



**HAL**  
open science

# ETUDE DE COMPOSES QUASI-UNIDIMENSIONNELS A ONDE DE DENSITE DE CHARGE PAR MICROSCOPIE A EFFET TUNNEL

Christophe Brun

► **To cite this version:**

Christophe Brun. ETUDE DE COMPOSES QUASI-UNIDIMENSIONNELS A ONDE DE DENSITE DE CHARGE PAR MICROSCOPIE A EFFET TUNNEL. Matière Condensée [cond-mat]. Université Paris Sud - Paris XI, 2006. Français. NNT : . tel-00126135

**HAL Id: tel-00126135**

**<https://theses.hal.science/tel-00126135>**

Submitted on 23 Jan 2007

**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

pour obtenir le grade de

**Docteur de l' Université PARIS-SUD 11**

École Doctorale de Physique de la région parisienne ED 107

*Discipline: Physique*

présentée et soutenue publiquement le 20 Décembre 2006 par :

**Christophe BRUN**

---

## **Étude de Composés Quasi-unidimensionnels à Onde de Densité de Charge par Microscopie à Effet Tunnel**

---

Composition du jury:

<b>Enric CANADELL</b>	<b>(Examineur)</b>
<b>Jean DUMAS</b>	<b>(Examineur)</b>
<b>Sébastien GAUTHIER</b>	<b>(Rapporteur)</b>
<b>Emilio LORENZO</b>	<b>(Examineur)</b>
<b>Daniel MALTERRE</b>	<b>(Rapporteur)</b>
<b>Jean-Paul POUGET</b>	<b>(Président)</b>
<b>Sylvain RAVY</b>	<b>(Invité)</b>
<b>Zhao-Zhong WANG</b>	<b>(Directeur de thèse)</b>

Thèse préparée au Laboratoire de Photonique et de Nanostructures – CNRS  
(UPR 20) à Marcoussis



*à Anna,*

*pour son amour, son soutien, son énergie et son humour sans faille durant  
les périodes difficiles.*

*à Sacha et Petit Pierre,*

*pour les explosions de joie et les sourires tout chauds en revenant à la  
maison.*

*à Éléna et Ilia,*

*pour leur aide, leur présence, leur bonté et leur amour inestimable au cours  
de ces trois années.*

*à mes Parents,*

*pour leur aide, leur amour et leur soutien dans cette aventure.*



## Remerciements

J'adresse tout d'abord mes sincères remerciements à:

- Jean-Paul POUGET, pour avoir accepté de présider mon jury de thèse. Je le remercie également pour l'intérêt soutenu qu'il a porté à ce travail, comme en ont témoigné ses nombreuses remarques et questions extrêmement pertinentes.
- Sébastien GAUTHIER et Daniel MALTERRE, pour avoir accepté d'être rapporteurs de ma thèse. Je tiens à les remercier chaleureusement pour leur lecture attentive, vigilante, et objective de ce long manuscrit. Enfin, je leur suis reconnaissant de l'intérêt scientifique qu'ils ont porté à ce travail, les systèmes à onde de densité de charge n'étant pas directement au cours de dernières années leur objet principal d'étude.
- Jean DUMAS, pour avoir accepté d'être membre du jury de thèse. Je le remercie tout particulièrement pour les nombreuses discussions, le soutien important et l'intérêt constant qu'il a apportés à ce travail. Je le remercie pour la gentillesse, la disponibilité et la grande clarté avec lesquelles il a répondu à mes nombreuses questions. Je le remercie enfin pour ses nombreuses suggestions et remarques concernant ce manuscrit, et pour la bibliographie importante qu'il a pu m'indiquer, grâce à sa profonde connaissance des systèmes à onde de densité de charge.
- Enric Canadell, pour avoir accepté d'être membre du jury de thèse. Je le remercie également pour son intérêt dans ce travail expérimental, qui a donné lieu à une fructueuse collaboration entre son groupe de calcul de structures de bandes de l'ICMAB-Barcelone et notre groupe de STM du LPN-Marcoussis. Je le remercie également pour sa promptitude, sa disponibilité et son écoute scientifique attentive des résultats expérimentaux.
- Emilio LORENZO, pour avoir accepté d'être membre du jury de thèse. Je le remercie également de s'être intéressé de manière enthousiaste et spontanée aux résultats concernant la mise en évidence de l'interaction entre les deux ondes dans  $\text{NbSe}_3$  par STM. Je le remercie chaleureusement pour ses suggestions et remarques concernant cette partie de travail.
- Zhao-Zhong WANG, pour avoir dirigé ce travail de thèse et pour m'avoir enseigné les bases de cette technique exigeante qu'est la microscopie à effet tunnel en environnement ultra-vide et à basse température. J'ai bénéficié d'une grande autonomie dans la conduite de ce travail, et entrepris plusieurs collaborations et contacts scientifiques. Je le remercie enfin pour la confiance qu'il m'a témoignée, en me permettant de présenter les résultats obtenus dans plusieurs conférences internationales.

Je remercie ensuite les chimistes Jacques MARCUS du LEPES, et Helmut BERGER de l'EPFL pour la synthèse de monocristaux de bronze bleu et de  $\text{NbSe}_3$  de grande qualité.

Cette thèse ne serait assurément pas la même sans l'intervention des personnes suivantes, que je tiens à remercier chaleureusement:

- Claire SCHLENKER, pour s'être intéressée de près à ce travail. Je la remercie pour ses éclairages personnels, ses suggestions et les discussions intéressantes que nous avons eues, qui ont pu déboucher sur une collaboration réussie concernant la partie de travail sur le bronze bleu.
- Pierre MONCEAU, pour être resté très ouvert et attentif aux résultats obtenus, en étant toujours prêt à la discussion scientifique. Je tiens à le remercier également pour la bibliographie pertinente qu'il m'a indiquée, en lien avec le travail sur  $\text{NbSe}_3$ , et pour avoir répondu à mes nombreuses questions.
- Sylvain RAVY et David LE BOLLOC'H, pour leur vif intérêt dans ce travail, et les nombreuses discussions très intéressantes que nous avons eues.
- Serguei BRAZOVSKII et Natacha KIROVA, pour leurs éclairages et explications sur des points de théorie des systèmes à onde de densité de charge, et pour leur intérêt certain dans ce travail expérimental.

- Jean-Yves VEUILLEN et Pierre MALLET, pour les nombreuses discussions enthousiastes et intéressantes que nous avons eues par rapport à ce travail, et par ailleurs, sur la technique de mesure par STM/STS. Je leur suis également très sincèrement reconnaissant pour leurs encouragements et leur intérêt constant dans ce travail.
- Michel HERITIER, Claude PASQUIER et Sylvain RAVY, pour m'avoir donné envie de faire une thèse en physique de la matière condensée, par la grande qualité et clarté de leur enseignement de DEA.

D'autre part, je tiens à remercier Jean-Christophe GIRARD, de notre groupe de STM au LPN, en particulier pour son aide expérimentale sur le STM. Je le remercie également pour les nombreuses discussions que nous avons eues pour essayer de percer et de déjouer les difficultés de la spectroscopie par STM. Je remercie également Christophe DAVID pour toute son aide technique sur le bâti d'ultra-vide, sa grande disponibilité, sa gentillesse, ainsi que pour les nombreuses discussions variées que nous avons eues, lui assis derrière son AFM et moi assis derrière le PC de commande du STM. Je remercie également Simon PERRAUD, qui était en stage de DEA lorsque je débutais ma thèse, puis a poursuivi sa thèse au Japon chez NTT. Je le remercie pour sa grande vivacité d'esprit, et son esprit de curiosité particulièrement développé! Je le remercie très sincèrement, à travers des difficultés communes que nous avons rencontrées, de m'avoir redonné confiance et de m'avoir réconforté lorsque j'en ai eu besoin.

Je remercie les collègues et copains du groupe PHYNANO du LPN. Je regretterai nos réunions scientifiques, mises en place tardivement, mais où chacun pouvait intervenir librement et l'on ressortait toujours en ayant appris et compris de nouvelles choses!

Je remercie enfin toutes les autres personnes du LPN qui ont rendu ces années vivantes et animées, sur le plan privé ou scientifique, avec notamment Joseph, Yanko, Romain, Spyros, Stéphane, Benoît, Émile, mes camarades de buro Nadia et son pipo lapin, Tiffany et Yves, nos voisins Sylvain, Robert, Isabelle, Ariel et ses imitations de la musique de l'imprimante...

Bravo aux nombreux bébés nés pendant ces trois années au LPN!

Je remercie également Dorothée, Alexandra et Mélissa, du secrétariat du LPN, pour leur aide efficace dans l'obtention des multiples autorisations de rester sur le site en dehors des heures d'ouverture normale, pour les approvisionnement en bon café Lavazza, et pour les diverses missions en France ou à l'étranger. Merci aussi à Patrick pour tous les articles que je lui ai demandés de me commander, qu'il a toujours reçus avec une rapidité impressionnante.

Je remercie mon grand-père Henri qui a eu la gentillesse de relire une partie importante de ce manuscrit pour en corriger les fautes de grammaire et d'orthographe, sans savoir du tout ce qu'est une onde de densité de charge!

Enfin, je remercie ma femme Anna du fond du coeur, pour tout son soutien et pour tout son amour durant ces années difficiles, pendant toutes ces soirées, nuits, week-ends, ou jours fériés passés seul avec le STM dans la salle de manip. Je la remercie également pour son humour, son réconfort et pour ses conseils toujours pleins de sagesse et de clairvoyance, prodigués pendant certaines difficultés relationnelles récurrentes que j'ai eu à supporter et à surmonter pour pouvoir aller au bout de ce travail de thèse. Merci également à ma fille Sacha, née juste avant le début de la thèse, qui par son dynamisme incroyable et sa bonne humeur quotidienne m'a permis de changer d'atmosphère et de refaire le plein d'énergie dès que j'étais à la maison. Merci aussi à mon fils « Petit Pierre », né en juillet 2006, juste avant de commencer la rédaction de ce manuscrit, pour sa douceur et ses sourires

si bons et si charmeurs de vrai chérubin. Je remercie également du fond du coeur Éléna et Ilia pour leur aide et soutien sans faille pendant ces épreuves et ces années difficiles. Je les remercie pour leur gentillesse, pour leur disponibilité et présence avec nos enfants. Je remercie également très sincèrement mes parents pour leur soutien et leur présence avec les enfants. Une nouvelle époque va maintenant enfin pouvoir commencer!



*Aide-toi, le Ciel t'aidera*

*La plus grande récompense qu'un homme obtienne pour son labeur n'est pas ce qu'il en a retiré mais en quoi cela l'a transformé.*

# **1 TABLE DES MATIERES**

<b>1 Préambule.....</b>	<b>13</b>
<b>2 Généralités sur les Ondes de Densité de Charge.....</b>	<b>17</b>
<b>2.1 Introduction.....</b>	<b>17</b>
<b>2.2 Bref historique.....</b>	<b>17</b>
<b>2.3 Instabilité de Peierls.....</b>	<b>18</b>
<b>2.4 État Onde de Densité de Charge.....</b>	<b>20</b>
<b>2.5 Fluctuations unidimensionnelles.....</b>	<b>24</b>
<b>2.6 Dynamique du mode collectif: résultats de base.....</b>	<b>25</b>
2.6.1 Supraconductivité de Fröhlich.....	25
2.6.2 Excitations élémentaires et modes collectifs de l'ODC.....	25
2.6.3 Dépiégeage: principaux résultats expérimentaux.....	27
<b>2.7 Mécanismes de piégeage de l'ODC.....</b>	<b>30</b>
<b>2.8 Familles de composés quasi-1D à ODC.....</b>	<b>32</b>
<b>2.9 Développements récents dans les systèmes de basse dimension à ODC....</b>	<b>33</b>
<b>2.10 Ondes de densité de Charge et STM.....</b>	<b>35</b>
<b>2.11 Conclusion.....</b>	<b>37</b>
<b>3 Microscope à effet tunnel: principes et dispositif expérimental .....</b>	<b>39</b>
<b>3.1 Introduction.....</b>	<b>39</b>
<b>3.2 Principe du microscope à effet tunnel.....</b>	<b>39</b>
3.2.1 Modes d'imagerie.....	42
3.2.2 Modes d'imagerie spectroscopique.....	43
<b>3.3 Aspects théoriques du STM et de la STS.....</b>	<b>44</b>
3.3.1 Approches perturbatives.....	44
3.3.2 Approches non perturbatives.....	48
3.3.3 Forces en présence entre pointe et échantillon.....	49
3.3.4 Caractéristiques générales de modèles développés pour les jonctions planaires.....	49
3.3.5 Effet tunnel vers un métal isotrope/anisotrope.....	52
<b>3.4 Dispositif expérimental.....</b>	<b>54</b>
<b>4 Microscopie à effet tunnel du bronze bleu au rubidium (Rb<sub>0.3</sub>MoO<sub>3</sub>) à basse température .....</b>	<b>59</b>
<b>4.1 Introduction.....</b>	<b>59</b>
<b>4.2 Principales propriétés du bronze bleu.....</b>	<b>59</b>
4.2.1 Classe de composés et synthèse des bronzes de molybdène.....	60
4.2.2 Principales propriétés cristallographiques du bronze bleu.....	60

4.2.3 Transition de Peierls.....	61
4.2.4 Principales propriétés physiques dans l'état piégé.....	62
<b>4.3 État de l'art des techniques sensibles à la surface sur le bronze bleu.....</b>	<b>68</b>
4.3.1 Diffraction de rayons X en incidence rasante – Photoémission – Tunneling .....	68
4.3.2 Microscopie électronique à effet tunnel (STM).....	72
<b>4.4 Existence de l'ODC sur la surface (-201) du bronze bleu clivée in situ et inhomogénéités du vecteur d'onde de l'ODC.....</b>	<b>76</b>
4.4.1 Préparation des échantillons et des pointes.....	76
4.4.2 Remarques concernant les mesures STM à 300K par rapport aux mesures à basse température.....	81
4.4.3 Mesures STM à 300K: absence de l'ODC.....	82
4.4.4 Mesures STM à basse température: présence de l'ODC et inhomogénéités de qb.....	84
4.4.5 Interprétation des images STM obtenues.....	95
<b>4.5 Origine physique des inhomogénéités de surface du vecteur d'onde ODC .....</b>	<b>100</b>
4.5.1 Rôle des atomes alcalins de surface sur les propriétés électroniques de surface du bronze bleu.....	100
4.5.2 Structure de bandes du bronze bleu à la surface, effet des alcalins de surface et non stoechiométrie.....	102
4.5.3 Discussion.....	105
<b>4.6 Conclusions générales et perspectives.....</b>	<b>108</b>
4.6.1 Conclusions.....	108
4.6.2 Perspectives.....	109

## **5 Microscopie à effet tunnel de la surface (100) de NbSe<sub>3</sub> à basse température.....**

<b>5.1 Introduction.....</b>	<b>115</b>
<b>5.2 Principales propriétés de NbSe<sub>3</sub> .....</b>	<b>116</b>
5.2.1 Propriétés structurales.....	116
5.2.2 Transition de Peierls.....	118
5.2.3 Principales propriétés physiques.....	121
5.2.4 Structure de bandes.....	122
5.2.5 Effets du désordre.....	124
5.2.6 Interaction entre les deux ODC de NbSe <sub>3</sub> .....	125
<b>5.3 État de l'art des techniques sensibles à la surface sur NbSe<sub>3</sub>.....</b>	<b>126</b>
5.3.1 Photoémission.....	126
5.3.2 Techniques d'effet tunnel autre que le STM.....	129
5.3.3 Microscopie électronique à effet tunnel (STM).....	130
<b>5.4 Identification des transitions q<sub>1</sub> et q<sub>2</sub> et des chaînes I, II et III par UHV-LT-STM sur la surface (100) clivée in-situ de NbSe<sub>3</sub> .....</b>	<b>137</b>
5.4.1 Préparation des échantillons et des pointes.....	137
5.4.2 Identification de la première transition de l'ODC q <sub>1</sub> .....	138
5.4.3 Identification de la seconde transition de l'ODC q <sub>2</sub> .....	148

5.4.4 Interaction entre q1 et q2.....	158
5.4.5 Spectroscopie locale.....	165
<b>5.5 Dépendance en température de l'amplitude des ODC: transition de surface extraordinaire pour l'ODC q2 de NbSe3.....</b>	<b>171</b>
5.5.1 Méthode suivie.....	171
5.5.2 Précautions de mesure.....	173
5.5.3 Cas du système 1ML de Pb sur Si(111) reconstruite 7×7.....	174
5.5.4 Dépendance en température de l'ODC q2.....	175
5.5.5 Dépendance en température de l'ODC q1.....	178
5.5.6 Discussion.....	181
<b>5.6 Conclusions générales et Perspectives.....</b>	<b>184</b>
5.6.1 Conclusions.....	184
5.6.2 Perspectives.....	187
<b>6 Conclusion Générale.....</b>	<b>189</b>
<b>7 Annexe 1.....</b>	<b>191</b>
<b>8 Références.....</b>	<b>195</b>

