ ) obtenue dans  $\text{Ba}_8\text{Si}_{46}$ , soit due à un fort couplage électron-phonon et des modes mous de phonons de l’atome de baryum dans la cage de silicium [129].

## 6.2 Pb/Si(111). Un système modèle pour l’étude du confinement

Nous avons rapidement présenté comment les îlots de plomb sur la surface de silicium (111) constituaient un système modèle pour l’étude des effets du confinement sur la supraconductivité. Précisons en ici rapidement les résultats et les enjeux.

La croissance de type Stranski-Krastanov engendre des îlots de quelques dizaines de nanomètres pour les dimensions latérales et dont la hauteur est de l’ordre de quelques nanomètres. Des ‘ hauteurs magiques ’, en particulier celles montrant un nombre de couches paires, sont stabilisées du fait de la quantification électronique selon  $z$ . Enfin, les îlots croissent sur une couche de mouillage *désordonnée* de quelques monocouches d’épaisseur. Une telle couche de mouillage reste non-supraconductrice et constitue une interface désordonnée, donc diffusive, qui va alors considérablement modifier les longueurs caractéristiques de la supraconductivité,  $\lambda$  et  $\xi$  par rapport au plomb volumique. Du fait de cet interface et de la faible épaisseur de l’îlot, le libre parcours moyen correspond à l’épaisseur de l’îlot et la longueur de cohérence *effective* devient  $\xi_{eff} = 0.85\sqrt{\frac{\xi_0 l}{1-T/T_c}}$ . Dans le cas du plomb massif, la longueur de cohérence et la longueur de pénétration magnétique valent respectivement  $\xi_0 = 80\text{nm}$  et  $\lambda_0 = 50\text{nm}$ , ce qui en fait un supraconducteur de type I. La longueur de pénétration magnétique est encore renormalisée du fait du libre parcours moyen, donnant  $\lambda_{eff} = 0.85\lambda_0\sqrt{\frac{\xi_0}{(1-T/T_c)}}$ . Du fait

de la géométrie de l'îlot, cette longueur devient  $\Lambda_{eff} = \frac{\lambda_{eff}^2}{l}$ . En considérant pour les dimensions de l'îlot étudié dans la référence [130] une hauteur de 5.5 nm, on obtient donc pour les longueurs renormalisées  $\xi_{eff} = 40nm$  et  $\lambda_{eff} = 2\mu m$ . Cet îlot devient donc un supraconducteur type II. de plus, étant donné que sa taille est inférieure à  $\lambda_{eff}$ , le champ magnétique n'est pas écranté à l'intérieur de l'îlot.

Lorsque le champ magnétique est inférieur à une valeur critique proche du quantum de flux  $\Phi_0$ , la conductance à tension nulle croît légèrement avec le champ magnétique, du fait de la vitesse non nulle du superfluide, qui induit un terme de *pair-breaking* qui est moyenné sur une échelle caractéristique  $\xi^2$  inférieure à la surface de l'îlot. Lorsque le flux coupé par l'îlot, correspondant au champ noté  $H_0$  atteint  $\Phi = 1,3 \pm 0,1 \Phi_0$ , un vortex pénètre. La conductance à tension nulle mesurée au centre de l'îlot indique la suppression de la supraconductivité, tandis qu'un gap supraconducteur existe encore au bord. Le fait le plus marquant est que la conductance à tension nulle au bord de l'îlot ensuite *décroît* avec l'augmentation du champ magnétique appliqué, le gap supraconducteur s'ouvrant de nouveau, et passe par un minimum pour un champ noté  $H_{Min}$ . L'origine de cette variation de la conductance s'interprète en considérant les courants générés par le vortex, s'additionnant aux courants d'écrantage Meissner tournant en sens inverse. Ainsi, une mesure locale correspond en fait à moyennner l'effet des courants dans un disque de surface  $\pi\xi_{eff}^2$ . Cette évolution est résumée sur la figure (6.1).

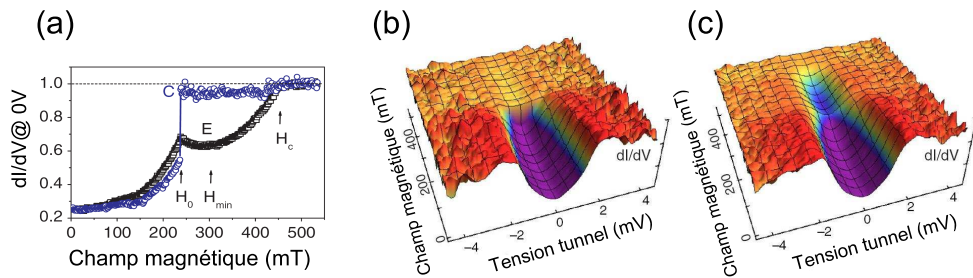


FIGURE 6.1 – Evolution des spectres  $dI/dV$  mesurés au centre et au bord de l'îlot, du fait de la circulation des supercourants. (a) Mesure de la conductance à tension nulle au centre (courbe bleue, notée c) et au bord (courbe noire, notée e) : un vortex pénètre au centre de l'îlot pour le champ  $H_0$ . (b) Evolution de la conductance  $dI/dV$  mesurée au centre de l'îlot. (c) au bord de l'îlot. L'effet des courants Meissner tournant en sens inverse des courants d'écrantage du vortex est visible. D'après Cren *et al.* [130]

Cette expérience n'étudie en fait que le cas limite d'un îlot qui ne peut



contenir qu'un seul vortex. La grande variété de faciès et de tailles d'îlots préparés lors d'un dépôt, ainsi que la possibilité de les modifier, crée donc un large terrain d'étude pour des configurations multi-vortex. Ceci constitue un autre exemple d'étude d'une supraconductivité inhomogène, mais, contrairement au matériaux, les propriétés électroniques ne sont pas contrôlés par des modifications cristallographiques, mais par les effets de taille finie.

## 6.3 La transition Isolant-Métal induite par pulses électriques dans $\text{GaTa}_4\text{Se}_8$ : avant, pendant ...

### 6.3.1 Avant : La cristallographie et les mesures de transport

Le fait que les membres de la famille des  $\text{AM}_4\text{X}_8$  soient des isolants de Mott faibles qui présentaient une Transition Isolant-Métal sous pression a été le point de départ de cette étude. La Transition Isolant-Métal induite par pulses électriques a été mise en évidence par des mesures de transport, qui suggéraient que le matériau transitait était inhomogène en volume, avec la formation de zones métalliques dans une matrice de type semi-conductrice. Cette transition est graduelle, fournissant ainsi un critère de transition permettant de classer les cristaux en 'fortement' et 'faiblement' transités, qui correspond à la différence de résistivité entre l'état isolant et l'état transité à basse température. Les cristaux 'fortement' transités présentent des indices d'une supraconductivité non percolante.

De plus, la cristallographie du matériau permet d'explorer un nombre important de compositions, avec en particulier des substitutions sur le site de l'élément A, jouant le rôle de réservoir de charge. Ceci amène à la préparation de composés dopés, et en particulier les composés dopés au zinc :  $\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_y\text{Ta}_4\text{Se}_8$ . Les mesures de transport sur ce composé montrent une forte chute de résistivité par rapport au composé non dopé, bien que la résistivité diverge à basse température.

### 6.3.2 L'étude par Microscopie/Spectroscopie Tunnel

Les résultats les plus marquants de cette thèse sont : La mise en évidence de façon directe d'inhomogénéités métalliques intrinsèques par microscopie/spectroscopie tunnel dans les échantillons 'fortement' transités de  $\text{GaTa}_4\text{Se}_8$ . Celles-ci étant absentes des échantillons non transités. La possibilité d'induire localement la transition, et la mise en évidence du couplage électro-mécanique.

Le fait que les surfaces clivées proviennent du volume du matériau exclut que la transition résistive observée en transport soit due à un mécanisme interfacial. La taille de ces inhomogénéités métalliques est de l'ordre de 40

nanomètres et elles sont spatialement associées à des zones isolantes, dans une matrice de type semi-conductrice, dont les caractéristiques spectroscopiques sont similaires à celles des échantillons non transités.

Nos expériences sur les échantillons faiblement transités clivés sous vide ont montré que l'application d'un pulse électrique via la pointe STM provoquait un gonflement de la surface jusqu'au contact avec la pointe, avec pour résultat un cratère. Le rayon de ce cratère ne dépend *que* de la valeur absolue de la tension du pulse. Ceci correspond à la mise en évidence d'un couplage électro-mécanique intrinsèque à la surface propre de GaTa<sub>4</sub>Se<sub>8</sub>.

De plus, nous avons pu réaliser quelques études sur des échantillons dopés au zinc Ga<sub>0.9</sub>Zn<sub>0.1</sub>Ta<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> et montrer que le dopage introduit effectivement une transition Isolant-Métal. L'allure et l'asymétrie des spectres sont en accord avec un dopage en électrons. Quelques cartes de conductance apparaissent inhomogènes, ce qui peut traduire des inhomogénéités de dopage.

L'ensemble de ces résultats indique que cette transition est un effet du champ électrique plutôt que du courant. Etant donné l'analogie très forte entre les effets de la pression et du champ électrique, il existe probablement un mécanisme 'convertissant' le champ électrique en une déformation mécanique du matériau dont la nature reste encore à préciser.

L'une des manifestations de ce mécanisme est le couplage électro-mécanique mis en évidence ici. Il est donc nécessaire de mieux le caractériser, par exemple, via des expériences de Microscopie à Force Atomique utilisant une pointe conductrice. Disposer de films minces déposés sur une électrode métallique permettrait de contrôler la géométrie du champ électrique dans le matériau. On pourrait encore vérifier l'existence de l'effet sur des échantillons dopés à basse température. De tels développements expérimentaux permettraient aussi de sonder l'état métallique mis en évidence ici sans introduire de basculements entre régions métalliques et isolantes, et enfin de pouvoir sonder la supraconductivité qui apparaît à basse température. Un tel travail serait aussi préparatoire à l'élaboration de dispositifs, avec l'idée de pouvoir induire la transition Isolant-Métal localement et donc de dessiner de façon reproductible et contrôlée un chemin métallique dans une matrice isolante. Ceci pourrait s'inspirer des travaux développés sur les couches minces et les nanostructures ferroélectriques de SrTiO<sub>3</sub> [131], [132], [133], [134] [12], et les gaz d'électrons bidimensionnels à l'interface entre deux isolants [136].

Si le rôle du champ électrique est clairement mis en évidence, ceci fournit aussi des pistes pour une description théorique de cette transition. Le premier pas en sera une caractérisation de l'état isolant de Mott non transité, dans lequel il faut au moins tenir compte qu'il s'agit d'un isolant de

Mott multibande. La description de l'état transité pourra se faire en utilisant comme point de départ la structure déterminée expérimentalement sous pression. Il faut d'ailleurs remarquer que sous pression, les distances *inter-cluster* sont peu modifiés, contrairement aux distances *intra-cluster*. L'état transité pourra être modélisé de façon phénoménologique comme un réseau de domaines dont on pourrait faire basculer l'état de résistance, dans une démarche analogue à celle développée autour de la théorie de la percolation. Enfin, la brisure d'un isolant de Mott sous l'effet d'un champ électrique a fait l'objet de quelques travaux théoriques, [137] [138] [139] [140] [141] [142], mais qui ne considèrent que bien souvent des modèles unidimensionnels, où la physique reste très particulière. Il est donc difficile de se prononcer sur la pertinence de tels travaux face aux matériaux réels.

Enfin, tous ces développements sont sous-tendus par la question d'identifier les 'ingrédients' de la Transition Isolant-Métal induite par pulses électriques et de savoir dans quelle mesure ce phénomène est intrinsèque aux  $AM_4X_8$ , aux structures présentant des clusters, non centro-symétriques, ou serait généralisable aux autres isolants de Mott faibles ?