## Abréviations utilisées

<b>STM:</b>	Microscopie à effet tunnel ( <i>Scanning Tunneling Microscopy</i> )
<b>STS:</b>	Spectroscopie à effet tunnel ( <i>Scanning Tunneling Spectroscopy</i> )
<b>UHV:</b>	Ultra-haut vide ( <i>Ultra-High Vacuum</i> )
<b>CITS:</b>	Topographie-Spectroscopie ( <i>Current Imaging Tunneling Spectroscopy</i> )
<b>DOS:</b>	Densité d'états ( <i>Density of States</i> )
<b>LDOS:</b>	Densité locale d'états ( <i>Local Density of States</i> )
<b>ILDOS:</b>	Densité locale d'états intégrée en énergie ( <i>Integrated Local Density of States</i> )
<b>ODC:</b>	Onde de densité de charge
<b>ARPES:</b>	Spectroscopie de photoémission résolue en angle ( <i>Angular Resolved Photoemission Spectroscopy</i> )
<b>1D:</b>	unidimensionnel
<b>quasi-1D:</b>	quasi-unidimensionnel
<b>2D:</b>	bidimensionnel
<b>quasi-2D:</b>	quasi-bidimensionnel
<b>3D:</b>	tridimensionnel
<b><math>E_f</math>:</b>	énergie de Fermi
<b><math>k_f</math>:</b>	vecteur de Fermi
<b>TF:</b>	Transformée de Fourier
<b>TFI:</b>	Transformée de Fourier Inverse

## 1 Préambule

L'étude des cristaux dits « électroniques » revêt un intérêt particulier en physique de la matière condensée. Il s'agit de systèmes physiques bien identifiés dans lesquels la matière subit une transition de phase spontanée, à basse température, vers des états où les électrons forment une superstructure organisée possédant des propriétés propres d'ordre à longue distance, et des propriétés de symétrie distinctes de celles du réseau atomique sous-jacent, lorsqu'il s'agit de solides. On emploie parfois le terme de cristaux électroniques, pour faire référence à ces superstructures. Ces états de la matière sont fascinants car ils donnent lieu à des propriétés quantiques se manifestant directement à l'échelle macroscopique. Dans les solides quasi-unidimensionnels (quasi-1D), on compte les systèmes à onde de densité de charge (ODC) ou à onde de densité de spin (ODS), correspondant respectivement à des modulations de la densité de charge électronique ou de la densité de spin électronique. Dans les systèmes bidimensionnels, on compte notamment les cristaux de Wigner et les cristaux de vortex dans les supraconducteurs de type II, qui correspondent respectivement à la formation d'un réseau hexagonal d'électrons sous l'effet de la répulsion coulombienne, et à la formation d'un réseau hexagonal de zones métalliques normales incluses dans un supraconducteur. Un aspect complémentaire passionnant de la physique en jeu dans ces systèmes de basse dimension, est la recherche actuelle de signatures expérimentales d'effets de corrélations électroniques fortes, attendus en particulier pour les systèmes unidimensionnels. En effet, la théorie des liquides de Fermi ne permet plus de décrire un système purement unidimensionnel, et laisse place à une description physique nouvelle de ces systèmes en terme de liquides de Luttinger, prédisant un certain nombre de propriétés caractéristiques radicalement différentes. Des développements expérimentaux variés et récents sur des systèmes nano- ou micro- fabriqués offrent par ailleurs maintenant de nouveaux objets, dont on peut faire varier les dimensions, et qui permettent d'étudier certaines questions profondes liées au changement de la description de la physique de ces systèmes, lorsque l'on réduit leur taille en-dessous de certaines longueurs caractéristiques, notamment pour aller vers des systèmes vraiment unidimensionnels. D'autre part, des résultats récents sur les solides quasi-1D montrent que la nature de la transition de Peierls, dans les composés inorganiques les plus étudiés, n'est pas encore clarifiée: s'agit-il d'un couplage électron-phonon dominant de type plutôt faible ou plutôt fort?

Nous avons étudié, dans ce cadre des cristaux électroniques, deux systèmes à ODC se développant à basse température dans des matériaux quasi-1D, à savoir le bronze bleu  $\text{Rb}_{0.3}\text{MoO}_3$  et  $\text{NbSe}_3$ . L'état ODC, est la conséquence d'une transition structurale affectant le matériau, appelée transition de Peierls. Celle-ci donne lieu à une distorsion du réseau cristallin, qui possède les mêmes périodicités spatiales que la modulation de la densité électronique. Puisque cet état ordonné présente une modulation de la densité électronique, il est possible d'avoir accès localement à cet ordre spatial, par la technique de microscopie à effet tunnel (STM), en sondant la surface d'un tel composé, comme ce fut démontré par Coleman et collaborateurs en 1985.

De fait, cette technique inventée en 1982 par Binnig et Rohrer, a non seulement révolutionné l'étude des surfaces, mais a également permis d'avoir accès, à basse température, aux propriétés électroniques à l'échelle atomique de tout système ayant subi une instabilité électronique, et restant suffisamment conducteur. Comme cette technique sonde directement, par effet tunnel, la densité électronique du matériau étudié, il est possible d'avoir accès localement à des informations sur la nouvelle phase électronique ODC, comme le paramètre d'ordre de la transition, la phase de l'ODC, les défauts spatiaux de cette phase, la variation spatiale de la densité d'états, ou le spectre d'excitation des quasi-particules, par les techniques d'imagerie et de spectroscopie tunnel.

Ce travail de thèse que nous allons présenter, a été effectué sur deux composés quasi-1D déjà bien connus, le bronze bleu de rubidium,  $\text{Rb}_{0.3}\text{MoO}_3$  et le trisélenure de niobium,  $\text{NbSe}_3$ . Depuis la mise en évidence, par les techniques de diffraction de rayons X et électronique, de la formation d'ODC dans ces composés, puis des découvertes des propriétés de conduction non-linéaire dans ces deux matériaux dues au dépiégeage et à la mise en mouvement de cette ODC, les connaissances théoriques et les techniques expérimentales permettant d'étudier ces composés ont beaucoup évolué. Ainsi, à la lumière des résultats expérimentaux récents et des points de vue modernes sur la physique des systèmes quasi-unidimensionnels, notre travail de thèse était d'une part, motivé par la possibilité de découvrir des phénomènes nouveaux liés au caractère unidimensionnel de ces composés, et d'autre part, de résoudre un certain nombre de paradoxes laissés par les mesures de STM antérieures. Ces deux solides présentent des propriétés différentes à basse température. Le bronze bleu subit une seule transition de phase vers un état ODC, dans lequel il est alors semiconducteur. Au contraire,  $\text{NbSe}_3$  subit deux transitions ODC successives à des températures différentes, et reste métallique à basse température. Nous avons étudié les propriétés électroniques locales de surface, clivée *in-situ*, de ces deux composés, dans chaque état ODC distinct qu'ils possèdent, à l'aide d'un microscope électronique à effet tunnel, fonctionnant sous ultra-haut vide, et à basse température (LT-UHV-STM). Dans le travail que nous allons présenter, un effort important est consacré à l'analyse spectrale d'images STM, par la technique de transformée de Fourier numérique bidimensionnelle et les méthodes de filtrages numériques qui en découlent.

Notre travail s'organise en quatre chapitres principaux:

Le chapitre deux a pour objectif de rappeler les notions de base et certaines propriétés caractéristiques générales des ODC, sur le plan théorique et expérimental. Une ouverture vers les développements récents dans le domaine des systèmes à ODC est ensuite présentée, en liaison avec l'étude de ces systèmes par la technique de STM.

Le chapitre trois décrit d'abord le principe de fonctionnement du STM et des modes d'imagerie et de spectroscopie. Ensuite, les aspects théoriques du STM sont décrits. En particulier, sont rappelés les éléments théoriques de base, conduisant, dans le cadre d'un modèle de couplage faible, à établir que le courant tunnel est sensible à la densité locale d'états électroniques de l'échantillon. Les expressions utilisées pour le mode d'imagerie à courant constant et la spectroscopie, sont établies. L'effet de l'anisotropie des propriétés électroniques de l'échantillon sur l'expression du courant tunnel est présenté. Enfin, le dispositif expérimental utilisé est décrit.

Le chapitre quatre est consacré à l'étude par STM de l'état ODC dans le bronze bleu au rubidium. Il débute par une présentation générale des propriétés physiques de ce composé. L'état de l'art des techniques sensibles à la surface sur ce matériau est ensuite exposé. Nous présentons ensuite les processus de préparation des pointes et des échantillons pour l'expérience de STM sous UHV. Les résultats expérimentaux sont ensuite exposés, dans la phase métallique, puis dans la phase ODC, à 78K et à 63K. L'existence de l'ODC à la surface du composé est mise en évidence, ainsi que la présence d'inhomogénéités du vecteur d'onde de l'ODC à la surface de l'échantillon. Une interprétation des images STM est proposée et discutée. Nous montrons que nos résultats expérimentaux sont cohérents avec l'hypothèse que la densité locale d'états sondée par STM est essentiellement celle des atomes d'oxygène de surface, et non celle des atomes de molybdène sous-jacents. L'origine des inhomogénéités de surface du vecteur de l'ODC est ensuite discutée. Une interprétation est proposée, soutenue par les résultats de calculs *ab initio* de la structure de bandes du bronze bleu effectués par E. Machado-Charry, P. Ordejon et E. Canadell, dans le cadre d'une collaboration. Il est proposé que ces déviations résultent de distributions inhomogènes du vecteur de

Fermi, résultant elles-mêmes de distribution localement non stoechiométriques, des atomes alcalins sur la surface, après le clivage du matériau. Ce chapitre se termine par une discussion et une conclusion détaillées de cette partie de notre travail et de ses implications.

Enfin, des perspectives à un travail de recherche futur sont proposées, dans la continuité du travail déjà effectué.

Les résultats obtenus sur le bronze bleu de rubidium ont été publiés dans Brun *et al.*, 2005a; Brun *et al.*, 2005b; Brun *et al.*, 2006 et Machado-Charry *et al.*, 2006.

Le chapitre cinq est consacré à l'étude par STM des états ODC dans NbSe<sub>3</sub>. Nous dressons tout d'abord un panorama général des propriétés physiques de ce composé. L'état de l'art des techniques sensibles à la surface sur ce matériau est ensuite exposé. Les principales difficultés liées à la préparation de la surface de ces échantillons sont présentées. Les résultats expérimentaux obtenus sont alors exposés. Dans une première partie, les deux transitions ODC  $q_1$  et  $q_2$  sont identifiées. Les trois types de chaînes quasi-1D différentes, existant dans la maille de surface de NbSe<sub>3</sub>, sont reconnues, et la distribution de chaque ODC dans les différentes chaînes est étudiée. Une dépendance des images STM vis-à-vis de la polarité de la tension appliquée et vis-à-vis de la gamme d'énergie sondée, est mise en évidence et discutée. Nous montrons en quoi nos résultats expérimentaux sont cohérents avec l'idée que la densité locale d'états sondée est celle des atomes de sélénium de surface et non des niobium sous-jacents. Par ailleurs, de nouvelles super-modulations sont observées, impliquant des combinaisons des vecteurs  $q_1$  et  $q_2$ . En particulier, nous mettons en évidence l'existence d'un nouveau super-réseau de vecteur  $u \sim 2*(0.26 - 0.24) b^* = 0.04b^*$ , et nous nous efforçons de faire un lien entre ces résultats surprenants et la distribution inattendue de l'ODC  $q_2$  dans les différentes chaînes du composé, telle qu'elle est observée par STM. Ces résultats constituent un premier cas de mise en évidence d'interaction entre les deux ODC dans le régime statique.

Dans une seconde partie, nous présentons une étude de la dépendance en température de l'amplitude des deux ODC. Tandis que l'ODC  $q_1$  présente une température de transition en accord avec les résultats établis pour le volume, l'ODC  $q_2$  présente une température de transition de 10 à 15K plus élevée en surface qu'en volume. Ces résultats sont discutés et plusieurs mécanismes explicatifs simples sont proposés, suggérés par des effets similaires ayant lieu dans d'autres composés de basse dimension. Nous terminons ce chapitre par une conclusion détaillée de cette partie de notre travail. Enfin, nous proposons des perspectives à un travail de recherche futur, dans la continuité de cette thèse.

Certains résultats obtenus ont été publiés dans Brun, Wang and Monceau, 2005 et Brun and Wang, 2006, mais l'essentiel des résultats obtenus sur NbSe<sub>3</sub> n'est pas encore publié au moment de la rédaction de cette thèse.

Enfin, le chapitre six présente une conclusion générale de notre travail, tandis que le chapitre 7 renferme une annexe relative à l'utilisation de la transformée de Fourier bidimensionnelle pour l'analyse d'images STM.





## 2 Généralités sur les Ondes de Densité de Charge

### 2.1 Introduction

Dans ce chapitre nous décrivons les principaux résultats et théories concernant les systèmes à ondes de densité de charge (ODC) nécessaires à la compréhension de ce travail. Nous nous sommes basés sur les ouvrages ou articles de revue parus sur ce sujet (par exemple Peierls, 1955; Monceau, 1985; Grüner, 1988; Schlenker, 1989; Grüner, 1994; Schlenker, Dumas *et al.* 1996). Après un bref rappel historique, nous présentons d'abord les théories de la transition de Peierls, de la conductivité de Fröhlich, des excitations collectives des systèmes à ODC et des principaux mécanismes de piégeage de l'ODC. Après avoir présenté les principales familles de composés quasi-1D, nous présenterons les principales directions des développements récents des dix à quinze dernières années dans les systèmes à ODC. Enfin, nous terminerons ce premier chapitre par la présentation de mesures pionnières de STM sur les composés quasi-1D à ODC, puis les développements plus récents sur divers systèmes à ODC mesurés par STM.

### 2.2 Bref historique

L'étude des systèmes quasi-unidimensionnels naît et se développe dans les années 70 après la publication en 1964, d'un article de Little (Little, 1964). Celui-ci proposait des arguments théoriques selon lesquels certains conducteurs quasi-unidimensionnels (quasi-1D) pourraient subir une transition vers un état supraconducteur à des températures bien plus élevées que la température ambiante<sup>1</sup>. Des collaborations étroites entre physiciens et chimistes permettent alors de réaliser de grands progrès dans la synthèse d'échantillons quasi-unidimensionnels. Ces travaux conduisirent à la découverte de transitions de phase mais d'abord vers une phase à onde de densité de charge (ODC). Cette phase présentait une grande richesse de propriétés de transport assez similaire à celle des phases de vortex (dans les supraconducteurs conventionnels). Par exemple, il apparaît des effets non linéaires dans les courbes I-V. Ces effets non-linéaires furent d'abord découverts en 1976 dans NbSe<sub>3</sub> par Pierre Monceau et ses collaborateurs (Monceau *et al.*, 1976), puis interprétés comme un état glissant de l'onde de densité de charge par John Bardeen (Bardeen, 1979; Bardeen, 1980; Bardeen, 1985).

Trois années plus tard la recherche de la supraconductivité dans les systèmes quasi-1D aboutit dans le groupe de Denis Jérôme à la découverte de la supraconductivité dans des composés organiques sous pression (dans (TMTSF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>) puis à pression ambiante (dans (TMTSF)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub>). Toutefois, les températures de transition de ce type de composés n'ont encore jamais dépassé une dizaine de Kelvin.

---

1 Little concevait l'existence d'un système constitué d'une longue chaîne conductrice qu'il appelait l'épine dorsale, et d'autre part de molécules latérales. Par interaction coulombienne, un électron se déplaçant dans l'épine dorsale induit un déplacement de charge dans les molécules latérales, qui est ressenti par un autre électron se déplaçant dans l'épine dorsale. Ce mécanisme est donc analogue au mécanisme proposé par BCS pour décrire le couplage électron-réseau à l'origine de la supraconductivité traditionnelle. Cependant dans le cas imaginé par Little, le fait que ce soit

les électrons et non le réseau qui se polarisent ferait augmenter la température de transition d'un rapport  $\left(\frac{m}{M}\right)^{\frac{1}{2}}$

par rapport au cas BCS puisque l'effet isotopique prédit une variation en  $T_c \propto 1/\sqrt{M}$  où  $m$  est la masse d'un électron et  $M$  celle d'un atome du réseau. Les températures critiques pourraient alors atteindre quelques centaines de Kelvin.

Les systèmes à onde de densité de charge ont pour leur part été l'objet d'études intensives essentiellement dans les années 80, puis ont connu un renouveau relativement récent suite aux problématiques de type liquide de Luttinger dans ces systèmes, comme nous l'avons souligné dans le préambule. Ces systèmes se sont révélés importants d'un point de vue fondamental dans la compréhension de la physique des électrons à une dimension supérieure à 1 et inférieure à 3.

### 2.3 Instabilité de Peierls

C'est en 1955 que Peierls prédit un phénomène (Peierls, 1955) à l'origine de ce qu'on appelle les ondes de densité de charge. Il s'agissait à l'origine de décrire les propriétés d'un métal supposé quasi-1D, le Bismuth. Il partit du cas simple suivant: dans certains solides conducteurs les électrons interagissent peu entre eux ou avec le réseau et peuvent être décrit par le modèle des électrons libres. A une dimension, leur énergie est alors  $\epsilon(k) = \hbar^2 k^2 / 2m$  (voir figure 2.1) avec  $\hbar$  la constante de Planck,  $k$  le vecteur d'onde de l'électron et  $m$  sa masse.

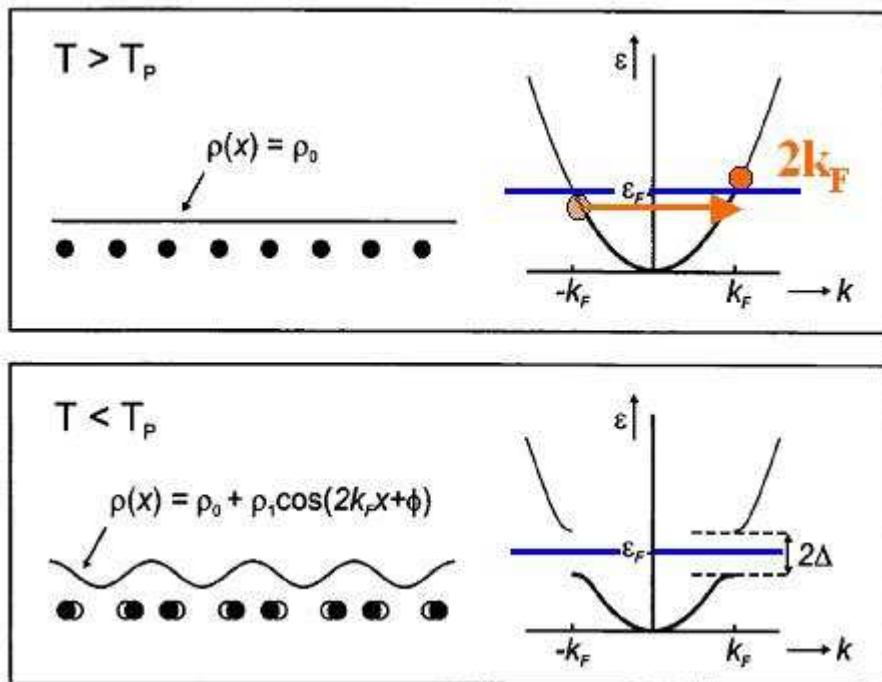


Fig 2.1: Comparaison entre l'état métallique (en haut) d'une chaîne linéaire d'atomes et l'état ODC de cette même chaîne (en bas). En haut la bande des états électroniques de la chaîne métallique est décrite par la relation de dispersion 1D  $\epsilon(k) = \hbar^2 k^2 / 2m$  des électrons libres. La densité électronique totale de cette bande est donc uniforme et les atomes occupent leur position d'équilibre régulièrement espacés le long de la chaîne. En bas, dans l'état de Peierls, un gap s'ouvre au niveau de Fermi dans la relation de dispersion  $\epsilon(k)$ . La densité électronique totale de cette bande ainsi que le réseau atomique sont alors modulés spatialement par la période  $\lambda_f = \frac{\pi}{k_f}$  correspondant au vecteur de nesting  $2k_f$  représenté par la flèche rouge.

Si maintenant on regarde l'effet général produit par un potentiel périodique sinusoïdal de vecteur d'onde  $\vec{K}$  introduit de manière perturbative sur ce système d'électrons libres, il se produit alors une ouverture de gap  $2\Delta$  dans la bande d'énergie électronique. En effet ce potentiel couple maintenant tous les états séparés par le vecteur d'onde  $\vec{K} = \frac{2\pi}{\lambda} \vec{u}$ , où  $\lambda$  est la période élémentaire du potentiel perturbateur et  $\vec{u}$  est un vecteur unitaire du réseau. Si ces états sont proches en énergie (ce qui est le cas pour tous les états de vecteurs d'onde proches de  $\pm \vec{K}/2$ ), il y a levée de dégénérescence et les nouvelles fonctions d'onde sont une superposition cohérente des fonctions d'onde initiales des états d'électrons libres. L'ouverture du gap a pour effet d'abaisser l'énergie des électrons de vecteur d'onde  $|k| \leq \frac{|K|}{2}$  et proches de la valeur  $\frac{|K|}{2}$  et de l'augmenter pour les états de vecteur d'onde  $|k| \geq \frac{|K|}{2}$  et proches de la valeur  $\frac{|K|}{2}$  (voir par exemple Ashcroft et Mermin, 1976 au chapitre 7).

L'idée de Peierls est alors la suivante: il est possible de diminuer l'énergie électronique totale du système unidimensionnel en ouvrant un gap au niveau de Fermi à condition de trouver un couplage au vecteur d'onde  $2\vec{k}_F$ . Une possibilité est que le réseau cristallin se distorde d'une périodicité supplémentaire  $\pi/k_F$ , ce qui a un coût en énergie élastique (ce coût est proportionnel à  $u_0^2$ , où  $u_0$  est amplitude de la distorsion, car le réseau est à l'équilibre sans cette sur-modulation).

La position du n-ième ion est alors :  $u_n = na + u_0 \sin(n2k_F a + \phi)$  où l'amplitude  $u_0$  de la distorsion est de l'ordre de 1% du pas du réseau  $a$ .  $\phi$  représente la phase de modulation qui en général est incommensurable (i.e. la périodicité du réseau et celle de l'ODC ne sont pas dans un rapport fractionnaire) avec le réseau car la longueur d'onde de l'onde de densité de charge est fixée par la position du niveau de Fermi. Le gap  $\Delta$  est proportionnel à l'amplitude de la distorsion  $u_0$ . Les calculs montrent que le coût en énergie élastique est plus faible que la diminution d'énergie électronique (proportionnelle à  $u_0^2 \ln(u_0)$ ), donc tout réseau unidimensionnel est instable via une interaction électron-phonon de vecteur d'onde  $2\vec{k}_F$ : c'est une transition métal-isolant, communément appelée transition de Peierls. Une transition de phase à température finie est impossible dans un système purement unidimensionnel à cause des fluctuations statistiques thermiques, qui détruisent l'ordre à longue distance en présence de couplage de portée finie. Il faut donc en pratique un couplage inter-chaînes tridimensionnel qui s'effectue principalement par recouvrement transverse des fonctions d'onde électroniques (interchain tunneling), ou par interaction coulombienne entre électrons de chaînes voisines.

La transition de Peierls s'accompagne également d'une modulation de la charge électronique. En effet, l'hamiltonien d'un électron après la transition de Peierls s'écrit:

$$H = \frac{p^2}{2m} + \Delta e^{i2k_F x} + \Delta^* e^{-i2k_F x} \quad (2.1)$$

où le premier terme représente l'énergie cinétique et le second le potentiel périodique en  $2k_F$  du réseau (approximation de champ moyen).  $\Delta = |\Delta| e^{i\phi}$  est le paramètre d'ordre à deux composantes scalaires du système.

Les fonctions d'ondes sont du type:

$$\Psi_k(x) = |A_k| e^{-i\phi/2} e^{ikx} + |B_k| e^{i\phi/2} e^{i(k-2k_F)x} \quad (2.2)$$

et la densité électronique est bien modulée spatialement:

$$\rho(x) = \sum_k \Psi_k^*(x) \Psi_k(x) = \rho_0 + \rho_1 \cos(2k_F x + \phi) \quad (2.3)$$

On remarque que la phase intervient dans l'expression de la densité: la modifier équivaut à déplacer en bloc la charge modulée (voir Figure 2.2).

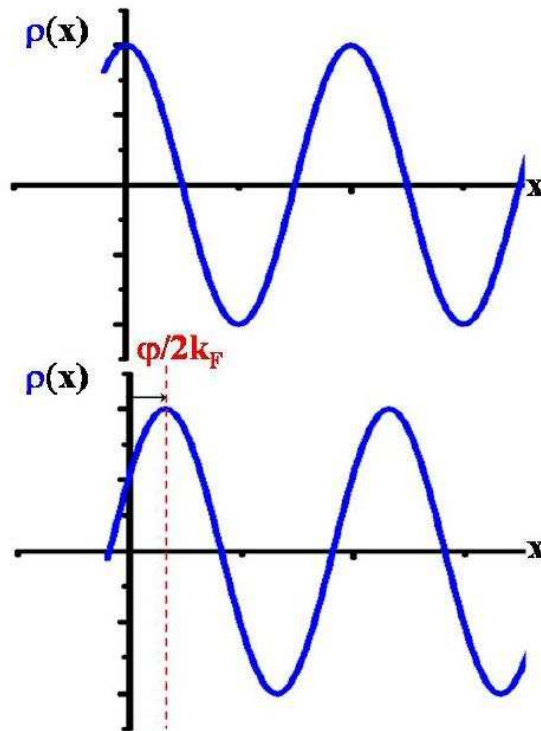


Fig 2.2: Schéma d'une onde de densité de charge pour A:  $\phi=0$  et B:  $\phi<0$  (d'après Danneau, 2003)

## 2.4 État Onde de Densité de Charge

Bien que des ODC apparaissent également dans des matériaux à structures de bandes bi- ou tri-dimensionnelle, elles sont essentiellement un phénomène unidimensionnel. C'est pourquoi, comme nous l'avons présenté très simplement au chapitre précédent, la plupart des discussions concernant l'état fondamental et la transition de phase sont basées sur des modèles unidimensionnels.

A cause de la géométrie particulière de la surface de Fermi à une dimension, le gaz d'électrons 1D n'est pas stable à  $T=0$  et des effets de corrélations électroniques provoquent des transition de phase vers différents états collectifs à basse température. En suivant Grüner (Grüner, 1994), en fonction des détails des interactions électron-électron et électron-phonon, différents états fondamentaux peuvent apparaître, comme les états supraconducteur singulet et triplet, onde de densité de spin

(ODS) et ODC. Ces différents états (à l'exception de la supraconductivité triplet) ont été largement observés dans des solides où la surface de Fermi est fortement anisotrope. Comme nous allons le voir dans le cas particulier des ODC, l'état normal des systèmes qui nous intéressent, a pu être décrit avec succès à l'aide des concepts inhérents à la théorie des liquides de Fermi, i.e. en termes de quasiparticules à un électron. Ceci peut paraître difficile à concilier avec les résultats théoriques montrant qu'à une dimension, en présence d'interaction arbitrairement faible entre électrons (attractive ou répulsive), la théorie des liquides de Fermi s'effondre et les quasiparticules à un électron n'existent plus au voisinage du niveau de Fermi (pour une revue récente voir Voit, 1995), laissant place à des excitations collectives non fermioniques où spin et charge sont séparées, décrites théoriquement par le concept de liquide de Luttinger. En réalité, dans les matériaux quasi-1D inorganiques connus, l'ensemble des résultats expérimentaux dans l'état métallique ne pointent pas en faveur d'un comportement de type liquide de Luttinger (Voit, 1995). Il semble que l'existence d'intégrales de transfert électroniques inter-chaînes non négligeables, alliée à l'absence d'interactions électroniques répulsives notables par rapport à l'interaction électron-phonon dominante, semblent rendre ses droits à la description de ces systèmes physiques en terme de liquides de Fermi et de quasiparticules à un électron. A l'inverse, dans le cas des composés quasi-1D organiques connus, il existe des indications expérimentales en faveur d'un comportement de type liquide de Luttinger, attribué la présence de fortes interactions électroniques répulsives à longue portée (Voit, 1995). Ainsi, dans le cas des composés inorganiques comme le bronze bleu ou  $\text{NbSe}_3$ , qui nous intéressent ici, les propriétés de l'état normal pourront en général être décrites par un modèle fluctuant d'isolant de Peierls (Lee, Rice and Anderson, 1973) découlant d'une théorie de couplage faible électron-phonon, dans le cadre du concept familier de liquide de Fermi. Toutefois, certaines caractéristiques de  $\text{NbSe}_3$ , ainsi que des résultats récents de photoémission et de réflectivité optique sur le bronze bleu, suggèrent que certains aspects de l'état métallique de ces composés sont mieux décrits par une théorie de couplage fort électron-phonon (voir Aubry and Quémerais, 1989).

Les caractéristiques principales de la transition de Peierls et du mode collectif, dans le cadre d'une théorie de couplage faible électron-phonon, peuvent être décrit par le traitement de champ moyen d'un hamiltonien électron-phonon 1D  $H$ , appelé hamiltonien de Fröhlich, où la modulation du réseau cristallin par le vecteur  $2k_f$  sera explicitement introduite, et où les interactions électron-électron sont explicitement négligées:

$$H = \sum_{k,\sigma} \epsilon_k c_{k\sigma}^+ c_{k\sigma} + \sum_q \hbar \omega_q b_q^+ b_q + \sum_{k,q\sigma} g(k) c_{k+q,\sigma}^+ c_{k\sigma} (b_{-q}^+ + b_q) \quad (2.4)$$

où les  $c_{k\sigma}^+$  ( $c_{k\sigma}$ ), sont les opérateurs de création (annihilation) d'électrons dans les états de vecteur  $k$  et de spin  $\sigma$  et les  $b_q^+$  ( $b_q$ ) les opérateurs de création (annihilation) de phonon dans les états  $q$ .  $\epsilon_k$  et  $\omega_q$  sont les relations de dispersions des électrons et des phonons, et  $g(k)$  est la constante de couplage électron-phonon.

On définit alors un paramètre d'ordre (PO) complexe à deux composantes continues,

$$\Delta e^{i\phi} = g(2k_f) \langle b_{-2k_f}^+ + b_{2k_f} \rangle \quad (2.5)$$

où  $\Delta$  et  $\phi$  sont ces deux composantes réelles continues et où  $\langle \dots \rangle$  signifie moyenne de

l'opérateur dans l'état fondamental. Ce paramètre d'ordre prend en compte explicitement le fait que dans l'état ODC, un nombre macroscopique de phonon de vecteurs d'onde  $\pm 2k_f$  sont occupés, et en champ moyen les fluctuations autour de cette valeur moyenne ainsi que les autres modes de phonon (ces derniers n'étant pas macroscopiquement occupés). En effet, comme le champ de déplacement du réseau s'écrit:

$$u(x) = \sum_q \frac{1}{\sqrt{2\omega_q}} (b_{-q}^+ + b_q) e^{-iqx} \quad (2.6)$$

on voit que précisément dans l'état fondamental on a introduit une modulation statique de vecteur  $2k_f$  pour le réseau cristallin:

$$\langle u(x) \rangle = \sqrt{\frac{2}{\omega_{2k_f}}} \frac{\Delta}{g(2k_f)} \cos(2k_f x + \phi) \quad (2.7)$$

La partie électronique de l'hamiltonien de Fröhlich 2.4 se diagonalise alors en prenant la moyenne dans l'état fondamental sur les états de phonon et en utilisant classiquement une relation de dispersion  $\epsilon_k$  linéarisé au voisinage de  $\epsilon_f$  :

$$\epsilon_k = v_f (|k| - k_f) \quad (2.8)$$

valable si  $\epsilon_k$  ne s'éloigne pas trop de  $\epsilon_f$ , donc  $\epsilon_k \leq D$  où  $D$  est une énergie de coupure de l'ordre de  $\epsilon_f$  et où  $v_f$  est la vitesse au niveau de Fermi. La thermodynamique de l'état ODC ressemble alors beaucoup à celle de l'état supraconducteur (voir par exemple Solyom, 1979). En particulier on a la relation BCS à  $T=0$

$$\Delta = 2D e^{\frac{-1}{\lambda}} \quad (2.9)$$

où  $\lambda$  est la constante électron-phonon sans dimension  $\lambda = g^2(2k_f)(\omega_{2k_f}\epsilon_f)^{-1}$ . La dépendance en température du gap a la forme caractéristique de BCS, s'annulant à la température  $T_p$  telle que

$$\Delta(T=0) = 1.76 k_B T_p \quad (2.10)$$

ce qui est montré sur la figure 2.3.