# Bibliographie

## CHAPITRE 2

- [1] N. F. Mott *Phil. Mag.* **6** :62 287 (1961)
- [2] N. F. Mott, *Metal-Insulator Transitions*, Taylor and Francis, London, (1974).
- [3] P. W. Anderson *Proceedings of the International School of Physics 'Enrico Fermi' Course IV*, eds. R. A. Broglia and J. R. Schrieffer (North Holland, Amsterdam, 1988) p1
- [4] P. Nozières, *Le problème à N Corps*, Dunod, (1963).
- [5] A. Abrikosov, L. P. Gorkov, I. Dzyaloshinski *Methods of quantum field theory in statistical physics*, Dover Pub. (1975).
- [6] R. C. Dynes, V. Narayanamurti, J. P. Garno *Phys. Rev. Lett.* **41** 107008 (1978)
- [7] J. Hubbard *Proc. Roy. Soc.* **276** 238 (1963)
- [8] J. Hubbard *Proc. Roy. Soc.* **281** 401 (1964)
- [9] F. Gebhard *The Mott Metal-Insulator Transition*, Springer Verlag, (1997)
- [10] M. Cyrot *Physica* **91B** 141 (1977)
- [11] M. C. Gutzwiller *Phys. Rev.* **137** A 1726 (1965)
- [12] W. F. Brinkman, T. M. Rice *Phys. Rev. B* **2** 4302 (1970)
- [13] P. Fazekas *Lecture notes on electron correlations and magnetism*, Series in Modern Condensed Matter Physics **5**, World Scientific (1999)
- [14] D. Vollhardt *Proceedings of the International School of Physics 'Enrico Fermi' Course CXXI*, eds. R. A. Broglia and J. R. Schrieffer (North Holland, Amsterdam, 1994) p31
- [15] G. Kotliar, E. Ruckenstein *Phys. Rev. Lett.* **57** 1362 (1986)
- [16] J. Hubbard *Proc. Roy. Soc.* **296** 82 (1966)
- [17] W. Metzner, *Phys. Rev. B* **43** 8549 (1991)
- [18] A. Georges, G. Kotliar, *Phys. Rev. B* **45** 6479 (1992)

- [19] M. J. Rozenberg, X. Y. Zhang, G. Kotliar *Phys. Rev. Lett.* **69** 1236 (1992). A. Georges, W. Krauth, *Phys. Rev. Lett.* **69** 1240 (1992).
- [20] A. Georges, W. Krauth, *Phys. Rev. B* **48** 7167 (1993)
- [21] A. Georges, G. Kotliar, W. Krauth, M. J. Rozenberg, *Rev. Mod. Phys.* **68**,13, (1996)
- [22] P. W. Anderson *Phys. Rev.* **124** 41 (1961)
- [23] A. Georges. *Lectures on the physics of highly correlated electron systems VIII* eds. F. Mancini and A. Avella, AIP Conference Proceedings **715**, 3. Cond-Mat 0403123 (2004)
- [24] M. Imada, A. Fujimori, Y. Tokura, *Rev. Mod. Phys.* **70** 1039 (1998)
- [25] D. B. McWhan, A. Menth, J. P. Remeika, W. F. Brinkman, T. M. Rice *Phys. Rev. B* **7** 1920 (1973)
- [26] P. Limelette *Thèse de l'université Paris XI* soutenue le 29 septembre 2003
- [27] P. Limelette, A. Georges, D. Jérôme, P. Wzietek, P. Metcalf, J. M. Honig *Science* **302** 89 (2003)
- [28] S. Florens *Thèse de l'université Paris VI*, soutenue le 17 juin 2003
- [29] A. Fujimori, I. Hase, H. Namatame, Y. Fujishima, Y. Tokura, H. Eisaki, S. Uchida, K. Takegahara, F. M. F. de Groot *Phys. Rev. Lett.* **69** (1992) 1796
- [30] D. J. Vaughan Eds. Mineralogy and geochemistry of sulfides *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* **61** (2006). R. Duda *La grande encyclopédie des minéraux*, Grund, (1986)
- [31] J. Zaanen, G. A. Sawatzky, J. W. Allen *Phys. Rev. Lett.* **55** 418 (1985)
- [32] X. Yao, Y.-K Kuo, D. K. Powell, J. W. Brill, J. Honig *Phys. Rev. B* **56** 7129 (1997)
- [33] P. Kwizera, M. S. Dresselhaus, D. Adler *Phys. Rev. B* **21** 2328 (1980)
- [34] K. Iwaya, Y. Kohsaka, S. Satow, T. Hanaguri, S. Miyasaka, H. Takagi, *Phys. Rev. B* **70**, 161103(R), (2004)
- CHAPITRE 3
- [35] L. Cario *Thèse de l'Université de Nantes, soutenue le 27 octobre 1998*. L. Cario, J. Rouxel, A. Meerschaut, Y. Moëlo, B. Corraze, O. Chauvet *J. Phys : Condens. Matter* **11** 2887 (1999). L. Cario, B. Corraze, A. Meerschaut, Y. Moëlo, O. Chauvet *Synthetic Metals*, **103**, 2640, (1999). L. Cario, A. Meerschaut, B. Corraze, O. Chauvet *Mat. Res. Bull.*, **40**, 125, (2005).
- [36] G. Ferraris, E. Makovicky, S. Merlino *Crystallography of modular materials* IUCr Monographs on Crystallography, Oxford Science Publications (2004)

- [37] L. Cario, H. Kabbour, A. Meerschaut *Chem. Mat.* **17** 234 (2005)
- [38] L. Cario, B. Corraze, A. Meerschaut, O. Chauvet *Phys. Rev. B* **73** 155116 (2006)
- [39] R. H. Mitchell *Perovskites : Modern and ancient* Almaz Press, (2002)
- [40] P. W. Anderson *The theory of superconductivity in the High- $T_C$  cuprates* Princeton Series in Physics (1997)
- [41] A. Sahoo, A. K. Rastogi, *Physica B* **215** 233 (1995)
- [42] H. Ben Yaich, J. C. Jegaden, M. Potel, M. Sergent, A. K. Rastogi, R. Tournier, *J. Less-Common Met.* **102**,9 (1984)
- [43] R. Pocha, D. Johrendt, R. Pöttgen, *Chem. Mat.* **12** 2882 (2000)
- [44] H. Haeuseler, S. Reil, E. Elitok, *Int. Journ. Inorg. Mat.* **3** 409 (2001)
- [45] R. Pocha, D. Johrendt, B. Ni, M.M. Abd-Elmeguid, *J. Am. Chem. Soc.* **127** 8732 (2005)
- [46] D. Johrendt, R. Pocha, D. Johrendt, B. Ni, M.M. Abd-Elmeguid, *Zeit. Anorg. Allgem. Chemie.* **624** 952 (1998)
- [47] C. Vaju, J. Martial, B. Corraze, V. Fernandez, L. Cario *Chem. Mater.* **20** 2382 (2008)
- [48] C. Vaju, L. Cario, E. Janod, B. Corraze, V. Dubost, T. Cren, D. Roditchev, D. Braithwaite, O. Chauvet *Microelec. Eng.* **85** 2430 (2008)
- [49] C. Vaju, *Thèse de l'Université de Nantes, soutenue le 21 octobre 2008*
- [50] M. Imada, A. Fujimori, Y. Tokura, *Rev. Mod. Phys.* **70** 1039 (1998)
- [51] C. Vaju, L. Cario, E. Janod, B. Corraze, V. Dubost, T. Cren, D. Roditchev, D. Braithwaite, O. Chauvet *Adv. Mat.* **20** 2760 (2008)
- [52] M.M. Abd-Elmeguid, B.F. Ni, D. Khomskii, R. Pocha, D. Johrendt, X. Wang, K. Syassen, *Phys. Rev. Lett* **93** 126403 (2004)
- [53] C. Vaju, L. Cario, E. Janod, B. Corraze, V. Dubost, T. Cren, D. Roditchev, D. Braithwaite, O. Chauvet *Microelec. Eng.* **85** 2430 (2008)
- [54] R. Waser, M. Aono, *Nature Mat.* **6**, 833 (2007).
- [55] S. R. Ovshinsky *Phys. Rev. Lett.* **21** 1450 (1968)
- [56] D. C. Kim, S. Seo, S. E. Ahn ; D. S. Suh, M. J. Lee, B. H. Park, I. K. Yoo, I. G. Baek, H. J. Kim, E. K. Yim, J. E. Lee, S. O. Park, H. S. Kim, U. I. Chung, J. T. Moon, B. I. Ryu, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 202102 (2006).
- [57] S. Q. Liu, N. J. Wu, A. Ignatiev, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 202102 (2006).
- [58] M. J. Rozenberg, H. H. Inoue, M. J. Sanchez, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 142508 (2006)

[59] M. J. Rozenberg, H. H. Inoue, M. J. Sanchez, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 178302 (2004)

#### CHAPITRE 4

[60] T. Cren, D. Roditchev, W. Sacks, J. Klein, J. B. Moussy, C. Deville-Cavellin, M. Laguës *Phys. Rev. Lett.* **84** 147 (2000)

[61] Ø. Fischer, M. Kugler, I. Maggio-Aprile, C. Berthod, C. Renner *Rev. Mod. Phys.* **79**, 353 (2007).

[62] S. H. Pan, J. P. O'Neal, R. L. Badzey, C. Chamon, H. Ding, J. R. Engelbrecht, Z. Wang, H. Eisaki, S. Uchida, A. K. Gupta, K.-W. Ng, E. W. Hudson, K. M. Lang, J. C. Davis. *Nature* **413**,282, (2001).

[63] M. Fath, S. Freisem, A. A. Menovsky, Y. Tomioka, J. Aarts, J. A. Mydosh, *Science* **285**,1540, (1999).

[64] Ch. Renner, G. Aeppli, B.-G Kim, Yeong-Ah Soh, S.-W Cheong, *Nature* **416**,1540, (2002),

[65] T. Becker, C Streng, Y. Luo, V. Moshnyaga, B. Damaschke, N. Shannon, K. Samwer, *Phys. Rev. Lett.* **89**,237203, (2002)

[66] J. Bardeen, *Phys. Rev. Lett* **6** 57 (1961)

[67] C. Caroli, R. Combescot, P. Nozières, D. Saint-James *J. Phys. C. Condensed Matter* **4** 916 (1971)

[68] W. Sacks, C. Noguera *Phys. Rev. B* **43** 11612 (1991)

[69] J. Tersoff, D. R. Hamman *Phys. Rev. Lett.* **50** 1998 (1983)

[70] M. R. Eskildsen, M. Kugler, S. Tanaka, J. Jun, S. M. Kazakov, J. Karpinski, Ø. Fischer *Phys. Rev. Lett.* **89** 187003 (2002)

[71] J. R. Schrieffer *Theory of Superconductivity*, Benjamin inc. (1963)

[72] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus *Adv. Phys.* **51** 1 (2002)

[73] N. B. Hannay, T. H. Geballe, B. T. Matthias, K. Andres, P. Schmidt, D. MacNair *Phys. Rev.Lett.* **14** 485 (1959)

[74] R. A. Wachnik, L. A. Pendry, F. L. Vogel, P. Lagrange, *Solid State Communications* **43** 5 (1982)

[75] T. E. Weller, M. Ellerby, S. S. Saxena, R. P. Smith, N. T. Skipper, *Nature Phys.* **1** 39 (2005)

[76] M. Calandra, F. Mauri, *Phys. Rev. Lett.* **95** 237002 (2005)

[77] I.I. Mazin, *Phys. Rev. Lett.* **95** 227001 (2005)

[78] D. Allender, J. Bray, J. Bardeen, *Phys. Rev. B* **7** 1020 (1973)

[79] Csányi, G., Littlewood, P. B., Nevidomskyy, A. H., Pickard, C. J. Simons, B. D. *Nature Phys.* **1**, 42 (2005)

- [80] N. Emery, C. Herold, M. d'Astuto, V. Garci, C. Bellin, J. F. Mareche, P. Lagrange, G. Louprias *Phys. Rev. Lett.* **95** 087003 (2005)
- [81] N. Emery, C. Herold, P. Lagrange, *J. Sol. Stat. Chem.* **178** 2947 (2005)
- [82] G. Lamura, M. Aurino, G. Cifariello, E. Di Gennaro, A. Andreone, N. Emery, C. Herold, J. F. Mareche, P. Lagrange *Phys. Rev. Lett.* **96** 107008 (2006)
- [83] N. Bergeal, V. Dubost, Y. Noat, W. Sacks, D. Roditchev, N. Emery, C. Herold, J. F ; Mareche, P. Lagrange, G. Louprias *Phys. Rev. Lett.* **97** 077003 (2006)
- [84] R. C. Dynes, V. Narayanamurti, J. P. Garno *Phys. Rev. Lett.* **41** 107008 (1978)
- [85] P. Mallet, D. Roditchev, W. Sacks, D. Défournéau, J. Klein *Phys. Rev. B* **54** 13324 (1996)
- [86] C. Caroli, P.G. de Gennes, J. Matricon *Phys. Lett.* **9** 307 (1964)
- [87] H. F. Hess, R. B. Robinson, R. C. Dynes, J. M. Valles, Jr., J. V. Waszczak *Phys. Rev. Lett.* **62** 214 (1989)
- [88] C. Renner, A. D. Kent, Ph. Niedermann, Ø. Fischer, F. Levy *Phys. Rev. Lett.* **67** 1650 (1991)
- [89] I. I. Mazin, V. P. Antropov *Physica C* **385** 49 (2003)
- [90] I. I. Mazin, L. Boeri, O. V. Dolgov, A. A. Golubov, G. B. bachelet, M. Giantomassi, O. K. Andersen *Physica C* **460** 116 (2007)
- [91] D. G. Hinks, D. Rosenmann, M. S. Bayley, J. D. Jorgensen *Phys. Rev. B* **75** 014509 (2007)
- [92] K.Sugawara, T. Sato, T. Takahashi, *Nature phys.* **5** 40 (2009)
- CHAPITRE 5
- [93] M. Hupalo, S. Kremmer, V. Yeh, L. Berbil-Bautista, , E. Abram, M. C. Tringides, *Surface Science* **493**, 526, (2001)
- [94] M. Hupalo, V. Yeh, L. Berbil-Bautista, S. Kremmer, E. Abram, M. C. Tringides, *Phys. Rev. B.* **64**,155307, (2002)
- [95] K. Budde, E. Abram, V. Yeh, M. C. Tringides, *Phys. Rev. B.* **61**,R10602, (2000)
- [96] B. Swartzentruber, Y. W. Mo, M. B. Webb, M. G. Lagally *Journal of Vacuum Science and Technology A* **7**, 2901, (1989)
- [97] D. W. Pohl, *Review of Scientific Instruments* **58**, 54, (1986)
- [98] C. Renner, P. Niedermann, A. D. Kent, Ø. Fischer, *Review of Scientific Instruments* **61**, 965, (1990)