Notons que par rapport au cas supraconducteur  $D$  est de l'ordre de  $\epsilon_f$ , donc les températures de transition  $T_p$  sont considérablement plus élevées dans le cas ODC que dans le cas supraconducteur (où  $D$  est de l'ordre d'une énergie caractéristique de phonon). La densité de porteurs dans le condensat ODC  $n_c(T)$  est également relié à  $\Delta(T)$  et proche de  $T_p$ , on a:

$$\frac{n_c(T)}{n_c(T=0)} = \frac{\pi \Delta(T)}{4 k_B T_p} \quad (2.11)$$

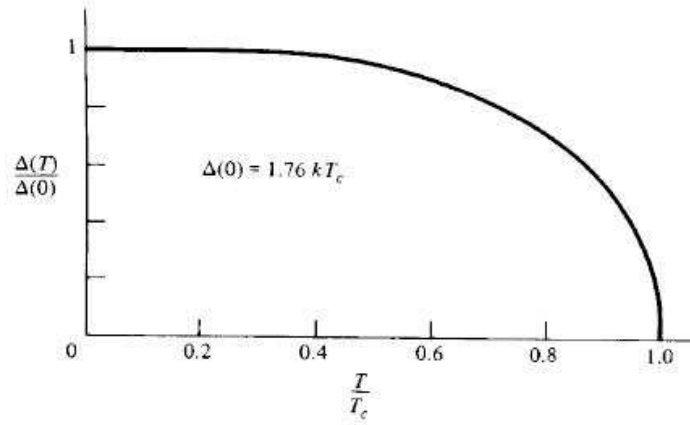


Fig 2.3: Variation du gap  $\Delta$  de l'ODC en fonction de la température dans l'approximation de champ moyen.

et à  $T=0$ ,  $n_c$  est égal au nombre d'électrons dans l'état métallique. La densité électronique est alors spatialement modulée, et on obtient le résultat 2.3:

$$\rho(x) = \rho_0 + \frac{\Delta \rho_0}{\lambda v_f k_f} \cos(2k_f x + \phi) \quad (2.12)$$

$$= \rho_0 + \rho_1 \cos(2k_f x + \phi) \quad (2.13)$$

où  $\rho_0$  est la densité en l'absence de couplage électron-phonon et vaut à 1D  $\rho_0 = \pi/k_f$ . Même si l'apparition d'un gap dans le spectre des excitations à une particule, avec le mode collectif décrit par un paramètre d'ordre complexe (voir Eq. (2.5)) sont des caractéristiques rappelant la supraconductivité, le mode collectif ODC est lui formé de paires électron-trou situés de part et d'autre de la surface de Fermi, impliquant donc le vecteur d'onde  $2k_f$ . Comme nous l'avons déjà mentionné, il ne peut exister de transition ODC à 1D à température finie car les fluctuations thermiques détruisent l'ordre à grande distance. Toutefois, à 1D à  $T=0$ , l'ODC est stable aussi petite que soit la constante de couplage électron-phonon  $\lambda$ , ce qui est une conséquence de la divergence logarithmique de la fonction de réponse électronique à un potentiel électrostatique perturbateur de vecteur d'onde  $q$  et de fréquence temporelle  $\omega$ , caractérisant la polarisabilité des électrons (fonction de Lindhard),

$$F(q, \omega) = \sum_k \frac{f_{k+q} - f_k}{\epsilon_k - \epsilon_{k+q} + \hbar \omega} \quad (2.14)$$

$$\sim \frac{1}{\pi v_f} \frac{2k_f}{q} \ln \left| \frac{1 + q/2k_f}{1 - q/2k_f} \right| \quad \text{à 1D} \quad (2.15)$$

où  $f$  est la fonction de Fermi-Dirac. La dépendance de la susceptibilité 2.14 en fonction de la dimension est montrée sur la figure 2.4.



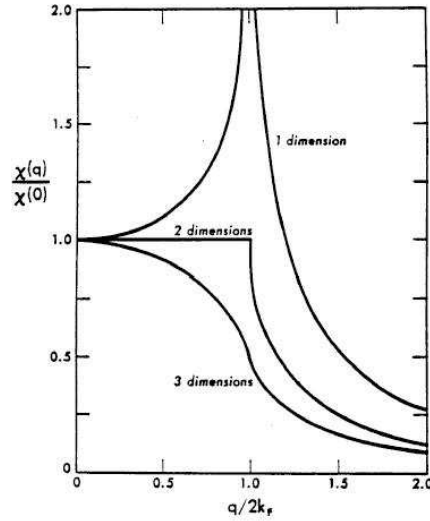


Fig 2.4: Susceptibilité d'un gaz d'électrons libres à une, deux et trois dimensions.

Ce comportement montre clairement pourquoi il y a une tendance accrue à la formation d'ODC dans des solides possédant une structure de bandes très anisotrope. Cette dernière est en général la conséquence d'une structure cristalline où des chaînes sont formées suivant une direction donnée de l'espace, donnant lieu à un fort recouvrement des intégrales de transfert dans cette direction, tandis que les intégrales de transfert dans les autres directions de l'espace sont typiquement d'un ou plusieurs ordres de grandeur plus petites.

## 2.5 Fluctuations unidimensionnelles

Le traitement de champ moyen présenté ci-dessus néglige le rôle important des fluctuations statistiques thermiques existant pour une dimension d'espace  $d < 4$ , donc a fortiori pour les composés quasi-1D où la dimension est plus ou moins proche de 1. Pour un système de chaînes couplées, ou bien par tunneling inter-chaînes ou par interaction de Coulomb, la transition de phase à température finie est restaurée et l'effet des fluctuations a pu être évalué (par exemple Lee, Rice and Anderson, 1973; Rice and Strässler, 1973; Horowitz, Gutfreund and Weger, 1975). Il émerge de ces travaux que au-dessus de  $T_{3D}$ , la température de transition 3D réelle des composés, de fortes corrélations 1D existent dans la direction des chaînes, conduisant à une large zone de fluctuations pour  $T_{3D} < T < T_P^{MF}$  où  $T_P^{MF}$  est la température de transition de champ moyen. Dans cette zone de température, un pseudo-gap dans la densité d'états au niveau de Fermi est observé expérimentalement et est traditionnellement attribué à ces fluctuations. En-dessous de  $T_{3D}$  les corrélations sur les chaînes voisines sont couplées, conduisant à un ordre 3D à longue distance (Solyom, 1979). Perpendiculairement aux chaînes, la modulation de l'ODC est en général en phase ou en opposition de phase, suivant la valeur du rapport de la largeur de bande perpendiculaire sur l'énergie des corrélations coulombiennes.

## 2.6 Dynamique du mode collectif: résultats de base

### 2.6.1 Supraconductivité de Fröhlich

De manière analogue à la transition supraconductrice la transition de Peierls peut être vue comme une condensation de Bose de paires électron-trou, similaire à la formation de pair de Cooper dans des matériaux supraconducteurs. Les matériaux à ODC possèdent, comme les supraconducteurs, des propriétés de conduction remarquables. Trois ans avant la théorie de Bardeen-Cooper-Schrieffer (Bardeen, Cooper and Schrieffer, 1957) exposant les bases des mécanismes microscopiques mis en jeu dans le phénomène de la supraconductivité, Fröhlich (Fröhlich, 1954) montra en 1954 que malgré l'ouverture d'un gap au niveau de Fermi, il existait un moyen de déplacer les charges dans un système unidimensionnel parfait sans dissipation d'énergie. On peut voir ceci de la manière suivante: si l'ODC est incommensurable, toutes les positions de l'ODC par rapport au réseau sont énergétiquement équivalentes. Un champ électrique infiniment petit serait donc capable de déplacer l'ODC en bloc dans un cristal parfait. La position de l'ODC dans l'espace étant directement donnée par sa phase, faire varier la phase revient à mettre en mouvement l'ODC, c'est à dire à faire varier périodiquement sa densité électronique de la quantité:

$$\Delta \rho(x, t) = \rho_0 \cos(Q(x - vt) + \phi) \quad (2.16)$$

où  $Q = 2k_F$  est la norme du vecteur de l'ODC, et la  $v$  vitesse de l'ODC est proportionnelle à la partie du courant dû au déplacement de l'ODC:  $j_{CDW}$ . La position du  $n$ -ième atome de la chaîne varie alors de façon harmonique autour d'une position moyenne telle que:

$$\Delta u_n(t) = u_0 \sin(Q(na - vt) + \phi) \quad (2.17)$$

Néanmoins, cette supraconductivité de Fröhlich, découlant de l'invariance par translation, est brisée ou bien par la commensurabilité avec le réseau, ou bien par interaction avec les défauts ou impuretés<sup>2</sup> du réseau: l'ODC est alors piégée. C'est par interaction coulombienne que l'ODC se couple aux défauts.

### 2.6.2 Excitations élémentaires et modes collectifs de l'ODC

En partant de l'hamiltonien de Fröhlich, Lee, Rice et Anderson (LRA) (Lee, Rice and Anderson, 1974), ont montré qu'il existait dans l'état fondamental ODC deux branches d'excitations collectives appelées amplitudon (mode optique) et phason (mode acoustique) ayant respectivement pour relation de dispersion:

$$\Omega_+ = \sqrt{\lambda \omega_{2k_F}^2 + \frac{1}{3} \frac{m}{m^*} v_F^2 q^2} \quad (2.18)$$

$$\Omega_- = \sqrt{\frac{m}{m^*} v_F q} \quad (2.19)$$

où dans l'expression  $\frac{m}{m^*} = 1 + 4 \frac{\Delta^2}{\lambda \omega_{2k_F}^2}$   $m$  est la masse effective de l'électron dans la bande du

<sup>2</sup> On entend ici par défaut ou impureté tout objet susceptible de briser l'invariance par translation du réseau atomique: lacune, atome ou molécule étrangère au réseau hôte, dislocation, joint de grain...

crystal non distordu et  $m^*$  la masse effective de l'électron dans le cristal distordu renormalisée par le couplage électron-phonon.  $\lambda$  est la constante de couplage de l'électron-phonon,  $v_F$  la vitesse des électrons au niveau de Fermi,  $\omega_{2k_F}$  l'énergie du phonon de vecteur d'onde  $Q=2k_F$ . Typiquement pour une énergie de Fermi  $\epsilon_f \sim 1 eV$ , un gap  $\Delta \sim 0.1 eV$  et une fréquence de phonon de  $\omega_{2k_f} \sim 10^{-2} eV$ , alors la constante de couplage électron-phonon est de l'ordre de  $\lambda \sim 0.5$  (car  $\Delta = 2D \exp\left(\frac{-1}{\lambda}\right)$  cf. chapitre 2.3),  $\Omega_+(q=0) \sim 5 \cdot 10^{-3} eV$  qui est plus petit que  $\Delta$  et  $\frac{m}{m^*} \sim 10^{-3}$ . Ainsi à température suffisamment basse les fluctuations du mode d'amplitude qui possèdent un gap ne jouent pas de rôle et les phénomènes collectifs dynamiques mettent en jeu la phase de l'ODC seulement. Notons que la relation 2.19 pour  $\Omega_+(q)$  démontre d'une autre manière la supraconductivité de Fröhlich existant dans un cristal parfait pour  $q=0$ . Cependant dans un cristal réel, donc en présence de défauts, LRA ont montré que le mode de phason  $\Omega_+$  possède également un gap correspondant à une énergie de piégeage moyenne de l'ODC. Il devient alors également un mode optique, pouvant être déterminé, par exemple, par des mesures de conductivité dépendant de la fréquence (calculée via la mesure de la réflectivité optique du composé). Comme le montre la figure 2.5, cette énergie de piégeage est en général faible pour les composés quasi-1D, typiquement elle est de trois ordres de grandeur inférieure à la valeur du gap  $\Delta$ . Ces différentes propriétés montre clairement que si l'état ODC est un état semiconducteur, il est complètement différent d'un semiconducteur de bandes.

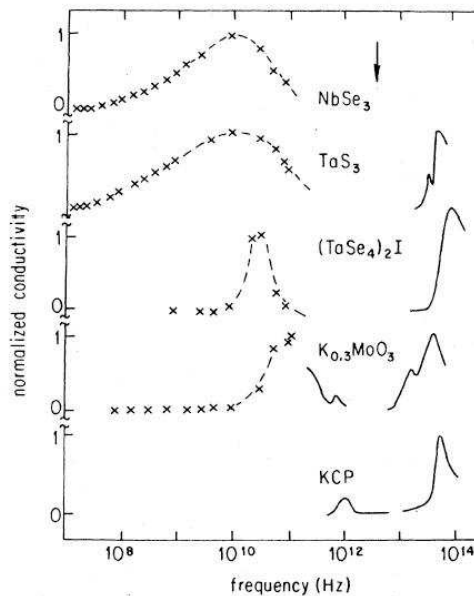


Fig 2.5: Conductivité dépendant de la fréquence de  $NbSe_3$ ,  $o-TaS_3$ ,  $(TaSe_4)_2I$  et  $K_{0.3}MoO_3$ . Les lignes continues représentent les régions où la chute de conductivité signale les gaps à une particule; Les pics prononcés dans la gamme  $10^{10} Hz (\sim 4 \cdot 10^{-2} meV)$  à  $10^{12} Hz (\sim 4 meV)$  sont dus à la réponse collective du mode de l'ODC piégée (d'après Grüner, 1988).

Les relations ci-dessus ne sont valables que pour  $q \rightarrow 0$  et pour des températures très inférieures à la température de transition. Physiquement, les amplitudons correspondent à des oscillations

d'amplitude  $\Delta$  de l'ODC, alors que les phasons correspondent à des translations continues de la densité électronique accompagnées par un mouvement harmonique de vibration des atomes (voir Figure 2.6).

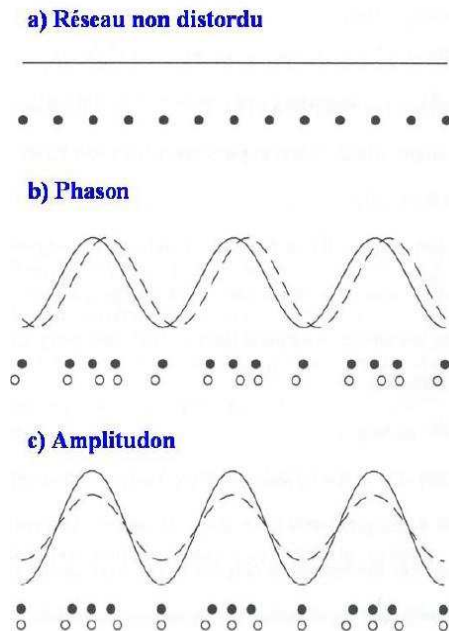


Fig 2.6: Illustration d'un phason et d'un amplitudon pour  $q \rightarrow 0$  d'une chaîne linéaire d'atomes

a) la ligne représente la densité uniforme du gaz d'électrons dans l'état métallique, les atomes sont représentés par des cercles pleins

b) le mode de phason est représenté par la position de la densité électronique et des atomes à deux moments successifs (ligne continue et cercles pleins, ligne tiretée et cercles vides)

c) le mode d'amplitudons est illustré de la même manière (d'après Grüner, 1994)

A basse température, le gap d'énergie des amplitudons est plus grand que  $k_B T$ , et la dynamique des ODC est dominée par les phasons, ceux-ci se couplent au champ électrique appliqué et donnent naissance à un transport collectif de charges, comme nous allons le voir maintenant, qui s'ajoute au processus de transport des charges non-condensées.

### 2.6.3 Dépiégeage: principaux résultats expérimentaux

Comme nous l'avons mentionné plus haut, dans l'état de Peierls le matériau est un semiconducteur et donne naissance à un certain nombre de propriétés déterminées par des excitations de porteurs à travers le gap à une seule particule. En particulier la résistance DC, due à ces excitations, présente une dépendance exponentielle en température, avec des écarts à la loi d'Ohm. En addition à ces phénomènes à une particule, le système couplé électron-phonon contribue au transport de charge en déplaçant l'ODC de façon rigide, tandis que les ions impliqués dans la distorsion périodique du

réseau effectuent un mouvement oscillatoire (cas b) de la fig. 2.6. Comme nous l'avons vu, l'ODC est piégée par les défauts du réseau sous-jacent, même dans un monocristal le plus pur, et l'énergie de piégeage par électron peut être beaucoup plus petite que le gap  $\Delta$  et  $\epsilon_f$ . Ceci explique que les champs électriques nécessaires pour dépiéger l'ODC et la mettre en mouvement<sup>3</sup> soient relativement faibles. Ce fait expérimental de grande importance fut démontré pour la première fois dans NbSe<sub>3</sub> en 1976 par Pierre Monceau *et al.* (Pierre Monceau *et al.*, 1976). Comme on le voit sur l'encart de la figure 2.7, NbSe<sub>3</sub> est le siège de deux anomalies