[99] D. Fokin, *Thèse de l'Université de Paris et de l'Institut de Physique du Solide de Chernogolovska*

#### CHAPITRE 6

[100] C. Vaju, L. Cario, E. Janod, B. Corraze, V. Dubost, T. Cren, D. Roditchev, D. Braithwaite, O. Chauvet *Adv. Mat.* **20** 2760 (2008)

[101] V. Ta Phuoc, Communication personnelle, Manuscrit en préparation.

[102] K. Iwaya, Y. Kohsaka, S. Satow, T. Hanaguri, S. Miyasaka, H. Takagi, *Phys. Rev. B* **70**, 161103(R), (2004)

[103] T. Hanaguri, Y. Kohsaka, K. Iwaya, S. Satow, K. Kitazawa, H. Takagi, M. Azuma, M. Takano, *Physica C* **408-410** ,328, (2004)

[104] J. G. Rodrigo, S. Vieira, P. Somasundaram, J. M. Honig, F. A. Chudnovsky, V. N. Andreev *Phys. Rev. B* **58** ,10256, (1998)

[105] A. Bautista, V. Duraijaj, S. Chikara, G. Cao, K.-W. Ng, A. K. Gupta. *Solid State Communications* **148** ,240, (2008)

[106] R. G. Moore, J. Zhang, V. B. Nascimento, R. Jin, J. Guo, G. T. Wang, Z. Fang, D. Mandrus, E.W. Plummer *Science* **318**,615, (2007).

[107] A. Fujimori, I. Hase, H. Namatame, Y. Fujishima, Y. Tokura, H. Eisaki, S. Uchida, K. Takegahara, F. M. F. de Groot *Phys. Rev. Lett.* **69** (1992) 1796

[108] Y. J. Chang, J. S. Yang, Y. S. Kim, D. H. Kim, T. W. Noh, D. W. Kim, E. Oh, B. Kahng, J. S. Chung. *Phys. Rev. B* **76** ,075118, (2007)

[109] C. Kim, Y. Oikawa, J. S. Shin, H. Ozaki. *J. Phys. C. Condens. Matter* **18** ,9863, (2006)

[110] M. M. Qazilbash, M. Brehm, Byung-Gyu Chae, P.-C. Ho, G. O. Andreev, Bong-Jun Kim, Sun Jin Yun, A. V. Balatsky, M. B. Maple, F. Keilmann, Hyun-Tak Kim, D. N. Basov, *Science* **318**, 1750, (2007). M. M. Qazilbash, M. Brehm, G. o. Andreev, A. Frenzel, P. C. Ho, B. G. Chae, B. J. Kim, S. J. Yun, H. T. Kim, A. V. Balatsky, O. G. Shpyrko, M. B. Maple, F. Keilmann, D. N. Basov. *Phys. Rev. B* **79**, 075107 (2009)

[111] G. panaccione, M. Altarelli, A. Fondacaro, A. Georges, S. Huotari, P. Lacovig, A. Lichtenstein, P. Metcalf, G. Monaco, F. Offi, L. Paolasini, A. Poteryaev, O. Tjernberg, M. Sacchi , *Phys. Rev. Lett.* **97**,116401 (2006)

[112] F. Rodolakis, B. Mansart, E. Papalazarou, S. Gorovikov, P. Vilmercati, L. Petaccia, A. Goldoni, J. P. Rueff, S. Lupi, P. Metcalf, M. Marsi, *Phys. Rev. Lett.* **102**,066805 (2009)

[113] G. Borghi, M. Fabrizio, E. Tosatti, *Phys. Rev. Lett.* **102**,066806 (2009)

[114] V. Dubost, T. Cren, C. Vaju, L. Cario, B. Corraze, E. Janod, F. Debontridder, D. Roditchev, *Adv. Funct. Mat.* (2009)

[115] E. Carrasco, M. A. Gonzalez, O. Rodriguez de la Fuente, J. M. Rojo, *Surf. Sci.* **572**, 467 (2004).

- [116] C. C. You, N. V. Rystad, A. Borg, T. Tybell, *Appl. Surf. Sci.* **253**, 4704 (2007).
- [117] R. W. Li, T. Kanki, H. A. Tohyama, J. Zhang, H. Tanaka, A. Takagi, T. Matsumoto, T. J. Kawai, *J. Appl. Phys.* **95**, 7091 (2004).
- [118] Y. C. Fan, A. G. Fitzgerald, J. A. Cairns, *J. Vac. Sci. Technol. B* **18**, 2377 (2000).
- [119] B. Jaeckel, Y. Gassenbauer, W. Jaegermann, Y. Tomm, *Surf. Sci.* **597**, 65 (2005).
- [120] R. Koning, O. Jusko, L. Koenders, *J. Vac. Sci. Technol. B* **14**, 48 (1996).
- [121] C. S. Chang, W. B. Su, T. T. Tsong, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 574 (1994).
- [122] Y. Utsigi *Nature* **347**, 747 (1990).
- [123] K. Terabe, T. Hasegawa, T. Nakayama, M. Aono *Nature* **433**, 47 (2005).
- [124] J. Zhang, I. R. G. Moore, S.-C. Wang, H. Ding, R. Jin, D. Mandrus, E. W. Plummer *Phys. Rev. Lett.* **96**, 066401, (2006)
- CHAPITRE 7
- [125] R. S. Gonnelli, D. Daghero, D. Delaude, M. Tortello, G. A. Ummarino, V. A. Stepanov, J. S. Kim, R. K. Kremer, A. Sanna, G. Profeta, S. Massidda *Phys. Rev. Lett.* **100** 207004 (2008)
- [126] Pour une revue récente sur la supraconductivité dans  $\text{CaC}_6$ , on pourra consulter : N. Emery, C. Herold, J. F. Marêché, P. Lagrange, *Science and Technology of Advanced Materials* **9**, 044102 (2008)
- [127] O. Gunnarsson, *Rev. Mod. Phys.* **69**, 575 (1997)
- [128] L. M. Kociak, A. Yu. Kasumov, S. Guéron, B. Reulet, I. I. Khodos, Yu. B. Gorbatov, V. T. Volkov, L. Vaccarini, H. Bouchiat *Phys. Rev. Lett.* **86**, 2416 (2001)
- [129] R. Lortz, R. Viennois, A. Petrovic, Y. Wang, P. Toulemonde, C. Meingast, M. M. Koza, H. Mutka, A. Bossak, A. San Miguel *Phys. Rev. B.* **77**, 224507 (2008)
- [130] T. Cren, D. Fokin, F. Debontridder, V. Dubost, D. Roditchev, *Phys. Rev. Lett.* **102** 127005 (2009)
- [131] C. H. Ahn, J. M. Triscone, J. Manhart, *Nature* **424**, 1015 (2003).
- [132] C. H. Ahn, T. Tybell, L. Antognazza, K. Char, R. H. Hammond, M. R. Beasley, Ø. Fischer, J. M. Triscone *Science* **276**, 1100 (1997).
- [133] C. H. Ahn, J. M. Triscone, N. Archibald, M. Decroux, R. H. Hammond, T. H. Geballe, Ø. Fischer, M. R. Beasley *Science* **269**, 373 (1995).
- [134] C. H. Ahn, K. M. Rabe, J. M. Triscone *Science* **303**, 488 (2004).
- [135] P. Paruch, T. Tybell, J.-M. Triscone, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 530 (2001).

- [136] C. Den, S. Thiel, G. Hammerl, C. W. Schneider, K. E. Andersen, C. S. Helleberg, J. Mannhart, J. Levy, *Nature Materials* **7**, 298 (2008).
- [137] N. Sugimoto, S. Onoda, N. Nagaosa, *Phys. Rev. B* **78**, 155104 (2008).
- [138] R. Ugagin, *Phys. Rev. B* **53**, 10141 (1996).
- [139] T. Oka, R. Arita, H. Aoki, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 066406 (2003).
- [140] T. Oka, R. Arita, H. Aoki, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 100602 (2005).
- [141] T. Oka, H. Aoki, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 137601 (2005).
- [142] T. Oka, H. Aoki, *Cond. Mat.* **0903.2707**, (2009).

Les questions sont un fardeau pour les autres.  
Les reponses une prison pour soi-même.

Patrick McGoohan, *Le Prisonnier*, 1968.



## Chapitre 7

# Annexe : GaTa<sub>4</sub>Se<sub>8</sub> dans le futur ?

*Cette partie a été rédigée peu de temps après l'envoi de la première version du manuscrit aux rapporteurs et en est donc absente. Elle a été rédigée peu de temps après l'envoi et finalisée après la soutenance, suite aux questions et remarques du jury. Elle contient de façon argumentée les directions de travaux futurs sur les AM<sub>4</sub>X<sub>8</sub> ainsi qu'un approfondissement des pistes théoriques pour la description de la brisure d'un isolant de Mott sous l'effet d'un champ électrique. Elle peut donc être utilement consultée après une lecture rapide du manuscrit principal.*

### 7.1 Le prolongement des travaux expérimentaux

Si nous avons montré de façon non ambiguë que les échantillons fortement transités étaient inhomogènes en volume tandis que les échantillons non transités étaient homogènes, ces expériences ont été conduites sur des échantillons clivés à l'air. Les surfaces ainsi obtenues sont passivées. Elles ne montrent pas les signes de la relaxation de surface observés sur les échantillons, faiblement transités, clivés sous vide.

La première série d'expériences à conduire est donc de caractériser la réactivité et la modification contrôlée de la surface sous l'effet de contaminants diverses. Elle consistera à cliver des échantillons fortement transités sous ultravide, puis à observer l'évolution de la surface lors de l'introduction de pressions extrêmement basses<sup>1</sup> de divers gaz réactifs tels que l'oxygène, la vapeur d'eau ou encore le monoxyde de carbone<sup>2</sup> et d'enregistrer la modi-

---

1. c'est à dire telles que le temps nécessaire pour obtenir le collage d'une à deux monocouches de molécules constituantes soit au moins de l'ordre de la durée d'acquisition d'une image.

2. Qui possède un affinité très marqué pour les métaux de transition

fication morphologique de la surface. Le prolongement immédiat d'une telle étude serait alors d'examiner spectroscopiquement des échantillons montrant différents degrés de transition tous clivés sous vide et subissant par la suite cette même contamination contrôlée. Ceci permettrait de relier le critère semi-qualitatif de transition soit à une densification du réseau métallique, un accroissement de la taille ou de la métallicité des domaines. Un accroissement de la taille et de la métallicité des domaines est d'ailleurs suggéré par la comparaison des résultats obtenus sur les cristaux fortement transités et faiblement transités, mais clivés dans des conditions différentes. Ce type d'étude permettrait de trancher la question. Néanmoins, la sensibilité de la surface à la pollution extérieure semble être modérée, étant donné la comparaison des résultats de photoémission obtenus sur des échantillons de la série  $\text{Ga}_{1-x}\text{Ge}_x\text{V}_4\text{S}_8$  clivés sous ultravide et clivés à l'air immédiatement<sup>3</sup> avant l'introduction dans l'enceinte ultravide (Expériences conduites sur la ligne Cassiopée du Synchrotron Soleil, avec Véronique Brouet (LPS) en décembre 2008 et mai 2009).

De plus, comme discuté dans le chapitre 5, le problème de la représentativité de la surface par rapport au volume dans les matériaux à fortes corrélations électroniques, est particulièrement important. La tendance générale correspond à avoir un caractère plus isolant en surface qu'en volume, du fait de la diminution de la coordination et donc de la largeur de bande effective, directement relié au terme cinétique. Il s'agit donc de savoir quelle surface serait alors la plus représentative du volume : est ce la surface clivée sous vide mais relaxée, ou la surface 'contaminée' mais stabilisée? Ou encore si cette reconstruction n'a qu'une influence mineure sur la structure électronique de la surface... Cette étape expérimentale est particulièrement importante si l'on veut aboutir à moyen terme à des comparaisons quantitatives entre des mesures spectroscopiques telles que le STM ou l'ARPES, et des structures de bande ou des fonctions spectrales issues de traitements théoriques.

Le couplage électro-mécanique a été mis en évidence sur des échantillons faiblement transités clivés sous vide ce qui a permis d'exclure un mécanisme de type 'réaction électrochimique à l'échelle nanométrique'. Réitérer le protocole permettant de qualifier l'influence des différents paramètres (durée du pulse, valeur absolue et signe de la tension) sur des échantillons 'contaminés' permettrait aussi de quantifier la réactivité de la surface. La question principale autour de cet effet est de savoir si il peut être relié à la transition Isolant-Métal induite par pulses électriques, et en particulier à la transition volatile observée dans les mesures de transport (IMN Nantes, travaux en cours, publication en préparation). Néanmoins, nous n'avons pu observer

---

3. Sur une échelle de temps de l'ordre de la minute.

ici seulement la trace de l'effet. Les tentatives de mesures spectroscopiques conduites sur les cratères, traces de l'impact de la pointe, n'ont pas permis de montrer un contraste spectroscopique entre ces zones et le reste de la surface. Afin de clarifier sa nature, il est nécessaire de pouvoir obtenir des informations durant la montée de la surface vers la pointe. On peut par exemple, lorsqu'on applique une rampe plate de tension dans le mode spectroscopique, mesurer le courant, et de façon complémentaire, réaliser des mesures spectroscopiques  $I(V)$  avec des rampes de tensions entre un et deux volts. Ceci permettra de plus de vérifier si cet effet est effectivement lié à une valeur critique du champ électrique ou alors à sa variation dans le temps<sup>4</sup>. Il restera néanmoins à déconvoluer dans la variation du courant la contribution des effets 'géométriques', c'est à dire la variation de la distance pointe-surface, des changements de structure électroniques telle qu'une métallisation. Une autre façon de déconvoluer de tels effets serait de réaliser une étude par des spectroscopies  $I(Z)$  à tension tunnel constante.

La sensibilité du matériau au champ électrique fait que la microscopie/spectroscopie tunnel, du fait du fort champ électrique régnant dans la jonction<sup>5</sup> est à la fois une sonde et un outil 'invasif'. Le processus de mesure modifie donc le phénomène observé, comme en témoigne les basculements entre états métalliques et isolants observés lors de l'acquisition des cartes de spectroscopie. Il est donc nécessaire de pouvoir imager les inhomogénéités métalliques sans appliquer de champ électrique important. De plus, les indices de supraconductivité n'ont été décelés que dans les échantillons fortement transités, et il est raisonnable de penser que cette supraconductivité émerge du métal corrélé. Une étude spectroscopique d'une telle supraconductivité par microscopie/spectroscopie tunnel semble impossible, étant donné qu'à la température critique ( $T_C = 7K$ ), l'activation thermique des porteurs dans les zones supraconductrices est supprimée, ce qui rend impossible la régulation de la position de la pointe sur les zones isolantes.

Ainsi, la construction d'un Microscope à Force Atomique muni d'une pointe conductrice rendrait possible ces deux types de mesures. Pour caractériser aussi la topologie du réseau métallique, on pourrait utiliser des mesures potentiométriques qui consistent à établir une carte de la chute de potentiel à travers l'échantillon [?].

Enfin, une autre spectroscopie complémentaire, évitant l'application de

---

4. Je remercie Charles Simon (CRISMAT Caen), rapporteur pour la discussion menée lors de la soutenance autour de cette question

5. Une estimation d'un ordre de grandeur, avec une tension tunnel de l'ordre du volt et une distance pointe-surface de l'ordre du nanomètre, donne un champ électrique de l'ordre de  $10^7$  V/cm dans le vide. Cette valeur constitue néanmoins une borne supérieure étant donné la nature isolante du matériau, et donc l'importante longueur d'écrantage à l'intérieur de celui-ci.



forts champs électriques *statiques*, pourraient être apportés par des mesures de photoémission résolues dans l'espace sur la ligne Antarès du Synchrotron Soleil. Le pouvoir séparateur maximal annoncé étant de 30 nanomètres, voisin de la dimension caractéristique des inhomogénéités métalliques dans les échantillons fortement transités.

Concernant l'effet du dopage, nous avons pu répondre de façon qualitative que le dopage en zinc dans la composition  $\text{Ga}_{0.91}\text{Zn}_{0.15}\text{Ta}_4\text{Se}_8$  modifiait effectivement les propriétés électroniques et induisait une métallité. L'asymétrie des spectres est en accord avec un isolant de Mott dopé en électrons, ce qui correspond au dopage effectif ( $+0,03 e^-/\text{Unité formulaire}$ ). La qualité du clivage, moyenne, n'a permis que de montrer quelques globules métalliques, probablement non connectés entre eux, dans une matrice isolante, s'accordant ainsi avec l'hypothèse d'un dopage inhomogène comme suggéré par les mesures de transport. Néanmoins, il est difficile de se prononcer sur la pertinence d'une telle observation. La représentation d'un cristal où le dopage serait inhomogène, la possibilité d'induire une transition par pulse électrique et une supraconductivité seulement après pulse, tend à montrer que la phase métallique obtenue par dopage est différente de la phase métallique obtenue après l'application d'un pulse électrique. Ainsi, les chemins métalliques créés après le pulse connecteraient entre eux ces globules, et l'on pourrait donc s'attendre à ce que le champ seuil pour les composés dopés soit inférieur au champ seuil pour les composés non dopés.

La première série d'expériences à conduire consisterait à examiner sur des échantillons bien clivés l'ensemble des compositions préparés jusqu'alors. En particulier, les compositions réelles  $\text{Ga}_{0.92}\text{Zn}_{0.10}\text{Ta}_4\text{Se}_8$  (dopage effectif en trous :  $-0.04 e^-/\text{u.f}$ ) et  $\text{Ga}_{0.91}\text{Zn}_{0.15}\text{Ta}_4\text{Se}_8$  (dopage effectif en électrons :  $0.03 e^-/\text{u.f}$ ) montrent des courbes de résistivité similaires. Néanmoins, étant donné qu'il s'agit d'un dopage cette fois ci en trous, l'asymétrie des spectres tunnel devrait être inversée par rapport à la composition  $\text{Ga}_{0.91}\text{Zn}_{0.15}\text{Ta}_4\text{Se}_8$ . Enfin, le composé le plus dopé  $\text{Ga}_{0.77}\text{Zn}_{0.37}\text{Ta}_4\text{Se}_8$  (dopage effectif en électrons :  $0.03 e^-/\text{u.f}$ ) présente dans son étude en transport une inversion dans le signe de la dépendance en température de la résistivité vers 220K, avec  $\frac{dR}{dT} < 0$  en dessous de 220K et  $\frac{dR}{dT} > 0$  au dessus, ce qui pointe vers un mécanisme de localisation et donc pourrait justifier une étude spectroscopique en température. De plus, il existe déjà des travaux théoriques sur la fonction spectrale d'un isolant de Mott dopé ainsi que son comportement en température [2].

L'exemple du dopage ne fait qu'illustrer combien le jeu des substitutions chimiques dans ces matériaux est vaste, et le diagramme de phase total, à trois dimensions, du fait des trois sites cristallographiques distincts est encore loin d'être complètement exploré. Encore faut t'il que ces composés puissent être effectivement synthétisés ! Ce travail doit néanmoins rester guidé par

des considérations cristallographiques et des raisonnements physiques simples comme s'interroger si 'la substitution du chalcogène par le tellure induit t'elle un métallicité ou modifie t'elle le gap de Hubbard?' ou encore 'Qu'advient t'il si l'on modifie considérablement la taille ou la masse de l'élément A?', c'est à dire joue t'il le rôle d'un simple réservoir de charge? Mettre un atome plus volumineux ou plus lourd va t'il introduire des distortions structurales qui modifieront les propriétés? On peut non seulement penser évidemment aux propriétés liés à la conduction, mais aussi aux propriétés magnétiques qui n'ont pas été discutées dans le cadre de cette thèse. Introduire des distortions structurales peut modifier les chemins et les intégrales d'échanges et donc se manifester dans les mesures de susceptibilité magnétique ou de chaleur spécifique<sup>6</sup>. Enfin, étant donné que la transition non volatile semble résulter du piégeage de la transition *volatile* survenant *pendant* le pulse, introduire via des substitutions des impuretés dans la structure qui agieraient comme centre de piégeage. Ceci est un moyen plus contrôlé d'introduire des défauts que l'irradiation, ou la nature des défauts est mal contrôlée. L'influence des centres de piégeage sur la transition, tel que le temps de relaxation vers l'état de haute résistivité, serait un argument important en faveur d'un couplage avec l'élasticité du réseau. Enfin, l'influence des substitutions isoélectroniques, mais avec des éléments plus lourds pourraient aussi indiquer un couplage avec le réseau, ou du moins avec ses modes de phonons.

Même dans une vision intuitive de la transition isolant-Métal, c'est à dire concevoir des zones comprimées comme métalliques et étirées comme isolantes, ainsi que des faits expérimentaux, plaident en faveur de l'existence d'une légère modification structurale lors de la transition. Il est possible de retrouver l'état résistif du cristal, sans toutefois atteindre celui de l'état natif dans  $\text{GaTa}_4\text{Se}_8$  par un chauffage modéré (quelques heures à 250 °C) ce qui constitue un indice pour une transition légèrement displacive. Néanmoins, aucune modification de structure n'a pu être détectée par la diffraction des rayons X sur monocristal en utilisant un diffractomètre commercial. Afin de confirmer l'hypothèse de contraintes internes et donc de zones localement comprimées et étirées, respectivement métalliques et isolantes au sein du matériau, des études cristallographiques fines, par des moyens tels que la diffraction sur synchrotron et la microscopie électronique par transmission<sup>7</sup> sont nécessaires. Ainsi, la résolution du diffractomètre commercial est une borne supérieure de la déformation de la structure. L'important changement de volume qui survient enfin lors de la transition isolant-métal, par exemple dans  $\text{V}_2\text{O}_3$  est aussi un argument important pour ce type d'études.

---

6. Par exemple, l'influence de la transition structurale vers la phase rhomboédrique sur les propriétés magnétiques a été discuté dans la thèse de Cristian Vaju [3]

7. Je remercie Abhay Shukla pour cette remarque et suggestion lors de la soutenance.

Enfin, ces matériaux présentent un intérêt évident en termes d'applications pour la réalisation de mémoires. De tels dispositifs nécessitent d'élaboration de couches minces de qualité. Des études autour de la préparation et la caractérisation de couches minces sur un des membres de la famille sont actuellement en cours à l'IMN (Thèse Emelyne Souchier). Des couches minces de qualité, bien caractérisées en terme d'homogénéité et d'épaisseur autoriseraient de reproduire une modification locale de la structure électronique, c'est à dire d'induire localement *et de façon contrôlée* la transition Isolant Métal, avec l'espoir de réaliser une circuiterie en tracant des chemins métalliques dans une matrice isolante, dans des expériences analogues dans leurs principes à celles conduites sur les films minces et les nanostructures ferroélectriques [4], que nous discuterons plus en détail par la suite. Par delà ces expériences orientées vers les applications, un autre intérêt fondamental pour l'élaboration de films minces serait le fait de disposer d'un matériau dans une géométrie contrôlée, qui permettrait, si il est par exemple déposé sur une électrode métallique, de déterminer la répartition du champ électrique. Enfin, à moyen terme, ceci ouvre aussi la piste pour un contrôle des propriétés via l'association avec un substrat, via les contraintes induites par le substrat, comme l'a été la transition dans  $V_2O_3$  [5], ou bien par un dopage à l'interface, comme dans les interfaces  $LaTiO_3$ - $SrTiO_3$ . Ceci reste néanmoins des problématiques à long terme.