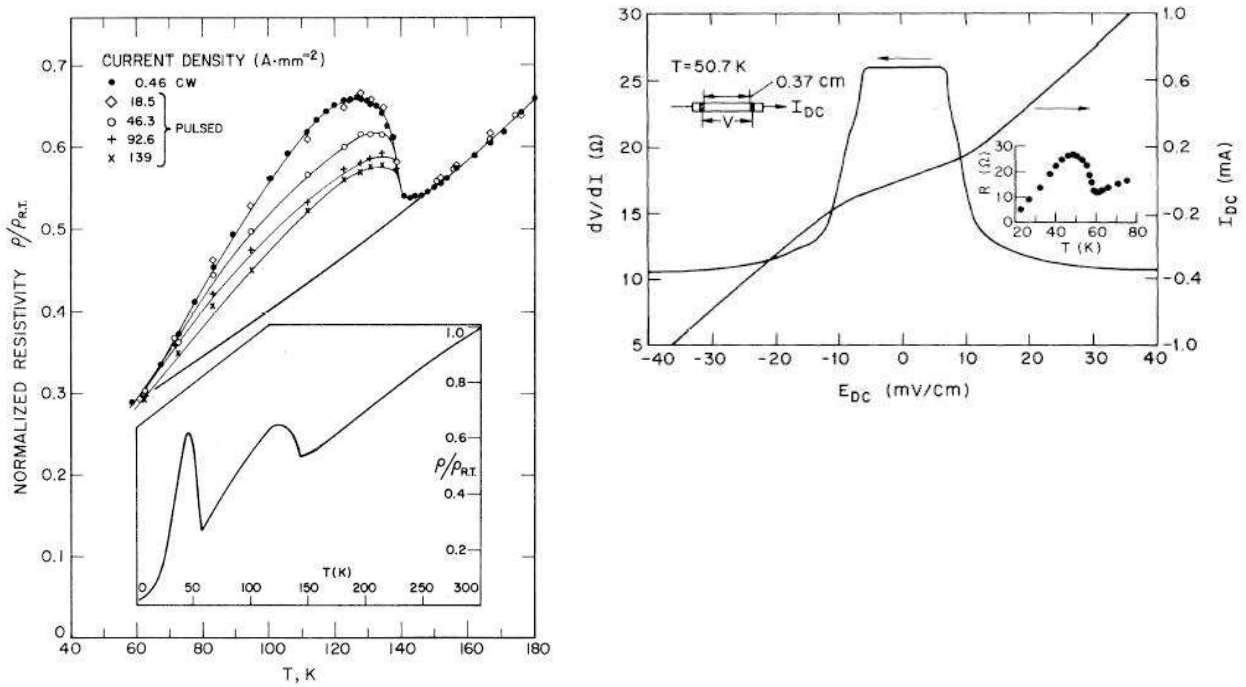


Fig 2.7: A gauche: variation de la résistivité longitudinale normalisée d'un échantillon de NbSe<sub>3</sub> en fonction de la température pour cinq densités de courant. CW indique des mesures avec un courant DC. La ligne continue représente la variation de résistivité pour les champs électriques limites utilisables. L'encart représente la variation de résistivité normalisée sur toute la gamme de température à bas courant. On peut observer les deux anomalies dues aux deux transitions débutant autour 60K et de 145K. Une augmentation du champ électrique supprime ces anomalies (d'après Monceau *et al.* 1976). A droite: la présence d'un champ seuil  $E_T$  signalant le début de la résistance longitudinale non linéaire est mis en évidence par le tracé de la résistance différentielle en fonction du champ électrique DC. La caractéristique DC courant-champ est également représentée. L'encart représente la variation de résistance DC en fonction de la température pour  $E < E_T$  (d'après Fleming and Grimes, 1977).

dans le comportement de la résistivité, l'une autour de 60K et l'autre autour de 145K, correspondant à l'apparition de deux transitions ODC successives. On peut remarquer que le système reste métallique après ces deux transitions car le nesting n'est pas parfait (voir chapitre 5.2). Ces deux « bosses » sont dues à l'ouverture progressive, lorsque la température diminue, de deux gaps de Peierls à une particule à respectivement 60K et 145K. Dans chaque cas, la résistivité atteint un

<sup>3</sup> Typiquement ces champs seuils sont de l'ordre de la centaine de mV/cm dans les monocristaux purs

maximum puis rediminue à cause de la présence d'électrons qui ne se condensent pas vers l'état ODC. L'effet d'un accroissement du champ électrique observé par Monceau *et al.* est de réduire l'amplitude de ces bosses, donc de donner une contribution supplémentaire non linéaire au courant normal:

$$J_{tot} = J_n + J_{ODC} \quad (2.20)$$

où  $J_{tot}$  est la densité de courant total,  $J_n$  la densité de courant due aux porteurs normaux et  $J_{ODC} = n_c e v$  est la densité de courant due aux porteurs condensés en densité  $n_c$  et  $v$  la vitesse de l'ODC (d'après Allender, Bray and Bardeen, 1974).

L'existence d'un champ seuil  $E_T$  correspondant au début de la conductivité non-linéaire fut mise en évidence par Fleming et Grimes (Fleming and Grimes, 1977) en traçant la courbe de la résistance différentielle en fonction du champ appliqué (voir cadre de droite de la fig. 2.7). Ils sont les premiers à véritablement interpréter la non-linéarité au-dessus de ce champ seuil comme le dépiégeage de l'ODC des impuretés du réseau sous-jacent. La conductivité s'exprime alors comme:

$$\sigma(E) = \sigma_a \quad \text{pour } (E < E_T) \quad (2.21)$$

$$\sigma(E) = \sigma_a + \sigma_b e^{\frac{-E_0}{E-E_T}} \quad \text{pour } (E > E_T) \quad (2.22)$$

où  $\sigma_a$  est la conductivité en champ faible (sous le champ seuil) et  $\sigma_a + \sigma_b$  est la conductivité avec déplacement de l'ODC.

Dans ce même travail, Fleming et Grimes (Fleming and Grimes, 1977) ont également montré que ce mouvement de l'ODC au-dessus du champ seuil s'accompagne de l'apparition d'une tension alternative aux bornes de l'échantillon. Celle-ci se décompose en deux parties. La première composante, la plus remarquable, est le Narrow Band Noise (NBN), qui est un bruit périodique à bande étroite dont la fréquence augmente linéairement avec le courant de l'ODC (typiquement  $V_{rms}$  est de l'ordre de 10 à 100  $\mu V$  suivant la température, la qualité d'échantillon et le champ appliqué). La seconde composante est le Broad Band Noise (BBN), qui est un bruit électronique à large bande (en  $f^{-\alpha}$ ). En général, la fréquence fondamentale du NBN  $f_{NBN}$  est proportionnelle à la vitesse moyenne de déplacement  $\langle v \rangle$  de l'ODC (Monceau, and Renard, 1980):

$$f_{NBN} = \frac{\langle v \rangle}{\lambda} \quad (2.23)$$

où  $\lambda$  est la période de l'ODC. Deux théories s'opposent pour expliquer l'origine du NBN: ou bien ce bruit périodique proviendrait de l'interaction périodique de l'ODC avec les défauts du cristal (Mozurkewich and Grüner, 1983), ou bien de la conversion d'électrons normaux en porteurs de l'ODC au niveau des contacts de l'échantillon (Ong, Verma and Maki, 1984).

Des résultats plus récents montrent que le facteur de qualité de ce bruit peut être extrêmement élevé (Thorne *et al.*, 1987).

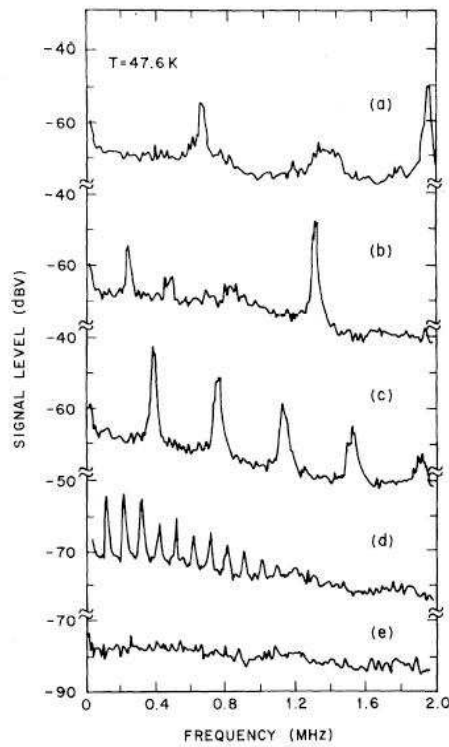


Fig 2.8: Spectre de Fourier du signal de tension aux bornes d'un échantillon de  $\text{NbSe}_3$ . L'augmentation de courant depuis la valeur 0 (e) jusqu'à des valeurs de plus en plus élevées au-dessus du seuil (d)-(a) entraîne l'apparition d'un bruit large bande et d'une fréquence discrète possédant de nombreuses harmoniques. Celle-ci augmente proportionnellement au courant. Courants et tension DC (a)  $I=270\mu\text{A}$ ,  $V=5.81\text{mV}$ ; (b)  $I=219\mu\text{A}$ ,  $V=5.05\text{mV}$ ; (c)  $I=154\mu\text{A}$ ,  $V=4.07\text{mV}$ ; (d)  $I=123\mu\text{A}$ ,  $V=3.40\text{mV}$ ; (e)  $I=0$ ,  $V=0$ . section de l'échantillon  $\sim 136\mu\text{m}^2$  (d'après Fleming and Grimes, 1977).

## 2.7 Mécanismes de piégeage de l'ODC

Lee, Rice et Anderson (Lee, Rice and Anderson, 1974) distinguent deux types de piégeage: le premier dû au potentiel d'impuretés du cristal, le second dû à la commensurabilité.

Le piégeage par commensurabilité se produit si la périodicité du réseau et celle de l'ODC forment une fraction rationnelle car l'invariance par translation est alors perdue et toutes les positions de l'ODC le long du cristal ne sont plus équivalentes. LRA ont montré par un résultat analytique qu'il apparaît alors un gap pour le mode de phason, ce gap étant maximum pour le demi-remplissage et tendant vers 0 pour un ordre de commensurabilité élevé (la différence entre nombre rationnel et irrationnel devient alors académique). Il existe alors pour l'ODC des états qui sont de période incommensurable en moyenne, mais constitués de parties commensurables séparées par des défauts de phase, appelés discommensurations ou solitons, où la phase varie rapidement. Ces défauts de phase permettent de rattraper la différence de périodicité entre la période commensurable et la période incommensurable. Ces discommensurations de l'ODC ont été étudiées sur le plan théorique<sup>4</sup>, et ont été mises en évidence expérimentalement dans le composé 2D  $2H\text{-TaSe}_2$ , puis

<sup>4</sup> Pour une revue, voir par exemple K. Maki dans (Monceau, 1985) volume 1 page147.

dans plusieurs autres systèmes, par diverses techniques expérimentales. Il est en général attendu que des discommensurations se produisent lorsque les périodes incommensurables sont proches de la commensurabilité, mais ce n'est toutefois pas systématiquement observé. La dépendance fortement non-sinusoïdale de ces discommensurations se traduit par la présence d'harmoniques d'ordre élevé des pics satellites de l'ODC dans les expériences de diffraction (neutrons, rayons X ou électrons).

L'interaction entre l'ODC et les impuretés du cristal a des conséquences fondamentales à la fois sur les propriétés statiques et dynamiques. Tout d'abord, Imry et Ma (Imry et Ma, 1975), puis Sham et Patton (Sham and Patton, 1976), et Efetov et Larkin (Efetov and Larkin, 1977) montrèrent que l'ordre à longue portée est détruit par un potentiel aléatoire d'impuretés. En dimension inférieure à 4, la fonction de corrélation phase-phase du paramètre d'ordre décroît exponentiellement sur une longueur caractéristique  $L_\phi$  dépendant de la force du potentiel d'impuretés et des propriétés élastiques du condensat. Fukuyama et Lee (Fukuyama and Lee, 1978), Lee et Fukuyama (Lee and Fukuyama, 1978) puis Lee et Rice (Lee and Rice, 1979) montrèrent que l'hamiltonien de Ginzburg-Landau pour un potentiel qui se couple directement à la phase de l'ODC est:

$$H = \frac{n_c \hbar v_f}{4\pi} \int (\nabla \phi)^2 d\mathbf{r} + \int \rho_1 V(\mathbf{r}) \cos[2\mathbf{k}_f \cdot \mathbf{r} + \phi(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (2.24)$$

où les différents termes ont été définis précédemment. Le premier membre de droite de  $H$  représente l'énergie élastique associée avec les déformations de grande longueur d'onde de la phase. Le second représente l'interaction du mode collectif avec le potentiel de piégeage  $V(\mathbf{r})$ . Cette expression suppose que l'amplitude de l'ODC n'est pas perturbée par l'interaction entre l'ODC et  $V(\mathbf{r})$ . Elle est donc raisonnable si  $V(\mathbf{r})$  n'est pas trop grand, en particulier il doit être bien plus petit que le gap de bande. Pour une distribution aléatoire de potentiel d'impuretés ponctuelles  $V(\mathbf{r}) = V_0 \sum_i \delta(\mathbf{r}_i)$  où  $i$  correspond à un site d'impureté,  $H$  devient:

$$H = \frac{n_c \hbar v_f}{4\pi} \int (\nabla \phi)^2 d\mathbf{r} + \rho_1 V_0 \sum_i \cos[2\mathbf{k}_f \cdot \mathbf{r}_i + \phi(\mathbf{r}_i)] \quad (2.25)$$

Cette expression suppose que les fluctuations de phase se produisent sur une longueur grande devant la longueur de cohérence de l'amplitude de l'ODC  $\xi_a = \hbar v_f / kT_P$  ( $\xi_a$  vaut typiquement de l'ordre de 10nm). Tous les effets de fluctuations d'amplitude, effets quantiques et de température finie sont négligés dans ce traitement. Le premier terme de (2.25) favorise une phase spatialement homogène, tandis que le second tend à favoriser des distorsions locales de la phase de manière à gagner le plus d'énergie potentielle de la part des impuretés. Le rapport

$$\epsilon' = \frac{V_0 \rho_1}{\pi \hbar v_f} \quad (2.26)$$

indique les deux limites extrêmes de ce modèle:  $\epsilon' \gg 1$  est appelé piégeage fort et correspond au cas où les déformations élastiques de la phase sont négligeables devant le gain d'énergie électrostatique dû à l'interaction locale avec les impuretés. Dans ce cas  $L_\phi$  est de l'ordre de grandeur de la distance entre impuretés. Le champ de dépiégeage  $E_T$  prédit est proportionnel à  $n_i$  la concentration d'impuretés. L'autre limite  $\epsilon' \ll 1$  représente le cas du piégeage faible et correspond à une situation plus complexe où la phase varie de  $2\pi$  sur un domaine de volume  $(L_\phi)^d$  à  $d$  dimensions comprenant un grand nombre d'impuretés. La phase s'ajuste aux fluctuations du potentiel d'impuretés par rapport à sa valeur moyenne afin que le système bénéficie



d'un gain maximum d'énergie potentielle. Le champ de dépiégeage  $E_T$  prédit est alors proportionnel à  $(n_i)^2$ . L'anisotropie de la structure de bandes conduit à des longueurs anisotropes de  $L_\phi$  et peut être intégrée à ce modèle par des relations d'échelle appropriées. De nombreuses expériences ont été menées sur des échantillons pur, dopés avec des impuretés iso- ou non iso-électroniques, ou sur des échantillons irradiés, pour étudier par diverses techniques expérimentales la variations de grandeur comme  $E_T$  en fonction de  $n_i$  (en transport) ou de  $L_\phi$  en fonction de  $n_i$  (que l'on peut extraire de mesures de diffraction de rayons X). La dépendance fonctionnelle prédite n'a pu être établie expérimentalement que dans certains cas seulement montrant que le plus souvent la situation réelle est intermédiaire entre ces deux cas limites.

Dans des échantillons relativement purs, d'autres défauts comme les joints de grains ou les dislocations peuvent jouer un rôle important. Dans des échantillons de petites dimensions, les propriétés statiques et dynamiques devenir très différentes de celles d'échantillons macroscopiques. Le piégeage par la surface ou par des contacts appliqués sur un échantillon doit être pris en compte.

## ***2.8 Familles de composés quasi-1D à ODC***

On distingue tout d'abord deux grandes familles de composés synthétiques à ODC: les composés organiques et les inorganiques. Les premiers composés dans lesquels l'état ODC a été clairement mis en évidence sont les composés KCP ( $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Br}_{0.30}3.2\text{H}_2\text{O}$ ) et TTF-TCNQ (tétra-thiafulvalène-tétra-cyano-quinodiméthane). Les composés inorganiques se scindent essentiellement en trois grandes classes: les bronzes de métaux de transitions (phases d'oxydes de métaux de transition dont le prototype est le bronze bleu  $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$ ), les chalcogénures de métaux de transition (prototype  $\text{NbSe}_3$ ) et les composés à chaînes de platine dont le plus fameux est le KCP. Ces composés sont tous constitués de chaînes unidimensionnelles et présentent tous la propriété d'avoir un recouvrement des orbitales moléculaires plus ou moins anisotrope suivant les différentes directions de l'espace. Le long de l'axe des chaînes, ce recouvrement peut être direct (par exemple c'est le cas des états d des atomes de platine de KCP) ou indirect (par exemple dans le cas du bronze bleu où le recouvrement des états d des atomes de molybdène n'est pas direct et se fait via les états p des atomes d'oxygènes). Ceci a pour conséquence que la distorsion de réseau ou bien module directement la distance entre atomes métalliques (cas de KCP) ou bien maintient constante la distance entre atomes métallique mais module la position des atomes intermédiaires (cas du bronze bleu). Enfin, tous ces composés présentent la propriété de transfert de charges électroniques entre leurs divers constituants atomiques ou moléculaires, déterminant ainsi le remplissage des bandes de valence et permettant à ces solides d'être métalliques à haute température.