## 7.2 Vers d'autres matériaux

Devant cette première mise en évidence et la caractérisation de cette transition, la question centrale est de savoir si cette transition est spécifique aux  $AM_4X_8$  ou bien pourrait être générale aux autres matériaux présentant de fortes corrélations électroniques ? Pour cela, il est nécessaire dans l'exploration expérimentale d'autres matériaux de se retourner sur les caractéristiques spécifiques des  $AM_4X_8$  pour essayer de découpler le rôle de chacune des caractéristiques.

La caractéristique marquante de ces isolants de Mott est la topologie particulière du site de Hubbard, c'est à dire son aspect moléculaire, qui entraîne une diminution de la répulsion coulombienne sur site et donc la proximité de la transition Isolant-Métal. la première question est donc de savoir si un tel phénomène pourrait aussi être rencontré dans d'autres isolants de Mott faibles mais présentant un site de Hubbard *atomique*. Pour cela nous allons par la suite suggerer quels seraient les isolants de Mott déjà connus dans la littérature à ainsi réexaminer, à la lumière des résultats et des contraintes expérimentales soulevées dans l'étude des  $AM_4X_8$ .

La question du rôle des clusters, outre la proximité de la transtition

Isolant-Métal du fait de la diminution de la répulsion coulombienne, est plus difficile à préciser. Si cette transition est légèrement displacive, doit-on imaginer un rapprochement ou une rotation des clusters ? Tout en restant guidé par l'analogie pression-champ électrique, on peut penser que les clusters restent rigides, et qu'il s'agit avant tout d'une modification inter-cluster plutôt que intra-cluster. La nature moléculaire du site de Hubbard peut néanmoins diriger l'étude vers les autres matériaux comme les matériaux organiques, que nous allons discuter par la suite. De plus, ces matériaux organiques sont parmi les plus marquantes réalisations de systèmes unidimensionnels, et, comme nous le verrons par la suite, la modélisation de l'effet du champ électrique sur un isolant de Mott à 1D n'est pas sans intérêt. De plus, des inhomogénéités électroniques ont été aussi mises en évidence dans ces matériaux.

Enfin, les  $AM_4X_8$  présentent une structure non centrosymétrique compatible avec la piézoélectricité. Ceci a aiguillé vers une piste dite 'Piezo-Mott' ou le couplage entre le champ électrique et un effet mécanique observé pouvait être la piézoélectricité. Nous verrons par des ordres de grandeurs qu'un tel couplage semble difficile à proposer pour un tel mécanisme. Ceci guide néanmoins vers des analogies avec les matériaux et les nanostructures ferro-électriques ? Une rapide revue de la littérature permettra de mieux cerner analogies et différences.

### 7.2.1 D'autres isolants de Mott...

Explorer d'autres isolants de Mott proche de la transition Isolant-Métal est d'un intérêt immédiat pour déterminer si le phénomène est générique aux isolants de Mott faibles ou spécifique aux  $AM_4X_8$ . De plus, étant donné que les mesures de transport récentes ont permis de définir expérimentalement un champ seuil (Vincent Guiot, thèse en cours, IMN Nantes), cette exploration permettra par exemple de vérifier si l'on obtient une relation entre ce champ seuil, qui quantifie l'échelle d'énergie du champ électrique, et l'échelle d'énergie des corrélations électroniques, que l'on peut en première approche caractériser par le gap de Hubbard. Les isolants de Mott proches de la transition ne sont pas si nombreux, et nous allons rapidement le décrire.

Néanmoins, il est nécessaire de proposer quels seraient être les artefacts qui pourraient survenir. Les isolants de Mott proches de la transition [6] sont, parmi les oxydes : l'exemple canonique  $V_2O_3$ , les perovskites comme  $CaVO_3$  et  $YTiO_3$ . Nous pouvons aussi citer  $VO_2$ , qui présente aussi une transition Isolant-Métal. Ce matériau a aussi été utilisé dans une géométrie planaire. Sa transition semble induite par un champ électrique, bien que la nature d'une telle transition ne semble pas avoir été clairement établie [7].  $VO_2$  est aussi l'un des rares exemples dans lequel les inhomogénéités

électroniques à la transition Isolant-Métal ont été observées [?]. Néanmoins, l'origine de la transition Isolant-Métal semble encore complexe, entre le rôle d'une transition type Peierls et une transition type Mott.

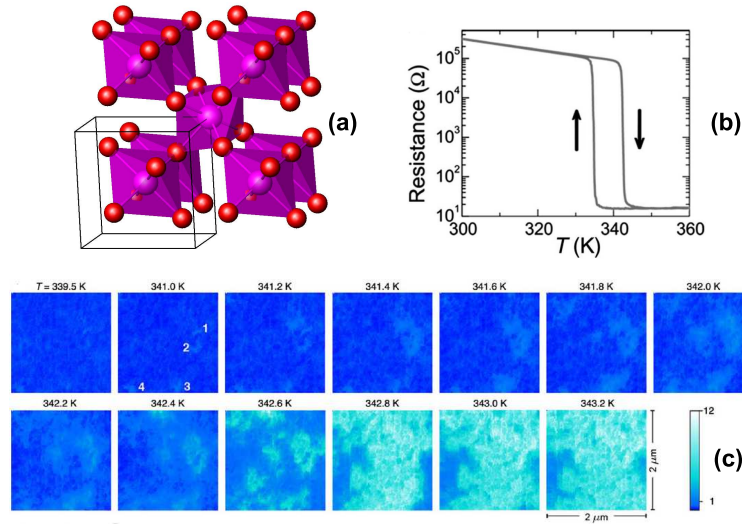


FIGURE 7.1 – Aspect de la transition Isolant-Métal dans VO<sub>2</sub>. (a) Structure cristalline de VO<sub>2</sub> de type rutile, montrant des chaînes d’octaèdres VO<sub>6</sub> liés par les arêtes, parallèles à l’axe c. (b) Mesure de la résistance en fonction de la température montrant la transition Isolant-Métal et le comportement hystérétique. (c) Visualisation de la transition Isolant-Métal et de la croissance des inhomogénéités métalliques avec la température par s-SNIM. D’après Qazilbash *et al.* [8]

Outre la possibilité de préparer des monocristaux les plus parfaits possibles pour s’affranchir des problèmes extrinsèques, il faut de plus que le phénomène, en particulier lorsqu’il est sondé par les mesures de transport, est que ce mécanisme ‘électronique’ puisse être ‘pollué’ par des artefacts comme des problèmes de non stœchiométrie, de migrations de lacunes d’oxygène, afin d’exclure en particulier des mécanismes interfaciaux comme suggérés pour les manganites. Ce type de problème est plus à attendre dans des oxydes que dans les chalcogénures. Il serait enfin souhaitable qu’il existe un autre paramètre de contrôle de la transition, comme par des substitutions, pour pouvoir tester le *même* matériau à différents degré de proximité de la transition Isolant-Métal. De plus, afin de pouvoir poursuivre des études par microscopie/spectroscopie tunnel, le matériau doit pouvoir être aisément clivable et la surface ‘représentative’ du volume. Si V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pourrait apparaître aussi un candidat séduisant, étant donné qu’il a été largement étudié, il faut mentionner que les premières études STM/STS [9] conduites sur des surfaces clivés parallèlement à l’axe c d’échantillons non substitués montrent

que les propriétés spectroscopiques sont différentes selon la reconstruction de la surface : la surface avec les ions vanadium dimérisés en surface étant isolante, tandis que la surface où les ions ne sont pas dimérisés est métallique. Une telle observation peut donc compliquer l'interprétation des images STM, qui pourraient être obtenues après un travail similaire à celui présenté ici sur  $\text{GaTa}_4\text{Se}_8$ . L'effet d'une modification de la surface semble être moindre avec les chalcogénures : ainsi la transition Isolant-Métal en surface a été suivie en photoémission sur  $\text{TaSe}_2$  [10]. Un matériau répondant à toutes ces contraintes : proximité de la Transition Isolant-Métal, disponibilité en monocristaux, réglage par la composition avec de nombreuses substitutions possibles pour passer la transition, facilité de clivage et surface relativement stable semble être la série  $\text{NiSe}_x\text{S}_{2-x}$  de structure pyrite, déjà présentée dans le chapitre 1 concernant l'illustration de la Transition Isolant-Métal<sup>8</sup>.

## 7.2.2 Ferroélectriques et multiferroïques

Le couplage entre le changement de résistivité, le champ électrique, ainsi que l'effet électrostrictif peut suggérer de fortes analogies avec les matériaux ferroélectriques et les nanostructures qui en dérivent, ainsi qu'avec les matériaux multiferroïques. Néanmoins, comme nous allons le montrer en exposant les grands principes physiques de ces matériaux, il ne semble pas possible de transposer directement cette physique au cas des  $\text{AM}_4\text{X}_8$ .

Les ferroélectriques sont des matériaux montrant une polarisation électrique permanente. Ces matériaux ont une structure de type perovskite, avec une formule de type  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$ . Dans ces matériaux, le titane est au degré d'oxydation +IV et ces matériaux sont donc des isolants de bande à grand gap (quelques eV). La ferroélectricité provient d'un couplage avec le réseau, plus précisément le déplacement de l'atome de baryum ou de plomb dans la cavité cubododécédrique. Les deux positions (up et down) font que le barycentre des charges positives, provenant de l'atome de titane et de l'atome au centre de la cavité cubododécédrique, ne correspond pas avec celui des charges négatives, provenant des atomes d'oxygène ne coïncident pas, d'où l'existence d'un moment dipolaire permanent, et la possibilité de faire basculer cette polarisation électrique sous l'effet d'un champ électrique. D'autres effets coopératifs apparaissent lors de la construction de nanostructures utilisant ces matériaux. Ainsi, à l'interface entre  $\text{LaTiO}_3$  et  $\text{SrTiO}_3$  existe un dopage local, une répartition des charges qui entraîne l'apparition d'un gaz d'électrons bidimensionnel à l'interface. De plus, en réalisant de tels sandwichs, avec par exemple un matériau corrélé tel qu'un cuprate, on peut donc le soumettre à un fort champ électrique et réaliser donc un dopage via

---

8. Encore un peu de minéralogie ! Ce composé est connu dans la nature sous le nom de vaésite

l'électrostatique [11].

Tournons nous maintenant vers les résultats expérimentaux acquis sur ces matériaux. De nombreuses tentatives de changement local de la polarisation électrique, ou encore de transition résistive locale, en utilisant des microscopies à champ proche, ont été explorées. Une sélection de ces résultats est présentée figure 7.2

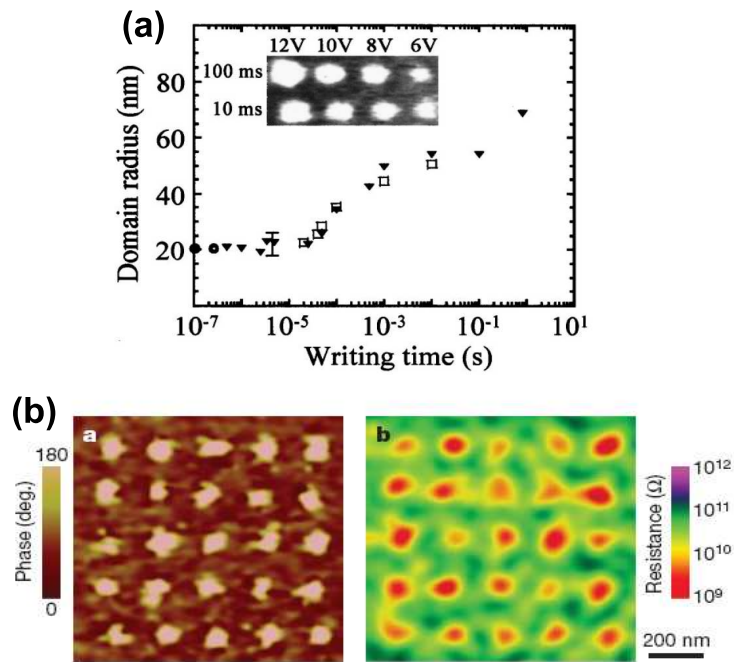


FIGURE 7.2 – Illustrations des basculements de polarisation et des transitions résistives obtenues sur des films minces ferroélectriques. (a) Dépendance temporelle du rayon du domaine polarisé sur film mince de  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$  déposé sur un substrat de  $\text{SrTiO}_3$  dopé au niobium, en utilisant un microscope à force atomique muni d'une pointe conductrice. Passé une durée seuil, le rayon du domaine polarisé croît linéairement avec la tension. D'après Paruch *et al.* [12]. (b) Transition résistive obtenue à la surface d'un film de  $\text{BaTiO}_3$ , déposé sur un substrat de  $\text{NdGaO}_3$  après le dépôt d'une couche tampon de  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ , sondée en utilisant un microscope à force atomique muni d'une pointe conductrice. D'après Garcia *et al.* [?]