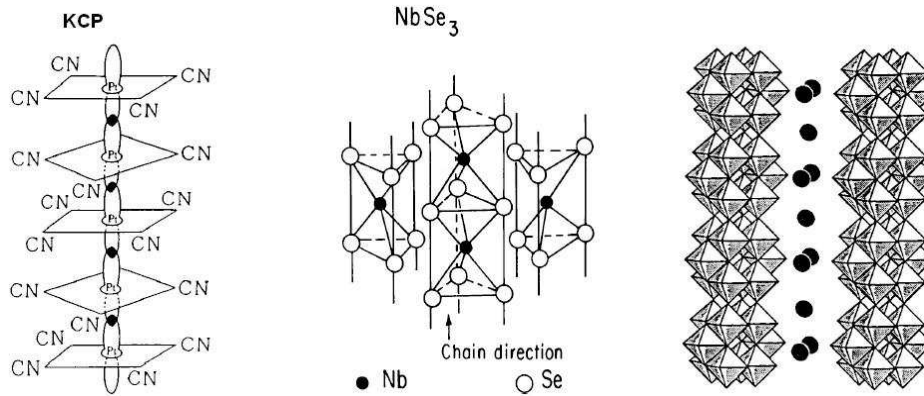


Fig 2.9: Chaînes quasi-1D, constituant élémentaire des solides inorganiques à ODC suivant: A gauche, KCP; au milieu  $NbSe_3$ ; à droite, le bronze bleu  $K_{0.3}MoO_3$

## 2.9 Développements récents dans les systèmes de basse dimension à ODC

Dans les années 70-80, les techniques expérimentales de mise en évidence de la transition de Peierls firent initialement partie de l'arsenal des techniques de physique du solide usuelles: mesures de conductivité électrique, réflectivité optique, susceptibilité magnétique, mesure de chaleur spécifique, RMN, diffusion Raman, mesure des constantes élastiques... et d'un autre côté les techniques de diffraction (élastique ou inélastique) de rayons X, neutrons et électrons. L'usage extensif de ces techniques a permis une compréhension poussée des propriétés volumiques d'échantillons comme  $NbSe_3$  ou le bronze bleu, dans le régime statique et dans le régime dynamique.

Ces dix à quinze dernières années, des mesures locales, combinées ou non à des mesures de transport dans l'échantillon, se sont développées. Elles visent à obtenir une excellente résolution spatiale ou temporelle. On peut avoir une vue générale récente de l'ensemble de ces études dans (ECRYS, 1999; ECRYS, 2002; ECRYS, 2005; Skradin 2006).

Citons les phénomènes importants de conversion des porteurs normaux en ODC près des contacts métalliques (Lemay *et al.*, 1998), étudiés en plaçant des électrodes métalliques régulièrement espacées le long de l'échantillon. Ces résultats montrent que le courant ODC est plus faible près des contacts qu'au centre de l'échantillon, la variation ayant lieu sur une distance typique de  $100\mu m$  à 90K, diminuant lorsque la température augmente. Ces résultats furent complétés par des expériences de diffraction de rayons X spatialement résolue entre les contacts électriques d'injections de porteurs (DiCarlo *et al.*, 1993; Requardt *et al.*, 1998). Ces résultats ont permis de mettre en évidence la dilatation de l'ODC au niveau du contact d'injection et sa compression au niveau de l'électrode d'extraction des porteurs. Ces processus de conversion de porteurs normaux en ODC font intervenir la notion, commune à plusieurs systèmes de matière condensée, de phase slip (pour les aspects théoriques sur les systèmes à ODC, voir par exemple Gorkov, 1983; Gorkov, 1989). Les récentes études mentionnées ci-avant ont permis une compréhension théorique affinée de la formation et de la dynamique ces phase slips (Brazovskii *et al.*, 2000), se produisant via la création de boucles de dislocations de l'ODC (Dumas and Feinberg, 1986; Feinberg and Friedel, 1989). Des études électro-optiques de transmission infra-rouge ont permis d'étudier les déformations spatiales de l'onde entre les contacts (Itkis *et al.*, 1995; Rai and Brill, 2004), ainsi que plus récemment sa dynamique de repolarisation (Brill *et al.*, 2006). Citons également la diffraction

cohérente de rayons X, ayant permis d'observer pour la première fois des franges d'interférence au niveau de tâches satellites de l'ODC, qui ont attribuées à la présence d'une seule dislocation présente dans le volume cohérent sondé par les rayons X (Le Bolloc'h *et al.*, 2005). D'autres expériences de diffraction de rayons X sur des composés quasi-1D dopés intentionnellement avec des impuretés iso- et non isoélectroniques, ont permis de renouveler l'étude du piégeage de l'ODC et d'apporter notamment des éléments nouveaux concernant l'existence d'oscillations de Friedel au voisinage de centres de piégeage fort (voir par exemple Ravy *et al.*, 2006). Des études de micro-diffraction de rayons X, dans le régime de dépiégeage de l'onde, ont permis d'étudier le module de cisaillement du système élastique qu'est l'ODC, au voisinage de bord de marche de taille micrométrique (Isakovic, 2006). Par ailleurs, un travail exploratoire d'imagerie par topographie de rayons X utilisant un rayonnement synchrotron (Baruchel *et al.*, 2004) a montré que, tandis que l'image d'un pic de Bragg fondamental donne accès à une structure de taille inférieure au grain, l'image d'un pic satellite reflète presque tout l'échantillon. D'autre part, des expériences de spectroscopie laser femtoseconde (voir notamment Demsar, Biljakovic, and Mihailovic, 1999) ont permis d'apporter des éléments nouveaux sur la dynamique des excitations des quasi-particules et des excitations collectives.

Sur un plan complémentaire, des expériences récentes de diffraction inélastique de rayons X sur NbSe<sub>3</sub> (Requardt *et al.*, 2002) et de photoémission couplées à des mesures de réflectivité optique notamment sur le bronze bleu (Perfetti *et al.*, 2002; Grioni, Perfetti and Berger, 2004), ont apporté de nouveaux éléments et permis de renouveler les questionnements concernant la nature de la transition de Peierls en jeu dans ces systèmes. En particulier, ces observations expérimentales suggèrent la possibilité que certains effets observés soient produits par un mécanisme de couplage fort électron-phonon, et conduisent à certaines signatures de type non liquide de Fermi dans ces systèmes.

D'autre part, avec le développement des technologies de micro- et nanofabrication, des études d'effets de dimensions finies, et de physique mésoscopique, sur les systèmes à ODC ont pu se développer, grâce à l'importante longueur de corrélation phase-phase de l'ODC dans les composés quasi-1D purs qui est typiquement de l'ordre du micromètre (pour une revue récente, voir par exemple Zaitsev-Zotov, 2004).

En particulier McCarten *et al.* (McCarten *et al.*, 1992) ont montré que dans des échantillons de NbSe<sub>3</sub> purs ou dopés avec des impuretés de tantale ou de titane, il se produisait un « crossover » d'un piégeage collectif de type faible de nature tridimensionnelle vers un piégeage faible de nature bidimensionnel (2D), lorsque l'épaisseur de l'échantillon devenait inférieure à la longueur de corrélation phase-phase transverse aux couches de volume de l'ODC. Ce travail fut poursuivi par Slot *et al.* (Slot *et al.*, 2004a) sur des échantillons de NbSe<sub>3</sub> purs nanoprocesés. Ces auteurs montrèrent que, lorsque les deux dimensions transverses aux chaînes de l'échantillon deviennent inférieures aux longueurs de cohérence de phase dans les directions correspondantes, il se produit un crossover d'un piégeage faible 2D vers un piégeage 1D, signalant de plus que le piégeage de l'ODC par la surface est négligeable. De plus, une autre étude de Slot *et al.* (Slot *et al.*, 2004b) montra que dans ce régime de piégeage 1D, les nanofils de NbSe<sub>3</sub> possédant moins d'environ 2000 chaînes présentent une transition métal-isolant en-dessous de T<sub>c2</sub>, tandis que ceux en possédant plus de 2000 restent métalliques, tout comme les échantillons volumiques, dans l'état de Peierls. L'état isolant de ces nanofils semble coexister avec l'état de Peierls, mais la résistance des échantillons présente un comportement en loi de puissance en fonction de la température et de la tension appliquée, caractéristique des systèmes unidimensionnels (voir par exemple Voit, 1995), probablement compatible avec un modèle de type liquide de Luttinger diffusif muticanaux, ou de type cristallisation de Wigner d'un conducteur désordonné de faible densité.

Enfin, des expériences de transport à l'échelle mésoscopique, i.e. aux dimensions typiquement inférieures ou de l'ordre de grandeur du libre parcours moyen élastique et/ou des longueurs de corrélation phase-phase de l'ODC, ont été initiées récemment à l'aide de procédés de micro- ou nanofabrication appliqués à des échantillons macroscopiques. En effet la réalisation de couches minces épitaxiées de composés quasi-1D n'est pour l'instant pas satisfaisante du fait de la croissance privilégiée le long des chaînes (Mantel *et al.*, 1997). Ces expériences en sont encore à leur début, et il est le plus souvent encore difficile de dégager des conclusions fermes quant aux mécanismes en jeu dans les échantillons étudiés (Ayari, 2002). Citons notamment les résultats très surprenants de résistance négative (van der Zant *et al.*, 2001), l'observation d'oscillations de type Aharonov-Bohm sous champ magnétique dans des échantillons présentant des défauts colonnaires (Latyshev *et al.*, 1997) ou encore l'étude de phase slips sur ces dimensions de taille micrométrique (Mantel *et al.*, 2000; Artemenko, 2003). Enfin, d'autres types d'études novatrices de spectroscopie tunnel, de type effet tunnel interne intrinsèque inter-couches (Latyshev *et al.*, 2003; Latyshev *et al.*, 2005) ou de type « break-jonction technique » (O'Neill *et al.*, 2006) ont apporté des résultats tout à fait notables sur les caractéristiques des gaps ODC et pour Latyshev *et al.*, sur la présence d'excitations élémentaires intra-gap. Elles seront présentées plus en détail dans le chapitre concernant notre travail sur NbSe<sub>3</sub>.

## 2.10 Ondes de densité de Charge et STM

Avec l'avènement du microscope à effet tunnel (STM) en 1982, un nouveau type d'instrument allait permettre de pouvoir visualiser directement dans l'espace réel, pour la première fois, ces ondes de densité de charge (Coleman *et al.*, 1985).

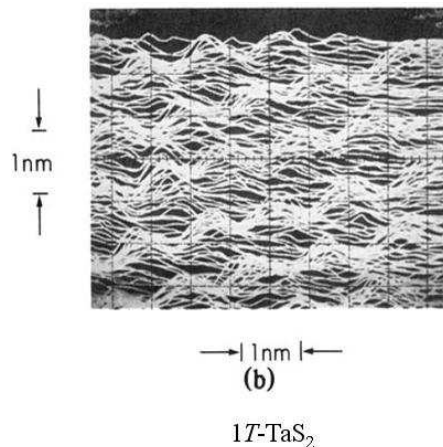


Fig 2.10: Première image STM de  $6 \times 6 \text{ nm}^2$  d'ondes de densité de charge obtenue par Coleman *et al.* en 1985 dans l'azote liquide sur le di-chalcogénure 1T-TaS<sub>2</sub>. Le réseau atomique sous-jacent n'est pas observé, et seul le super-réseau ODC hexagonal est visible. Les conditions de mesure sont  $V_{\text{bias}}=50\text{mV}$  et  $I_{\text{tunnel}}=5.5\text{nA}$ . L'amplitude des maxima de l'ODC dans l'image est de quelques angströms (d'après Coleman *et al.*, 1985).

Cette première expérience de STM fut menée sur le quasi-2D 1T-TaS<sub>2</sub>. Comme la plupart des autres expériences pionnières de STM sur des composés à ODC de la fin des années 1980 début des années 1990, fut réalisée en milieu cryogénique (azote liquide ici). Nous avons vu au chapitre 2.4 Eq. 2.12, que dans la phase ODC la densité électronique est modulée spatialement par le vecteur

d'onde  $2k_f$ , or comme dans une image STM à courant constant le STM sonde par effet tunnel la densité d'états (électroniques) locale intégrée en énergie, on comprend ainsi que le STM soit sensible spatialement à l'ODC. Cependant les mesures STM effectuées dans un environnement qui n'est pas l'ultra-haut-vide (UHV: gamme de pression atteignant au moins  $10^{-10}$  mbar) sur des surfaces non préparées in-situ ont rapidement montré leurs limitations, même si des résultats tout à fait remarquables ont pu être obtenus dans ces conditions. Concernant ce type de mesures sur le bronze bleu, l'ODC n'a pas pu être observée jusqu'ici, suggérant ou bien l'absence de celle-ci dans le plan de surface du composé ou bien une amplitude de l'ODC trop faible pour pouvoir être détectée par STM. Dans le cas de  $\text{NbSe}_3$  les différentes transitions ont pu qualitativement être observées en milieu liquide mais en soulevant une polémique (Dai, Slough and Coleman, 1991a; Van Smaalen et al., 1991; Dai, Slough and Coleman, 1991b) sur la fiabilité des mesures STM. Cela tient principalement à ce que des surfaces non préparées dans un vide de très bonne qualité présentent toujours une couche d'adsorption de nature non contrôlée qui, d'une part peut réagir chimiquement avec la surface à étudier et changer la nature de ses propriétés électroniques intrinsèques, et d'autre part, rendra la barrière tunnel non contrôlée, non homogène spatialement et changeante avec le temps. Ces mesures sont donc peu stables et peu reproductibles. De plus l'extrémité de la pointe, par laquelle a lieu l'effet tunnel, est dans un tel milieu en permanence susceptible de changer d'état puisqu'elle balaie dans un milieu chimique non contrôlé avec lequel elle peut en permanence échanger des atomes ou molécules. Ces mesures pionnières ont donc eu un rôle moteur extrêmement important en démontrant que les ODC pouvaient être observées par STM, mais le développement rapide du STM a montré que si l'on veut avoir accès aux véritables propriétés électroniques locales de surface du composé que l'on étudie, les conditions expérimentales sont beaucoup plus contraignantes et nécessitent une préparation in-situ de la surface du composé, dans un environnement de vide le plus poussé possible, afin de retarder au mieux la contamination de la surface. Si le développement du STM dans l'UHV et à basse température a connu un essor important dans les années 1990, les solides quasi-1D à ODC ont en revanche très peu été ré-étudiés dans ces nouvelles conditions.

Nous terminons ce chapitre en donnant un aperçu des systèmes extrêmement variés, connectés à la thématique de la transition de Peierls et des ondes de densité de charge, étudiés par STM au cours de ces vingt dernières années.

Les travaux pionniers de Coleman *et al.* (Coleman *et al.*, 1985) ont ouvert la voie à l'étude systématique des composés bidimensionnels à ODC que sont di-chalcogénures de métaux de transition. En particulier, dans  $2H\text{-TaSe}_2$ , les discommensurations de l'ODC ont pu clairement être observées par STM (Wu and Lieber, 1989). Des composés comme  $1T\text{-TaS}_2$ , présentant une modulation ODC importante (environ  $1\text{Å}$ ) et une structure en domaines de petite taille (environ  $7\text{nm}$ ) ont permis l'étude en température des diverses phases (Thomson *et al.*, 1994). Dans certains composés quasi-1D organique comme TTF-TCNQ (Nishiguchi *et al.*, 1998), ou inorganique comme  $\text{NbSe}_3$  (Dai, Slough, and Coleman, 1991a) l'ODC a pu être observée dans certaines phases seulement. Ces travaux effectués en milieu non UHV, ont donné lieu à des contributions qualitatives importantes, et ont été poursuivis et complétés par des expériences menées sous UHV et à basse température, dont nous donnons quelques exemples caractéristiques. Des effets de surface subtils ont par exemple pu être mis en évidence dans le di-chalcogénure  $1T\text{-TaSe}_2$ . Tandis que le volume présente une transition ODC en-dessous de  $475\text{K}$  en restant métallique à basse température, des mesures de photoémission et de STM couplées ont montré que la surface subit elle une transition de Mott du premier ordre autour de  $260\text{K}$  (Perfetti *et al.*, 2003; Colonna *et al.*, 2005). Ce comportement étonnant est dû à une exaltation du rapport ( $U / W$ ) en surface ( $U$  est l'énergie de corrélation de Coulomb sur site, et  $W$  est la largeur de bande), à cause d'un écrantage moins important et d'une coordinance réduite par rapport au volume. Dans les composés quasi-1D

organiques, comme le TTF-TCNQ, les différentes phases ODC ont pu être observées avec précision et apporter une contribution expérimentale nouvelle sur l'existence de domaines mono- $q$  dans une certaine gamme de température (Wang *et al.*, 2003). Dans les quasi-1D inorganiques, comme les oxydes de métaux de transition  $K_{0.9}Mo_6O_{17}$  ou  $\eta-Mo_4O_{11}$  (Mallet *et al.*, 1999; Mallet *et al.*, 2001), les transitions ODC ont pu être mises en évidence en bon accord avec les résultats connus pour le volume.