Ainsi, il est possible de renverser localement la polarisation électrique d'un domaine ferroélectrique par une technique de microscopie à sonde locale. Les tensions à utiliser sont néanmoins de l'ordre de 5 à 10 volts. De plus, si la dépendance du rayon du domaine renversé croît linéairement avec la tension, analogue en cela aux faits expérimentaux acquis lors de la na-

nogravure de  $\text{GaTa}_4\text{Se}_8$ , ce rayon croît logarithmiquement avec la durée du pulse, sauf à temps courts, ou celui ci ne dépend pas du temps. Ceci est interprété comme une croissance des domaines ‘électriquement’ activée, dans le sens ou c’est l’énergie du champ électrique qui permet de passer la barrière de potentiel. Une telle dépendance n’a pas été mesuré, et ce sur plusieurs ordres de grandeurs de temps.

Ceci met plusieurs objections à une transposition de ce mécanisme aux  $\text{AM}_4\text{X}_8$ . L’effet électromécanique s’accompagne effectivement d’un changement de volume. De plus, étant donné que la ferroélectricité provient d’une dyssymétrie dans la répartition des charges : elle nécessite pour son existence un matériau isolant. Or, même dans l’état non transité, les  $\text{AM}_4\text{X}_8$  sont des isolants de Mott avec des gap de Hubbard de l’ordre du dixième d’eV, contre des gaps de bande de l’ordre de l’eV. Ces matériaux semblent donc ‘trop’ conducteurs pour pouvoir être comparés aux ferroélectriques.

Suite à la présentation du couplage électromécanique, un des mécanismes les plus simples qui puisse être proposé consiste en un effet électrostrictif, qui existe dans tout isolant ou semiconducteur indépendamment de sa nature corrélée ou non. L’effet est proportionnel au carré du champ électrique, donc pair par rapport à celui ci. Cet effet électrostrictif est néanmoins renforcé dans des pérovskites telles que  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  [14], sans doute du fait de la préexistence de domaines déjà polarisés, et l’ordre de grandeur du coefficient electrostrictif est une variation de volume de 0.1 % pour des champs de l’ordre de  $10^6$  V/cm. Néanmoins, cet effet est générique donc à tous les matériaux isolants, or, cet un tel effet apparait pour le moment spécifique aux  $\text{AM}_4\text{X}_8$ , et n’a pas été rencontré dans des semiconducteurs classiques comme le silicium. De plus, d’une façon analogue aux ferroélectriques, les gaps de bande des bons matériaux électrostrictifs sont de l’ordre de l’eV, contre 0.1 eV pour les  $\text{AM}_4\text{X}_8$ .

Ces analogies, et le fait que la structure des  $\text{AM}_4\text{X}_8$  soit non centrosymétrique, compatible avec la piezoélectricité, avaient conduit à proposer comme mécanisme une piste dite ‘piezo-mott’, ou le couplage qui convertirait le champ électrique en un équivalent de la pression hydrostatique aurait été la piézoélectricité. Un tel exemple de matériau nous est fournit par  $\text{GaFeO}_3$  [15]<sup>9</sup>. Il permet un calcul des ordres de grandeur. L’idée est de calculer quel devrait être le champ électrique à appliquer au matériau pour que la contrainte ainsi induite corresponde à la pression hydrostatique qu’il faut appliquer pour induire une métallicité. Les mesures de résistivité sous pression montrent qu’une transition Isolant-Métal survient dans  $\text{GaFeO}_3$  pour

---

9. Je remercie Etienne Janod et Vincent Guiot (IMN Nantes) de qui la majorité de ces développements sont issus.



une pression hydrostatique de 68 GPa, tandis qu'elle est de 22 GPa dans GaTa<sub>4</sub>Se<sub>8</sub>. Dans ce matériau, le coefficient piézoélectrique vaut :  $d_{31} = 4,83 \cdot 10^{-12} \text{ C.N}^{-1}$ , tandis que celui du quartz, à titre de comparaison, vaut :  $d_{11} = 2,23 \cdot 10^{-12} \text{ C.N}^{-1}$ . Enfin, on peut estimer que son module d'Young est compris entre 50 GPa et 100 GPa, ceux de BaTiO<sub>3</sub> et du quartz étant de 67 GPa et 80 GPa, respectivement. En utilisant les relations entre déformation et champ électrique, introduisant ainsi la constante piézoélectrique :  $S_1 = d_{31}E_3$  et la relation entre contrainte et déformation  $T_1 = E_{young}S_1$ , on obtient donc :

$$E_3 = \frac{T_1}{E_{young} \cdot d_{31}} \quad (7.1)$$

Soit, pour que la contrainte corresponde à la pression hydrostatique produisant la transition, il est nécessaire d'appliquer un champ électrique de  $2 \cdot 10^9 \text{ V.cm}^{-1}$ , soit près de 5 ordres de grandeurs supérieurs au champ seuil rencontré dans les AM<sub>4</sub>X<sub>8</sub>, ce qui semble à priori exclure un tel mécanisme.

### 7.2.3 Les matériaux organiques ?

Les matériaux organiques sont en fait constitués d'en empilement de molécules de type tétrathiofulvalène, ionisés, tandis que les contre ions équilibrent les charges. L'empilement de ces molécules planes, selon une pile d'assiettes, fait que le recouvrement des orbitales du chalcogène selon la direction z est important, ce qui fait d'eux des conducteurs quasi unidimensionnels, par les orbitales p du chalcogène. Ainsi, les intégrales de saut intra et inter-chaines diffèrent de quelques ordres de grandeurs. Ces matériaux présentent un riche diagramme de phase, voisine de celui des matériaux corrélés, avec l'existence de phases isolantes, métalliques, supraconductrices. Du fait de leur caractère unidimensionnel, du moins à basse température, la description de la structure électronique de ces matériaux ne correspond pas à celles des liquides de Fermi, mais par son équivalent à une dimension, les liquides de Luttinger. Néanmoins, dans le cas des fortes corrélations électroniques, une modélisation unidimensionnelle est souvent 'simplificatrice'. L'autre analogie forte avec les AM<sub>4</sub>X<sub>8</sub> est l'aspect moléculaire du site, et donc la grande souplesse structurale des matériaux. Ainsi, le choix du contre-ion correspond aussi à une pression chimique, et les pressions hydrostatiques pour lesquelles la transition isolant-métal sont obtenues dans ces composés sont de l'ordre de celles nécessaires pour obtenir la transition dans les AM<sub>4</sub>X<sub>8</sub>. Il existe de plus des travaux récents d'une transition Isolant-Métal photoinduite [19] qui vont dans le sens d'une fragilité de ces matériaux et qui en font des candidats sérieux pour l'existence d'effets similaires.

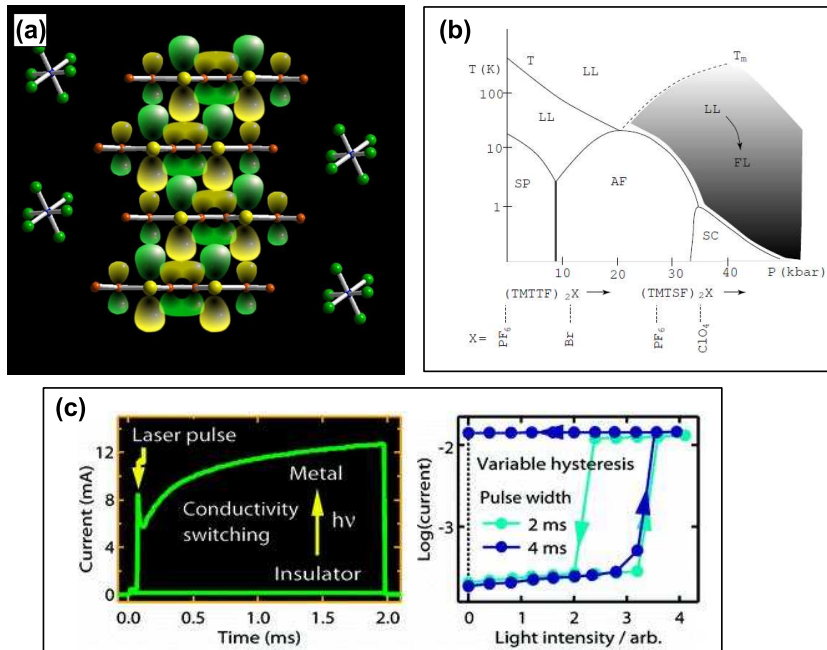


FIGURE 7.3 – (a) Vue d'artiste de la structure des sels de Bechgaard  $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ , montrant le recouvrement des orbitales p du chalcogène selon l'axe z. Image : J.C Ricquier, IMN, Nantes [17](b) Diagramme de phase du système TMTTF-TMTSF. Le changement du contreanion X correspond à une pression chimique. : LL : Liquide de Luttinger, MI : Isolant de Mott, SP : spin-Peierls, SC : supraconducteur, AF : Onde de densité de spin antiferromagnétique, FL : liquide de Fermi. D'après Bourbonnais et Jérôme [?] (c) Mise en évidence du changement de réflectivité, interprété comme un métallisation, sous l'effet d'un pulse électrique. D'après Iimori *et al.* [19]

### 7.3 vers une description théorique

Avant de proposer des pistes pour une description théorique, récapitulons les faits expérimentaux acquis jusqu'ici qui permettent de poser des contraintes qu'un mécanisme *doit* expliquer :

Cette transition est induite par le champ électrique et non par le courant. Celle ci conduit à un matériau transité inhomogène en *volume*.

Il existe une transition volatile durant l'application du pulse, et la transition non volatile caractérisée ici résulte d'un piégeage, dont la nature reste encore à préciser, de cette transition.

Cette transition survient pour des champs seuil de l'ordre de  $10^3$  à  $10^4$  V/cm. Cette transition est graduelle.

Le développement théorique autour d'un tel phénomène peut se faire à deux niveaux : dans un premier temps, il s'agit de construire un modèle qui puisse décrire les faits expérimentaux (c'est à dire les relier ensemble), et fournir des quantités testables expérimentalement, que ce soit par exemple le comportement en transport, ou bien encore des fonctions spectrales qui sont les quantités accessibles dans les mesures spectroscopiques, ceci en utilisant et en adaptant les outils déjà mis au point. Dans un second temps, il s'agit de dépasser le cadre de ces résultats obtenus sur un matériau particulier pour poser la question générale de la réponse d'un isolant de Mott à un champ électrique.

Au début du manuscrit, nous avons synthétisé les grandes avancées conceptuelles autour de la transition Métal-Isolant, en l'illustrant sur le cas 'académique' de l'hamiltonien de Hubbard sur réseau rigide, avec saut entre premier voisins, et l'illustrer par quelques signatures expérimentales d'une telle transition. Cette base nous permet maintenant de peu à peu complexifier le système et se rapprocher du matériau *réel*. Commençons par la modélisation spécifique des  $AM_4X_8$ , qui va peu à peu nous conduire à ces considérations générales.

La transition sous pulse électrique comporte trois 'étapes' : le cristal natif *avant* la transition, ce qu'il advient *pendant* le pulse électrique, et ce que l'on observe *après* le pulse. Tout d'abord, comment caractériser le matériau natif ?

Il faut déjà tenir compte, en se remémorant le diagrammes d'orbitales présenté chapitre 2, que, dans le cas de  $GaTa_4Se_8$ , la plus haute orbitale occupée du cluster, celle 'électroniquement' active, est triplement dégénéré<sup>10</sup>. Il faut donc considérer au moins un modèle de Hubbard multibande. Ceci est la première étape de la prise en compte de la nature composite du cluster par rapport à un site atomique de hubbard simple de symétrie s et la prise en compte de la nature composite du site de Hubbard.