Donnons maintenant des exemples de systèmes à ODC, pas forcément de type Peierls, plus exotiques que les solides bi- ou unidimensionnels mentionnés précédemment, qui ont vu le jour grâce à des avancées technologiques importantes dans le domaine de la physique des surfaces. Tout d'abord, à condition de préparer les surfaces convenablement, il peut exister des ODC purement surfaciques, c'est-à-dire que le volume ne présente aucune modulation analogue. C'est par exemple le cas de la reconstruction  $7\times 7$  du silicium sur la surface (111). D'autres systèmes bidimensionnels à ODC ont récemment pu être synthétisés, en évaporant moins d'une monocouche métallique sur une surface semiconductrice, comme par exemple un tiers de monocouche de plomb sur Ge(111) (Carpinelli *et al.*, 1996). Au contraire de Si(111) ou Ge(111), ces derniers systèmes présentent des transitions ODC réversibles, dans des gammes de température facilement accessibles à l'expérience. Nombre de ces systèmes ont ainsi pu être étudiés avec succès, la nature variée des transitions a pu être élucidée dans certains cas et reste débattue dans d'autres. Enfin, des systèmes purement unidimensionnels, constitués de chaînes atomiques auto-organisées sur une surface 2D ont pu être récemment synthétisés, comme des chaînes d'indium sur Si(111) (Yeom *et al.*, 1999). Par rapport à des systèmes physiques construits à partir de manipulations atomiques manuelles (du type de ceux inauguré par Crommie *et al.*, 1993), les systèmes auto-organisés présentent le grand avantage d'être thermodynamiquement stable. Dans ces nanofils, des transitions d'un état métallique vers un état à ODC ont pu être mises en évidence par plusieurs techniques expérimentales, dont le STM, mais la nature des transitions en jeu reste l'objet de débats et de controverses. L'ensemble de ces travaux ont ouvert de nouvelles voies à l'étude de la physique de systèmes de dimensionnalité réduite, renouvelant et complétant l'étude des systèmes traditionnels présentés précédemment.

## 2.11 Conclusion

Nous avons posé les bases théoriques et les motivations expérimentales nécessaires pour aborder ce travail de thèse. Notre présentation est très loin d'être exhaustive, mais elle avait pour but de montrer que notre travail de thèse s'inscrit dans la perspective d'un ré-examen par STM, dans des conditions d'ultra-haut vide et à basse température, des états ODC du bronze bleu et de  $NbSe_3$ , en attachant un soin particulier à la préparation des surfaces de ces composés, i.e. en les préparant in-situ. Ceci est effet crucial pour garantir un excellent état de surface du composé à étudier, afin de permettre l'accès aux véritables propriétés électroniques locales de surface.



### 3 Microscope à effet tunnel: principes et dispositif expérimental

#### 3.1 Introduction

Le microscope à effet tunnel (STM) a été inventé en 1982 par G. Binnig, H. Rohrer Ch. Gerber and E. Weibel (Binnig *et al*, 1982a). Cette nouvelle technique a permis d'ouvrir une fenêtre vers un mode nouveau et extrêmement puissant d'analyse des surfaces. Ces auteurs ont montré la même année que le STM était capable d'observer les surfaces métalliques avec une résolution atomique (Binnig *et al*, 1982b) et que ce nouvel outil pouvait aborder des problèmes physiques complexes. Ils résolurent en particulier le fameux problème de la reconstruction  $7\times 7$  de la surface de silicium Si(111) en imageant le super-réseau de la reconstruction dans l'espace direct (Binnig *et al*, 1983). A la suite de ces résultats extrêmement novateurs, le champ du STM s'est développé très rapidement. De nouvelles techniques cousines ont été ensuite développées, comme le microscope à force atomique (atomic force microscope, AFM) (Binnig, Quate and Gerber, 1984), le microscope à champ proche optique (scanning near-field optical microscope, SNOM) (Pohl, Denk and Lanz, 1984), le microscope à force magnétique (magnetic force microscope, MFM) (Martin and Wickramasinghe, 1987), ou encore le microscope à émission électronique ballistique (ballistic electron emission microscope, BEEM) (Kaiser and Bell, 1988).

Ces techniques ont toutes en commun d'utiliser une sonde pour observer localement les propriétés physiques ou chimiques et ce, jusqu'à la résolution atomique pour certaines d'entre elles. Les données sont obtenues en balayant cette sonde sur la surface et en prélevant une grille discrètes de points de la quantité mesurée. Une image est alors créée à partir de cette grille de mesures à l'aide d'un code de correspondance. En raison de ce mécanisme commun de balayage, ces techniques sont dénommées microscopes à champ proche à balayage (scanning probe microscopes, SPM).

Dans ce chapitre nous décrivons maintenant le principe de fonctionnement et les possibilités de mesure du STM.

#### 3.2 Principe du microscope à effet tunnel

Le fonctionnement du microscope à effet tunnel est basé sur l'existence d'un courant tunnel circulant à travers le vide entre la surface de l'échantillon et une pointe métallique tenue à proximité de cette surface (quelques Å). Bien que classiquement interdit, mais pris en compte dès le début de la mécanique quantique (Frenkel, 1930) puis observé dans les jonctions planaire au début des années 1960 par Giaver (Giaver, 1960; Fisher and Giaver, 1961), un courant peut être détecté avant que la pointe et la surface ne soit en contact mécanique. La pointe T est fixée sur un actionneur piézoélectrique  $P_z$ , lui-même solidaire d'actionneurs latéraux  $P_x$  et  $P_y$ , permettant des déplacements avec une sensibilité typiquement de l'ordre du nanomètre par volt, obtenus à l'aide de tensions électriques  $V_x$  et  $V_y$  (voir figure 3.1), sensibilité inatteignable par des systèmes mécaniques conventionnels. Une image de la surface de l'échantillon est obtenue en asservissant les actionneurs piézoélectriques à balayer la pointe au-dessus de la surface. Pour une tension de polarisation  $V_T$  entre la pointe et l'échantillon, le courant tunnel  $I_T$  est constamment mesuré. Par l'intermédiaire d'une boucle de rétroaction, l'unité de contrôle du microscope maintient ce courant constant. Ceci est effectué en appliquant une contre-tension  $V_p$  aux bornes de l'actionneur  $P_z$ . Le résultat est d'ajuster la distance  $s$  entre la pointe et la surface. Une image  $V_p(V_x, V_y)$  est ainsi obtenue, convertie en image  $\Delta s(x, y)$  grâce à la linéarité des piézoélectriques. Le déplacement relatif  $\Delta s$  (suivant  $z$ ) de la pointe au-dessus de la surface, proportionnel à la tension de rétroaction appliquée, est ainsi



enregistré en chaque point de la zone et stocké sous la forme d'une grille discrète finie du plan  $(x,y)$ . On peut ensuite afficher cette grille de points de mesure sous forme d'image bidimensionnelle  $z(x,y)$ , à l'aide d'un code de niveaux de gris ou de couleur. Dans certaines circonstances, les atomes individuels (ou molécules individuelles) peuvent être résolus et observés, on parle alors d'une résolution atomique (ou résolution moléculaire). En conséquence, une capacité spectaculaire de cet instrument, démontré en premier par D. Eigler et E. Schweizer (Eigler and Schweizer, 1990), est la possibilité de manipuler ces atomes individuels, adsorbés, par exemple, sur des surfaces métalliques ou semiconductrices.

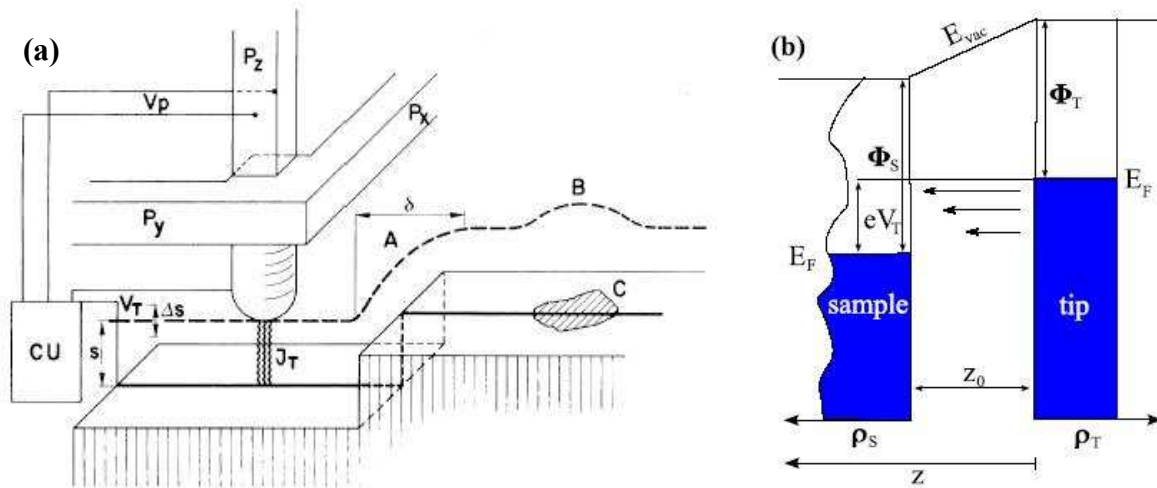


Fig 3.1: (a) Schéma de principe du fonctionnement du microscope à effet tunnel (distances et tailles non à l'échelle). Les actionneurs piézoélectriques  $P_x$  et  $P_y$  balaient la pointe  $M$  sur la surface. L'unité de contrôle (CU) applique une tension  $V_p$  aux bornes de l'actionneur piézoélectrique  $P_z$  telle que le courant tunnel  $J_T$  reste constant à tension tunnel  $V_T$  constante. A travail de sortie et densité locale d'états (LDOS) constants, la tension  $V_p$  appliquée donne accès à la topographie de la surface directement. Une modulation de la distance tunnel  $s$  par  $\Delta s$  indique un changement de travail de sortie ou de LDOS. La ligne brisée indique le déplacement en  $z$  de la pointe  $T$  au cours d'un balayage  $y$  avec en (A) une marche de surface et en (B) un endroit contaminé dû à C, possédant par exemple une LDOS plus élevée ou travail de sortie plus faible (d'après Binnig et al., 1982b). (b) Vue schématique de l'effet tunnel entre une pointe idéale avec une densité d'état  $\rho_T$  plate et un échantillon de LDOS  $\rho_s(E)$ . Lorsqu'une tension positive  $V_T$  est appliquée aux bornes de l'échantillon, les électrons peuvent passer par effet tunnel des états occupés de la pointe (en bleu à droite) vers les états vides de l'échantillon (en blanc à gauche). Ils doivent surmonter pour cela une barrière approximativement trapézoïdale formée par les deux travaux de sortie de la pointe et de l'échantillon et la tension  $V_T$  (d'après Ternes et al., 2006).

Un grand avantage de la configuration expérimentale en STM, du point de vue spectroscopique, est que l'effet tunnel se produisant à travers le vide, on sonde les états électroniques d'un métal ou d'un semiconducteur sans barrière isolante matérielle. En effet, celle-ci apporte une perturbation incontournable dans une géométrie de type jonction planaire, essentiellement car la fabrication de cette couche isolante introduit toujours des inhomogénéités de composition et d'épaisseur dans la barrière tunnel. De plus, l'épaisseur de la barrière  $s$  et donc la résistance tunnel  $R_T = V_T / I_T$ , est un

paramètre variable dans le cas d'une expérience de STM alors qu'il est fixe dans une géométrie d'effet tunnel avec une jonction planaire (JP). Par ailleurs, le STM offre un choix presque illimité de positions latérales de la pointe pour effectuer l'effet tunnel, tandis que l'effet tunnel en JP est essentiellement pondéré par le(s) minimum(a) de la barrière tunnel créé(s) par la couche isolante. J. Tersoff et D.R. Hamann ont montré par un modèle simplifié que nous présenterons au prochain chapitre que l'information spectrale physiquement intéressante contenue dans le courant tunnel est reliée à la densité locale d'états (Local Density of States, LDOS) à la surface de l'échantillon (Tersoff and Hamann, 1983; Tersoff and Hamann, 1985).

La densité locale d'états  $\rho(\vec{r}, E)$  de l'échantillon, i.e. densité d'états par unité d'énergie à une position donnée s'introduit naturellement de la façon suivante: soit  $\psi_k(\vec{r})$  la fonction d'onde à un électron correspondant à l'état  $k$  d'énergie  $E_k$ , la LDOS en  $\mathbf{r}$  s'écrit:

$$\rho(\mathbf{r}, E) = \sum_k |\phi_k(\mathbf{r})|^2 \delta(E - E_k) \quad (3.1)$$

La signification physique de cette grandeur est la suivante:  $\rho(\vec{r}, E)$  est la probabilité de trouver au point  $\mathbf{r}$  des électrons d'énergie  $E$  par unité de volume et d'énergie.

De manière à introduire une caractéristique cruciale du STM, on peut simplifier notre système expérimental et considérer un modèle quantique uni-dimensionnel où l'échantillon et la pointe n'interagissent pas et sont décrit chacun par un métal idéal dont les états électroniques sont remplis jusqu'à l'énergie de Fermi  $E_F$ . Les deux électrodes sont séparées par un gap de vide d'épaisseur  $z_0$  (valant typiquement de quelques angströms à une dizaine d'angströms). L'application d'une tension  $V_T$  positive entre l'échantillon et la pointe déplace les deux énergies de Fermi de  $eV_T$  l'une par rapport à l'autre. La convention utilisée ici est que ce potentiel positif est appliqué sur l'échantillon, augmentant donc les énergies électroniques dans la pointe (voir Fig. 3.1b). L'origine de l'axe  $z$  est indiquée à la jonction pointe-vide. La distance  $z_0$ , les travaux de sortie  $\phi_S$  et  $\phi_T$  de l'échantillon et de la pointe, ainsi que  $eV_T$  forment alors une barrière tunnel trapézoïdale pour les électrons. La mécanique quantique élémentaire (voir par exemple Wiesendanger, 1994) montre alors qu'un électron se trouvant dans la pointe (en  $z=0$ ) à l'énergie  $E_F$  la probabilité non nulle suivante de se trouver dans l'échantillon en  $z$ :

$$|\psi(z)|^2 = |\psi(0)|^2 e^{-2\kappa z}, \quad \kappa = \sqrt{\frac{m_0}{\hbar^2} (\phi_T + \phi_S - eV_T)}. \quad (3.2)$$

En utilisant  $m_0$  la masse d'un électron libre et des valeurs réalistes pour les travaux de sortie  $\phi \simeq 4-5\text{eV}$ ,  $2\kappa$  devient de l'ordre de  $20\text{nm}^{-1}$ : une variation de  $1\text{\AA}$  de  $z$  conduit à une variation de la probabilité tunnel de presque un ordre de grandeur. Cette dépendance exponentielle 3.2 de la probabilité tunnel par rapport à la distance pointe-échantillon ( $s$ ) se retrouve expérimentalement sur la dépendance du courant tunnel par rapport à  $s$  (Binnig *et al*, 1982a) et  $\kappa$  est alors appelé travail de sortie apparent. Cette dépendance est à l'origine de la résolution verticale extrêmement haute que peut atteindre le STM, à savoir le régime sub-picométrique à basse température. Ainsi typiquement une précision sur la valeur du courant tunnel meilleure que 10% requiert une stabilité  $\Delta z_0$  de la distance pointe-échantillon meilleure que  $0.05\text{\AA}$ , donc bien inférieure aux dimensions atomiques. Il s'agit là d'une exigence majeure pour le bon fonctionnement du STM: les vibrations mécaniques du système doivent être suffisamment atténuées pour assurer une stabilité de la jonction tunnel dans la gamme picométrique ou sub-picométrique.

D'autre part, on déduit de cette dépendance exponentielle que ne participe en général au courant

tunnel que le dernier atome du bout de la pointe, car des atomes situés à une distance inter-atomique typique de quelques angströms auront déjà une contribution exponentiellement inférieure. La faible extension latérale du phénomène tunnel, dominé par un seul atome, est donc à l'origine de la haute résolution spatiale du STM et explique la possibilité d'obtenir une résolution atomique. Enfin, comme nous l'avons mentionné, le courant tunnel est relié à la densité locale d'états, et la conjugaison de la haute résolution spatiale et énergétique du STM en font un instrument spectroscopique performant.

### 3.2.1 Modes d'imagerie.

#### 3.2.1.1 Mode topographique à courant constant.

Il s'agit du mode introduit dans le développement original de Binnig et collaborateurs (Binnig *et al.*, 1982b) et du mode le plus répandu d'imagerie. La hauteur de la pointe est constamment ajustée par une boucle de rétroaction électronique afin de maintenir le courant tunnel  $I_T$  constant pendant le balayage et enregistrée sous forme d'image  $z(x,y)$ . Si la surface présente une rugosité, ce mode permet en premier d'avoir une topographie d'ensemble de la surface puisque la pointe étant constamment asservie, elle ne risque pas en principe de toucher la surface.