Or, dans la Théorie du Champ Moyen Dynamique, du moins dans sa première formulation, ne considère qu'un site ponctuel, ce qui entraîne alors l'approximation de l'indépendance en k de la self-énergie. Faut il alors lever cette contrainte, ce qui nous amènerai à considérer la 'cluster DMFT' comme sont maintenant étudiés les cuprates supraconducteurs [20], afin de déterminer une structure de bande ou une fonction spectrale qui soit testable par des mesures STM ou de photoémission. Un point de départ raisonnable pour cette étude serait des calculs de structure de bande par la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité [21]. Ceci permet d'obtenir un point de départ où les effets de corrélation sont mal pris en compte. Ils sont ensuite introduit dans

---

10. Dégénérescence levée par un étirement ou une compression du cluster, ce qui correspond à la transition vers la phase rhomboédrique (Cf Thèse Vaju, cf aussi les conséquences éventuelles en résistivité ou sur le magnétisme, voir avec Etienne)

la boucle d'autocohérence de la Théorie du Champ Moyen Dynamique pour que les corrélations soient prise en compte, ce qui aboutit à une nouvelle description de la structure électronique. Dans l'idéal, cette nouvelle structure de bande devraient être reinjecté à nouveau dans la boucle d'autocohérence. Néanmoins, le coût de calcul est tel que cette procédure est souvent stoppée à sa première itération (One shot DMFT) ce qui permet néanmoins d'extraire l'essentiel de la physique [22] Ceci nécessiterai de tenir compte de l'influence de la surface, que nous avons soulevé au cours du manuscrit, dans les systèmes fortement corrélés. En avoir une image réaliste, par exemple en tenant compte de modes de relaxation<sup>11</sup> serait une première voie pour une comparaison pertinente entre les quantités calculés de cette façon, comme les fonctions spectrales, et les résultats issus de spectroscopies. De la même façon, une structure relaxée en surface par des méthodes de type Fonctionnelle de la Densité serait un point de départ.

La seconde étape consisterai à modéliser l'état après le pulse à deux niveaux. Un premier niveau restera assez phénoménologique et serait basé sur une analogie électrocinétique. Le cristal serait décomposé en un maillage de domaines dont on pourrait faire basculer l'état de résistivité, puis la résistance globale de ce maillage serait alors déterminé. Ceci est assez analogue dans son principe à la théorie de la percolation, et des travaux ont été effectués dans cette direction par exemple dans le cas des manganites [?]. Ce type de modélisation, si il pourrait permettre de reproduire la phénomélogie des expériences de transport, et en particulier l'aspect graduel de la transition, pourrait aussi être étendu pour décrire la transition volatile, comme nous allons le discuter.

L'autre partie consiste à décrire le métal corrélé. La encore, l'approche la plus intuitive consiste à rester guidé par l'analogie entre les effets de la pression et du champ électrique. La structure cristalline déterminée expérimentalement sous pression [25] pourrait alors constituer un point de départ raisonnable. On peut déjà remarquer que les premières déterminations de structure sous pression tendent à montrer que le cluster reste relativement rigide, c'est à dire que les distances *intra*-cluster sont peu modifiés face aux distances *inter*-cluster. On pourrait donc dans un premier temps exclure une déformation comme un étirement ou une compression, du type de celle qui conduit à la structure rhomboédrique.

Enfin, la tâche la plus difficile semble la description de la transition *volatile*, de ce qui survient durant le pulse. Elle pose deux difficiles questions conceptuelles : l'obligation de réconcilier deux échelles de variations spatiales

---

11. Telle qu'une éventuelle dimérisation ou rotation des clusters, comme rencontré par exemple dans les manganites [23]

très différentes : tandis que l'interaction de Hubbard est une interaction à courte portée, dans le cas idéal une interaction locale, le champ électrique, faiblement écranté dans des matériaux isolants ou des métaux corrélés, par rapport à de bon métaux, ou bien encore les forces élastiques, décroissent à longue portée. Ainsi, la taille caractéristique des zones métalliques est de l'ordre de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres, soit plusieurs centaines à plusieurs milliers de fois l'ordre de grandeur de la dimension d'un cluster, que l'on peut considérer comme la portée effective des interactions de Hubbard. Se pose aussi la question de l'origine, de la 'force motrice', de la transition. Le champ électrique se couple t'il d'abord aux ions du réseau, puis les électrons s'adaptant au mouvement des ions, ou bien le champ électrique se couple à la densité électronique, les ions du réseau s'adaptant ensuite à la modification de la densité électronique. Même dans le cas des isolants de Mott, ce couplage avec les degrés de liberté du réseau, qui se traduit expérimentalement par un fort changement de volume à la transition, comme mesuré sur  $V_2O_3$ , a nécessité le développement de la Théorie du Champ Moyen Dynamique pour être appréhendé [26] [23] [27]. Il semblerait alors que la transition électronique précède à la transition structurale : dans la phase métallique, les électrons, délocalisés entre les noyaux, écrantent plus efficacement la répulsion coulombienne nucléaire, aboutissant à une compression de la maille. Ceci amène à remettre en cause la description académique du réseau de Hubbard rigide sur laquelle sont fondées les modélisations que nous avons présentées en détail dans le premier chapitre, dans laquelle la transition était franchie en changeant 'sur le papier' le rapport  $t/U$ .

Devant la complexité de la physique de Hubbard, et devant la différence des échelles de taille à traiter, nous pouvons proposer deux pistes : l'une aurait comme point de départ une vision macroscopique de l'isolant de Mott, et la physique de Hubbard s'en trouverait simplifiée, l'autre serait un point de départ 'microscopique', dans un autre cas limite : le cas unidimensionnel<sup>12</sup>.

### 7.3.1 Une piste macroscopique

Pour résoudre le problème des deux échelles de taille à considérer, variation du champ électrique et des contraintes élastiques et interactions de Hubbard locales, Le problème de ce traitement vient de la différence dans

---

12. Il faut enfin remarquer qu'un autre moyen de décrire cette transition serait de prendre comme point de départ l'hamiltonien de Hubbard-Holstein, qui comprend un terme supplémentaire de couplage électron-phonon du type  $H_{E-P_h} = g \sum_{i,\sigma} n_{i\sigma} (b_i^\dagger + b_i)$  ou  $b_i^\dagger$  et  $b_i$  sont respectivement les opérateurs de création et d'annihilation des phonons, et  $g$  la constante de couplage électron-phonon, et de rechercher une divergence des modes de phonons, signe d'une instabilité structurale, qui pourrait alors correspondre aux inhomogénéités observées.

les échelles de distances sur lesquelles varient l'interaction de Hubbard, nous pouvons étendre l'analogie électrocinétique et nous inspirer de la philosophie du groupe de renormalisation, en éliminant les détails de la physique de Hubbard à courte distance, et à ne considérer que la physique à grande distance, pour laquelle le réseau atomique discret devient continu. Ainsi, la physique à courte distance est simplement considérée comme un réseau de Hubbard rigide que l'on peut modéliser par les modèles décrits au cours de ce manuscrit. Ainsi, si la contrainte, ou la compression, dépasse une valeur seuil, cette zone est considérée comme localement métallique, sinon, elle est considérée comme isolante. La première étape consiste donc à discrétiser le réseau en un ensemble de sites, chacun affectés d'un état 'métallique' ou 'isolant'. On peut considérer que le couplage entre ces sites est un couplage tunnel, variant exponentiellement avec la distance, et le lien entre les sites peut être rendu métallique ou isolant si la valeur de la chute de potentiel à ses bornes dépasse une valeur seuil. Enfin, si on fait l'hypothèse que lorsque un lien ou un site se 'métallise', celui ci subit une compression. Ecrire alors la conservation du volume<sup>13</sup> entraînera nécessairement l'élargissement d'autres liens... Ceci n'est qu'un prolongement de la modélisation phénoménologique basée sur l'analogie électrocinétique, mais surtout la première conceptualisation des mesures STM, qui suggèrent l'alternance de zones comprimées métalliques et étirées isolantes. [24]

Si maintenant nous voulons progresser vers la physique microscopique, nous pouvons alors proposer un exemple d'hamiltonien microscopique qui capturera le couplage entre le champ électrique et le réseau. On peut par exemple faire l'hypothèse que le champ électrique se couple avec la densité de charge électrique<sup>14</sup>, ce qui permet de proposer un hamiltonien de Hubbard étendu s'écrivant comme :

$$H_{EF} = \sum_{i,j,\sigma} t_{ij}(c_{i,\sigma}c_{j,\sigma}^\dagger + h.c.) + U \sum_i n_{i,\sigma}n_{i,-\sigma} + \sum_{i,\sigma} n_{i,\sigma}V_i \quad (7.2)$$

Où le potentiel  $V$  est le potentiel total au site  $i$ . Cet hamiltonien serait à traiter de manière autocohérente. Dans un premier cycle, on considère un réseau rigide et on 'branche' le champ électrique. Ceci induit une adaptation des charges électroniques puis des noyaux à ce nouveau potentiel. Ce premier pas pourrait être conduit en utilisant par exemple des calculs issus de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité. Dans un second temps. On gèle la répartition des charges et des positions atomiques et ceux ci sont entrées dans un traitement type Théorie du Champ Moyen Dynamique. Etant

---

13. ou de l'aire dans le cas 2D

14. Je tiens à remercier Marcello Civelli du groupe de Physique Théorique de l'Institut Laue Langevin à Grenoble pour cette suggestion

donné que l'adaptation au potentiel électrique modifiera probablement les distances interatomiques et donc les facteurs de saut, le premier pas est donc nécessaire. Puis une autre boucle comprenant le calcul du nouveau potentiel, contraint par l'équation de Laplace et la modification des nouvelles positions atomiques, peut être effectuée, jusqu'à convergence... Cette idée apparaît séduisante du fait de cet aspect autocohérent, et qu'elle permet justement d'inclure le couplage entre les degrés de liberté électroniques et ceux du réseau, et dépasse donc la vision de l'hamiltonien de Hubbard rigide. Il reste à savoir si elle est acceptable au niveau du coût de calcul.

### 7.3.2 Isolant de Mott et champ électrique : la piste unidimensionnelle

Même si les  $AM_4X_8$  sont des matériaux cubiques, donc tridimensionnels, réfléchir à cette transition avec un point de vue unidimensionnel, n'est pas sans intérêt. Considérer un cas unidimensionnel simplifie le problème, étant donné que contrairement aux autres dimension d'espace, l'hamiltonien de Hubbard y est exactement soluble, et il existe des techniques analytiques spécifiques. Ceci pose aussi problème dans le sens où les résultats obtenus dans ce cas sont souvent spécifiques à cette dimension d'espace. Néanmoins, les cas unidimensionnels ne sont pas que des spéculations théoriques, étant donné qu'il en existe, comme nous venons de l'illustrer avec les matériaux organiques, des réalisations expérimentales. De plus, le champ électrique introduit bien une symétrie 1D dans le matériau. Enfin, il existe déjà quelques travaux théoriques sur la brisure d'un isolant de Mott sous un champ électrique [34], dont la discussion va nous servir de base.

Afin de comprendre comment le champ électrique peut être inclus dans un hamiltonien de Hubbard unidimensionnel, procédons à quelques rappels des outils spécifiques aux systèmes unidimensionnels, en indiquant où le champ électrique pourrait être inclus, et renvoyant le lecteur à des monographies plus complètes pour une discussion approfondie<sup>15</sup>

La spécificité du cas unidimensionnel tient au fait que l'on ne peut plus définir les excitations de charge comme des quasiparticules voisines des électrons physiques. Au contraire, du fait du confinement dans les deux autres dimensions, les excitations sont collectivisées et bouger un électron perturbent tous ceux de la chaîne. Ainsi, les excitations élémentaires pertinentes ne sont

---

15. Pour un exposé complet et accessible de la bosonisation, on pourra consulter l'ouvrage de thierry Giamarchi 'Quantum Physics in One Dimension' [28], ainsi que le cours de Philippe Nozières 'Liquides de Fermi à une dimension, Methodes de perturbation et Ansatz de BETHE' donné au Collège de France en 1991-1992 [29] et le cours de H. J. Schultz 'Fermi Liquids and Non Fermi Liquids' donné aux Houches [30]. L'ouvrage de Michel Gaudin 'La Fonction d'Onde de Bethe' reste lui une monographie de référence sur le sujet [31].

plus les électrons, mais bien les fluctuations de densité le long de la chaîne. Etant donné que la densité électronique s'exprime comme un produit d'opérateurs de fermion, ce changement de base correspond à considérer maintenant des opérateurs bosoniques d'où le nom de bosonisation. Ce changement de base permet aussi de reexprimer les champs de fermions en fonction des opérateurs bosoniques. Enfin, seul le cas unidimensionnel permet de définir sans ambiguïté une 'gauche' et une 'droite', ce qui correspond à la symétrie d'un champ électrique appliqué selon une direction. Ce sont ces deux considérations qui permettent de construire toute la théorie des systèmes unidimensionnels.

Ceci nous permet alors de comprendre comment le champ électrique peut être appliqué sur ce système. Si nous arrivons à écrire un terme de couplage entre le champ et la densité de charge, analogue au terme supplémentaire par rapport à l'hamiltonien de Hubbard, et dépendant de l'espace (comme une variation linéaire du potentiel électrique en fonction de la distance) nous pouvons tenter de l'intégrer directement dans la bosonisation, après une transformée de Fourier spatiale. Ainsi, le couplage avec le champ électrique n'apparaît que dans le terme cinétique, et ne perturbe pas a priori le terme d'interaction. L'autre point de départ peut être d'introduire cette dissymétrie des intégrales de saut, du fait du champ électrique, correspondant à un hamiltonien du type :

$$H_{EF} = \sum_{i,\sigma} t_R c_{i,\sigma} c_{i+1,\sigma}^\dagger + t_L c_{i+1,\sigma} c_{i,\sigma}^\dagger + \sum_i U n_{i,\sigma} n_{i,-\sigma} \quad (7.3)$$

Est de l'intégrer directement dans les expressions des champs de fermions, en ceux se déplaçant vers la gauche et ceux se déplaçant vers la droite, puis déterminer comment ceci va perturber la distribution de charge. Enfin, une interaction locale de type Hubbard peut être incluse dans la bosonisation. Enfin, la motivation pour traiter un système unidimensionnel est que le couplage avec le réseau  $y$  est explicite. Néanmoins, du fait de la topologie de la surface de Fermi, réduite à deux points, il existe une sensibilité particulière aux distortions du réseau.

Cette assymétrie est plus précisément introduite comme un terme de phase ajouté aux facteurs de saut, et l'hamiltonien de Hubbard modifié s'écrit alors [34]

$$H_{EF} = t \sum_{i,\sigma} e^{ieE} c_{i,\sigma} c_{i+1,\sigma}^\dagger + e^{-ieE} c_{i+1,\sigma} c_{i,\sigma}^\dagger + \sum_i U n_{i,\sigma} n_{i,-\sigma} \quad (7.4)$$

l'avantage de cette méthode est de pouvoir être incluse dans l'autre grande méthode microscopique 'phare' pour les systèmes unidimensionnels :



l'*ansatz* de Bethe [32]. Elle a été proposé initialement pour la solution de la chaîne de Heisenberg de spin 1/2 avec interactions entre plus proches voisins. Sans entrer dans les détails de cette méthode, très technique, l'on peut néanmoins donner les idées intuitives simples sur laquelle elle repose, dans le cas de la chaîne de Heisenberg ferromagnétique. En partant de l'état totalement polarisé, si nous retournons un seul spin de la chaîne, les termes non diagonaux du type  $S_i^+ S_{i+1}^-$  entraînent l'existence d'une onde de spin. Dans le cas où nous retournons maintenant deux spins, nous pouvons supposer que asymptotiquement, les deux excitations se comportent comme des ondes planes. nous pouvons donc écrire la fonction d'onde comme :

$$\Psi(x_1, X_2) = Ae^{i(k_1x_1+k_2x_2)} + Be^{i(k_2x_1+k_1x_2)} \quad (7.5)$$

L'*'educated guess'* de Bethe consiste à postuler que cette solution est aussi valable pour  $x_1=x_2$ , ce qui entraîne alors la relation entre phase et amplitude :

$$\frac{A}{B} = -\frac{e^{i\frac{k_1-k_2}{2}} - \cos(\frac{k_1+k_2}{2})}{e^{i\frac{k_2-k_1}{2}} - \cos(\frac{k_1+k_2}{2})} \quad (7.6)$$

La fonction d'onde complète s'obtient donc en sommant sur tous les configurations de spin, ainsi que sur toutes les permutations possibles pour assurer l'antisymétrie fermionique<sup>16</sup>[28] [31]. Cette solution a ensuite été entendue à un ensemble de particules avec une interaction de contact, puis à la solution de l'hamiltonien de Hubbard unidimensionnel, aboutissant aux équations de Lieb-Wu. Par delà ces difficiles développements, l'équation 7.6 permet de voir que ce type de traitement fournit une relation entre phase et amplitude, et donc que l'introduction du champ électrique comme terme de phase est alors naturelle. Le problème est alors ramené dans la résolution de ces équations, et l'extraction des quantités physiques. Des travaux récents, utilisant cette technique, montrent effectivement qu'une transition métal-isolant survient pour une valeur de champ électrique seuil, et donnent une relation entre ce champ seuil et la répulsion sur site, comme présenté sur la figure 7.4

Néanmoins, nous pouvons donner une image intuitive de cette brisure de l'isolant de Mott sous l'effet d'un champ électrique. Si le champ électrique devient suffisamment fort, c'est à dire suffisant pour que 'son travail' dépasse la valeur de la répulsion sur site  $U$ , on arrache alors un électron d'un des sites de Hubbard, et, étant donné que nous sommes dans un système demi-rempli, nous créons une paire site doublement occupé/trou. Un électron ainsi arraché de ce site va en se propageant, entraîner le mouvement des autres électrons de la chaîne, et donc la faire basculer dans l'état métallique. Il y a donc un

---

16. de manière analogue à la fonction d'Onde de Gutzwiller présenté dans le chapitre 1

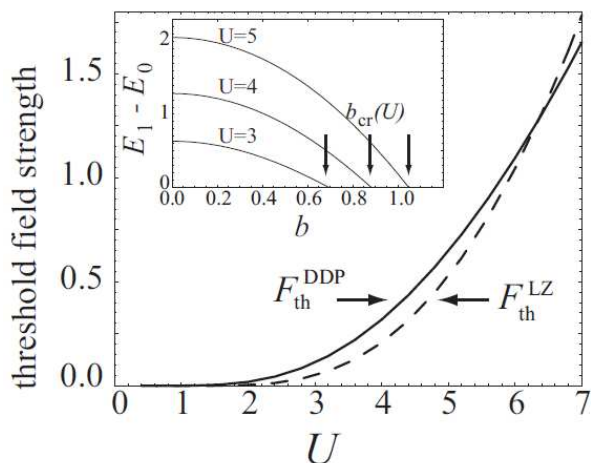


FIGURE 7.4 – Prédiction d'un champ électrique critique pour la brisure d'un isolant de Mott en fonction de la répulsion coulombienne sur site, obtenue en utilisant l'*ansatz* de Bethe. D'après Aoki *et al.*

effect *coopératif* et non linéaire, du fait des fortes corrélations électroniques, et renforcé dans le cas unidimensionnel. Néanmoins, ces travaux se basent encore sur une représentation du réseau rigide.

Ces quelques pistes pour comprendre la brisure d'un isolant de Mott sous l'effet d'un champ électrique montrent que cette question reste ouverte et dépasse largement le cadre de l'étude des matériaux, en particulier ce qui concerne l'établissement du champ électrique, c'est à dire un phénomène intrinsèquement hors équilibre, ce qui exige alors des techniques théoriques poussées. D'autres systèmes test seraient alors à explorer, comme les gaz d'atomes froids, qui offrent des paramètres de contrôle qui dépassent ceux accessibles de la matière condensée [35].



# Bibliographie

Quite à induire quelques redondances avec les références du manuscrit principal, nous avons choisi de présenter les références de façon séparée, afin de faciliter la lecture indépendante de cette partie.

- [1] Pour un exposé du principe de la technique et son application aux inhomogénéités dans les manganites, voir : Murait P., Pohl D. W. *Appl. Phys. Lett.* **46** 514 (1986), Kirtley J. R., Washburn S., Brady M. J., *Phys. Rev. Lett.* **60** 1546 (1988), Verlsuijs J. J., Ott F., Coey J. M. D. *Appl. Phys. Lett.* **75** 1152 (1999)
- [2] Camjayi A., Chitra R., Rozenberg M. J. *Phys. Rev. B* **73**, 041103(R) (2006)
- [3] Vaju C. *Thèse de l'Université de Nantes, soutenue le 21 octobre 2008*
- [4] Cen C., Thiel T., Hammerl G., Schneider C. W., Andersen K. E., Helleberg C. S., Mannhart J., Levy J., *Nature Materials* **7**, 298 (2008).
- [5] Autier-Laurent S., Mercey B., Chippaux D. *et al.*, *Phys. Rev. B* **74** 195109 (2006)
- [6] Imada M., Fujimori A., Tokura Y. *Rev. Mod. Phys.* **70** 1039 (1998)
- [7] Stefanovich G., Pergament A., Stefanovich D.J. *Phys. : Condens Matter* **12** 8837 (2000)
- [8] Qazilbash M. M., Brehm M., Chae B. G. *et al. Science* **318** 1750 (2007), Frenzel A., Qazilbash M. M., Brehm M. *et al. Phys. Rev. B* **80** 115115 (2009)
- [9] Preisinger M. Moosburger-Will J., Klemm M. *et al. Phys. Rev. B* **69** 075423 (2004)
- [10] Perfetti L., Georges A., Florens S. *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **90** 166401 (2003)
- [11] Ahn C. H., Triscone J. M., Mannhart J., *Nature* **424** 1015 (2003), Ahn C., H., Bhattacharya A., Di Ventura M., *Rev. Mod. Phys.* **18** 1185 (2006)
- [12] Paruch P., Tybell T. Triscone J-M. *Appl. Phys. Lett.* **79** 530 (2001)
- [13] Garcia V. Fusil S. Bouzehouane K. *et al.*, *Nature* **460** 81 (2009)
- [14] Voir par exemple : Blackwood G. H., Ealey M. A. *Smart Mater. Struct.* **2** 124 (1993)

- [15] Remeika J. P. *Journ. Appl. Phys.* **31** 263S (1960). Rado G. T. *Phys. Rev. Lett.* **13** 335 (1964). Pasternak M. P. *et al.* Rapport d'expérience de l'ESRF
- [16] Jérôme D., Schultz H. J., Organic conductors and superconductors. *Adv. Phys.* **51** 293 (2002).
- [17] Auban-Senzier P., Jérôme D. *Synt. Met.* **133-134** 1 (2003).
- [18] Bourbonnais C. Jérôme D. (1999) dans *Advances in Synthetic Metals : Twenty Years of Progress in Science and Technology* (Ed. P. Bernier, S. Lefrant, G. Bidan) New York p206. Elsevier. Disponible comme cond-mat 9903101.
- [19] Iimori T., Naito T., Ohta N. *J. Am. Chem. Soc.* **129** 3486 (2007).
- [20] Pour l'article original : Kotliar G. Savrasov S. Y. Palsson G. Biroli G. *Phys. Rev. Lett.* **87**, 186401 (2001). pour une application de la méthode, voir par exemple : Civelli M. *Phys. Rev. B* **79** 195113 (2009).
- [21] Pocha R., Johrendt D., Pöttgen R. *Chem. Mat.* **12** 2882 (2000), Pocha R., Johrendt D., Ni B. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **127** 8732 (2005) . Vincent Guiot, Thèse en cours, Université de Nantes.
- [22] Aichhorn M., Purovskii L., Vildosola V. *et al. Phys. Rev. B* **80** 085101 (2009). Communication au GDR MICO, Aspet, Octobre 2009.
- [23] Pruneda J. M., Ferrari V., Rurali R. *et al. Phys. Rev. Lett.* **99** 226101 (2007).
- [24] Burgy J., Dagotto E., Mayr M. *Phys. Rev. B* **67** 014410 (2003).
- [25] Abd-Elmeguid, Ni B. F., Khomskii D., Pocha R. Johrendt D. Wang X., Syassen, *Phys. Rev. Lett.* **93** 126403 (2004).
- [26] Georges A., Kotliar G., Krauth W., Rozenberg M. *Rev. Mod. Phys.* **68** 94 (1996).
- [27] Majumdar P., Krishnamurthy H. *Phys. Rev. Lett.* **73** 1525 (1994). Majumdar P., Krishnamurthy H. *Phys. Rev. B* **52** R5479 (1995). Pour une première approche utilisant l'approximation du potentiel cohérent, décrite dans le premier chapitre du manuscrit, voir : Cyrot M. Lacour-Gayet P. *Sol. Stat. Comm.* **11** 1767 (1972).
- [28] Giamarchi T. *Quantum Physics in One Dimension*, Oxford University Press, 2003
- [29] Nozieres P., Liquides de Fermi à une dimension, Methodes de perturbation et Ansatz de BETHE' donné au Collège de France en 1991-1992
- [30] Schultz H. J. Fermi liquids and non Fermi Liquids *cond-mat*
- [31] Gaudin M. *La Fonction d'Onde de Bethe*, Série Scientifique, CEA-Masson, 1983

- [32] Bethe H. *Zeit. Phys.* **71** 205 (1931).
- [33] Lieb E., Wu F., *Phys. Rev. Lett.* **20** 1445 (1968).
- [34] Fukui T., Kawakami N., *Phys. Rev. B* **58** 16051 (1998). Oka T., Aoki H. cond-mat 0932707
- [35] Lowenstein M., Sanpera A., Ahufinger V. *et al.* Ultracold atomic gases in optical lattices : mimicking condensed matter physics and beyond. *Adv. Phys.* **56** 243 (2007)