Par ailleurs, comme nous le verrons en détail au prochain chapitre, sur une surface atomiquement plane présentant un travail de sortie apparent constant, la pointe suit un profil approximé par une courbe iso-densité de densité locale d'états intégrée en énergie (Integrated Local Density of States, ILDOS) appelé corrugation. Ainsi, des variations locales de DOS ou des variations locales de travail de sortie dues par exemple à des impuretés, donneront lieu à un déplacement supplémentaire  $\Delta z$  de la distance pointe-échantillon et seront visibles dans l'image STM. Dans cette situation, le processus tunnel, donc les images STM, est dominé par la structure de bande électronique de l'échantillon. Ceci peut donner lieu à des effets spectaculaires, par exemple dans les semiconducteurs où le contraste de l'image STM est très différent d'une simple topographie atomique de la surface (voir par exemple Feenstra, 1990) suivant qu'on regarde les états vides ou occupés de l'échantillon. Enfin, mentionnons que l'image STM dépend également fortement du mécanisme particulier de l'interaction pointe-surface et de la configuration des atomes de l'extrémité de la pointe. Les artefacts existent et le plus courant est le phénomène de double pointe, se produisant lorsque deux mini-pointes spatialement séparées participent en même temps au courant tunnel. L'image STM présente alors toutes ses caractéristiques en double! Dans ce mode, la vitesse de balayage est limitée par le temps de réponse de la boucle de rétroaction.

#### 3.2.1.2 Mode topographique à hauteur constante.

Ce mode est réservée à l'étude de surfaces planes présentant des corrugations faibles, au plus de quelques angströms. Le gain de la boucle de rétroaction est réglé pour ne compenser que les variations de très basses fréquence du courant. Ce mode présente l'avantage de pouvoir balayer rapidement. La rétroaction est en effet réglée pour ne pas avoir le temps de réagir à chaque petite variation locale de courant, donnant pour l'image  $z(x, y)$  une absence de contraste à petite échelle. Elle reflète essentiellement un relief moyen et on parle de mode à hauteur constante. L'image en courant contient elle l'autre partie de l'information. Ce mode peut également être utilisé en combinaison avec des mesures de spectroscopie systématique (voir chapitre suivant), afin de profiter de la hauteur quasi-constante obtenue.

### 3.2.2 Modes d'imagerie spectroscopique

Ces modes sont les plus sophistiqués de l'application du STM. Cela permet de sonder localement diverses propriétés de la surface ou de l'interface en fonction de la position. Une image spectroscopique (STS) est une image bidimensionnelle d'une grandeur accessible par effet tunnel à une énergie donnée. Cette grandeur peut-être la densité locale d'états  $dI/dV \propto \rho(\mathbf{r}, E)$ , le spectre de phonons en étudiant  $d^2I/dV^2$ , ou d'autres encore.

Il y a principalement deux façons d'effectuer une spectroscopie résolue spatialement. Le premier mode, introduit par Hamers *et al.* (Hamers, 1990), est un mode topographie-spectroscopie, (Current Imaging Tunneling Spectroscopy (CITS). Le second est un mode d'imagerie spectroscopique sélectif en énergie, Selective Energy Spectroscopic Imaging (SESI), utilisé par exemple par Hess *et al.* (Hess *et al.*, 1989) pour imager le réseau d'Abrikosov de vortex dans NbSe<sub>2</sub>.

Pour la CITS, la pointe est balayée sur la surface en mode topographique à courant constant ou à hauteur constante à une résistance tunnel déterminée par  $R_T = V_T/I_T$ . On détermine sur cette surface, une nouvelle grille de points formant définissant le cadre de l'image spectroscopique (de dimensions inférieures ou égales à celles l'image topographique). En chaque point de cette grille spectroscopique, le balayage xy est interrompu et la boucle de rétroaction ouverte de manière à figer la position de la pointe qui n'est alors plus asservie. Une spectroscopie  $I(V)$ , et/ou  $dI/dV$ , et/ou  $d^2I/dV^2$  est alors mesurée pour un point de consigne  $R_0 = V_0/I_0$  qui peut être différent des conditions de balayage  $R_T = V_T/I_T$ . Après chaque spectroscopie, le point de consigne de balayage  $R_T = V_T/I_T$  est rétabli et la boucle de rétroaction fermée de manière à asservir à nouveau la pointe. Le balayage peut ainsi reprendre jusqu'au point suivant de la grille spectroscopique.

Ce mode est long, et en général les nombreuses interruptions de balayage peuvent affecter la qualité de l'image topographique. Cependant son avantage incontestable est de donner accès à un spectre complet à toute énergie située dans la gamme d'énergie  $[-V_M, +V_M]$  sondée par la spectroscopie. Par ailleurs, il faut prendre garde au fait que ces images spectroscopiques peuvent avoir besoin d'une correction de distance (pointe-échantillon) si la hauteur  $z(x, y)$  des différents points de la grille spectroscopique dans l'image topographique n'est pas identique.

Pour le mode SESI, la pointe est balayée sur la surface en mode topographique à courant constant ou à hauteur constante à une résistance tunnel  $R_0 = V_0/I_0$  où  $V_0$  est nécessairement l'énergie à laquelle l'image spectroscopique  $dI/dV(V_0, x, y)$  doit être simultanément acquise. A l'inverse de la CITS ce mode est beaucoup plus rapide, à balayage continu, mais ne permet de mesurer qu'une image spectroscopique d'énergie donnée à la fois. Cette technique fait de plus nécessairement appel à une technique de détection synchrone, lock-in, que nous allons détailler après. Par ailleurs, ici encore les images spectroscopiques mesurées peuvent avoir besoin d'une correction de distance (pointe-échantillon) si la hauteur  $z(x, y)$  des différents points de l'image topographique n'est pas identique.

Dans chacun de ces modes, les spectres  $I(V)$  peuvent ou bien être obtenu par dérivation numérique des courbes  $I(V)$  ou directement mesuré par la technique de lock-in. Cette technique consiste à ajouter une petite tension alternative  $\Delta V = V_1 \cos(\omega t)$  à la tension tunnel DC  $V$ . La fréquence de modulation choisie doit être supérieure à la gamme fréquentielle de réponse choisie pour la boucle de rétroaction et comprise dans la bande passante du système. Cette tension AC module le courant tunnel dont on détecte l'amplitude  $A_1(V)$  de la composante de  $I(V + \Delta V)$  de fréquence  $\omega$  en phase avec  $\Delta V$ . Si  $V_1 \ll V$ ,  $A_1(V) \propto dI/dV(V)$ . De plus, l'amplitude  $A_2(V)$  de la composante de  $I(V + \Delta V)$  de fréquence  $2\omega$  est proportionnelle à  $d^2I/dV^2(V)$ . En effet, en développant  $I(V + \Delta V)$  en série de Taylor à l'ordre 2,

$$I(V + \Delta V) = I(V) + \Delta V \frac{dI}{dV}(V) + \frac{1}{2} \Delta V^2 \frac{d^2 I}{dV^2}(V) \quad (3.3)$$

et en remplaçant  $\Delta V$  par  $V_1 \cos(\omega t)$  et en utilisant l'identité  $\cos^2(\omega t) = (1 + \cos(2\omega t))/2$ , il vient:

$$I(V + \Delta V) = I(V) + V_1 \cos(\omega t) \frac{dI}{dV}(V) + \frac{1}{2} V_1^2 [1 + \cos(2\omega t)] \frac{d^2 I}{dV^2}(V) \quad , \quad (3.4)$$

ce qui montre bien que  $A_1(V) \propto dI/dV(V)$  et  $A_2(V) \propto d^2 I/dV^2(V)$ . Les fréquences typiques que nous avons utilisées sont de 0.7 à 1.1 kHz pour des amplitude de modulation de quelques mV rms.

### 3.3 Aspects théoriques du STM et de la STS

Tersoff et Hamann ont montré que dans les conditions typiques d'effet tunnel du STM, l'interaction entre la pointe et l'échantillon est suffisamment faible pour traiter ce problème au premier ordre en perturbation (Tersoff and Hamann, 1983; Tersoff and Hamann, 1985). Ces auteurs utilisent le formalisme de l'hamiltonien de transfert développé par Bardeen (Bardeen, 1961), dont nous donnons maintenant les principales expressions, avant de les utiliser dans le modèle de Tersoff et Hamann.

#### 3.3.1 Approches perturbatives

##### 3.3.1.1 Approche de Bardeen

Dans l'approche de Bardeen, développée pour traiter le cas des jonctions tunnel planaires, le courant tunnel résulte du faible recouvrement des orbitales électroniques de la pointe ( $\psi_\mu$ ) et de l'échantillon ( $\psi_\nu$ ). L'interaction entre la pointe et l'échantillon est négligée, et le courant tunnel s'exprime à partir à partir de la règle d'or de Fermi:

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{\mu\nu} [f(E_\mu)(1-f(E_\nu))] |M_{\mu\nu}|^2 [f(E_\nu)(1-f(E_\mu))] \delta(E_\mu - E_\nu + eV) \quad (3.5)$$

Dans cette expression, les valeurs propres  $E_\mu$  ( $E_\nu$ ) sont les énergies associées aux fonctions propres  $\psi_\mu$  ( $\psi_\nu$ ) des états électroniques non perturbés de la pointe (de l'échantillon). Les énergies  $E_\mu$  ( $E_\nu$ ) sont définies relativement au niveau de Fermi de l'électrode de la pointe (de l'échantillon).  $f$  est la fonction de Fermi-Dirac déterminant l'occupation des états électroniques dans les deux réservoirs à l'énergie  $E$  et à la température  $T$ . L'expression (3.5) assure que l'effet tunnel se produit d'un état occupé vers un état inoccupé et la présence de la fonction  $\delta$  garantit que cela se produit de façon élastique.  $V$  est la tension de polarisation tunnel.  $M_{\mu\nu}$  représente les éléments de matrice de la perturbation couplant les fonctions d'ondes non perturbées  $\psi_\mu$  et  $\psi_\nu$ . L'expression obtenue par Bardeen pour ces éléments de matrice s'écrit:

$$M_{\mu\nu} = \frac{\hbar^2}{2m_e} \int_{S_0} \vec{dS} (\psi_\mu^* \vec{\Delta} \psi_\nu - \psi_\nu \vec{\Delta} \psi_\mu^*) \quad (3.6)$$

Ils sont évalués sur une surface  $S_0$  quelconque se trouvant dans le vide entre les deux électrodes.

### 3.3.1.2 Modèle de Tersoff et Hamann

La difficulté principale de l'équation 3.5 est l'évaluation des éléments de matrice tunnel  $M_{\mu\nu}$  dans une approximation plus réaliste qu'un simple modèle uni-dimensionnel. Ces éléments de matrice dépendent de la position géométrique des atomes de l'échantillon et de la pointe ainsi que des fonctions d'onde électroniques aux énergies concernées. Puisque la tâche principale du STM est de produire une image de la surface de l'échantillon, on aimerait que idéalement la DOS de la pointe soit totalement plate autour de  $E_f$  pour pouvoir totalement la négliger. Malheureusement, malgré certaines tentatives pour déterminer la structure de la pointe par microscope à champ ionique, field-ion microscope (FIM) avant de les utiliser dans le STM (Kuk, Silverman, and Nguyen, 1988), aussi bien la géométrie réelle de l'extrémité de la pointe que sa composition chimique ne sont pas connues, donnant une DOS inconnue.

Dans le cas de la jonction tunnel du STM constituée d'une pointe devant une surface plane, Tersoff et Hamann (Tersoff and Hamann, 1983; Tersoff and Hamann, 1985) ont pu exprimer ces éléments de matrice en assimilant la pointe à un puits de potentiel sphérique de rayon  $R$ . On peut voir cela comme une réduction de la pointe à son dernier atome (i.e. celui qui est le plus proche de la surface qui contribue principalement au courant tunnel). Les fonctions d'onde de ce puits sont donc de type  $s$ , i.e. à symétrie sphérique. Sa densité d'état  $\rho_{pte}$  est supposé constante dans l'intervalle d'énergie d'intérêt. La distance entre la pointe et la surface est  $s$ .

Supposons la pointe orientée suivant l'axe  $z$  tel que l'échantillon soit parallèle au plan  $(x,y)$ . En appliquant les périodicités bidimensionnelles (2D) du cristal dans le plan  $(x,y)$ , les états électroniques dans le vide au voisinage de la surface sont décrits par des fonctions de Bloch dans le plan  $(x,y)$  et par une fonction exponentiellement décroissante suivant  $z$ :

$$\psi_\nu = \psi_{\mathbf{k}_\parallel, E} = \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}_\parallel, \mathbf{G}} e^{(\mathbf{k}_\parallel + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}} \exp(-\alpha_{\mathbf{k}_\parallel} z) \quad \text{où} \quad \alpha_{\mathbf{k}_\parallel} = \sqrt{|\mathbf{k}_\parallel|^2 + \kappa^2} \quad (3.7)$$

et  $\mathbf{k}_\parallel$  est le vecteur d'onde (parallèle à la surface) d'un état de Bloch 2D donné.  $\kappa$  est donné par une relation similaire à 3.2.  $\mathbf{G}$  est un vecteur d'onde quelconque du réseau réciproque 2D. Les  $C_{\mathbf{k}_\parallel, \mathbf{G}}$  correspondent aux coefficients apparaissant dans le développement en série de Fourier de la partie périodique de l'état de Bloch 2D de  $\psi_\nu$ . Les termes  $\alpha_{\mathbf{k}_\parallel}$  correspondent à l'inverse de la portée de l'état évanescent  $\psi_\nu$  à  $(\mathbf{k}_\parallel, E)$  fixés. Cela montre clairement que les états électroniques de vecteurs d'onde  $\mathbf{k}_\parallel \neq 0$  « tunneleront » moins bien que ceux de vecteurs  $\mathbf{k}_\parallel = 0$  car leur amplitude sera toujours plus faible.

Tersoff et Hamann obtiennent alors l'élément de matrice suivant:

$$M_{\mu\nu} = C_\nu \psi_\nu(\mathbf{r}) \quad (3.8)$$

où  $C_\nu$  est une constante et  $\mathbf{r}$  est le centre du puits de potentiel de la pointe, se trouvant à une distance

$s+R$  de la surface. Ainsi tous les éléments de matrice sont proportionnels aux fonctions d'onde de la pointe, évaluées au centre de courbure du puits de potentiel. En remplaçant cette expression dans celle du courant tunnel 3.5, il vient en faisant tendre  $T$  vers 0 et pour  $V$  petit devant les travaux de sortie divisés par  $e$ :

$$\sigma = \frac{I}{V} = 0.1 R^2 e^{2\kappa R} \rho_{pte}(E_f) \rho_{éch}(\mathbf{r}, E_f) . \quad (3.9)$$

Ceci montre que dans la limite de température nulle et de tensions appliquées petites devant les travaux de sortie, la conductance tunnel est proportionnel à la densité d'états de la pointe au niveau de Fermi, évaluée au centre de son rayon de courbure. De plus, comme  $|\psi_v(\mathbf{r})|^2 \simeq e^{-2\kappa(R+s)}$ , il vient  $I \simeq e^{-2\kappa s}$  et donc la dépendance exponentielle du courant tunnel en fonction de la distance pointe-échantillon, expérimentalement observée, est établie également par ce modèle. Dans la limite des petites tensions, l'expression (3.9) montre également que l'image à courant constant suit un contour iso-densité de la ILDOS autour de  $E_f$ . Tersoff et Hamann purent appliquer avec succès ce modèle au cas de mesures STM de surface métallique comme Au(110), présentant des superstructures de grandes périodes. En effet, l'approximation de fonctions uniquement de symétrie  $s$  pour la pointe les conduit à prédire, pour des conditions de tunneling typiques, i.e.  $R \sim 10^2-10^4 \text{ M}\Omega$ , une résolution instrumentale latérale exprimée par:

$$\sqrt{[2\kappa^{-1}(R+s)]} , \text{ qui pour } R+s=15 \text{ \AA} \text{ et une valeur de } \kappa \text{ typique vaut environ } 5 \text{ \AA} .$$

C'est là une limitation importante de ce modèle: il ne peut pas rendre compte de la résolution atomique, expérimentalement observée sur différents types de surface, pour des conditions de tunneling typiques.

### 3.3.1.3 Approche de Chen

Dans une vue plus microscopique du STM, en prenant en compte une structure atomique pour la pointe, J. Chen fut capable d'expliquer par des expressions analytiques la résolution atomique d'environ 2.5 à 3 angstroms obtenue en STM (Chen, 1990) sur des surfaces métalliques comme Au(111), Al(111) ou Cu(100), en supposant des états de symétrie  $d_{z^2}$  pour la pointe. Cette hypothèse est basée sur le fait que les matériaux utilisés pour la pointe sont en général le tungstène (W), le platine (Pt) ou l'iridium (Ir), métaux à bandes d. Des calculs et des expériences ont montré que W, par exemple, peut former des liaisons pendantes localisées en bout de pointe. Le contour suivie par la pointe STM dans une image à courant constant n'est alors plus un contour iso-densité de la ILDOS autour de  $E_f$  mais un contour plus abrupte faisant intervenir les dérivées des fonctions d'onde de surface de l'échantillon. La résolution latérale prédite, en fonction de la distance pointe-échantillon, pour différentes combinaisons d'états (s, p, ou d) de pointe et d'échantillon, est tracée sur la figure 3.2 ci-dessous. La partie hachurée indique les conditions permettant d'obtenir une vraie résolution atomique, i.e. avoir une résolution latérale comparable au rayon d'un atome réel. Ce modèle a toutefois des limitations car au-delà d'une distance pointe-échantillon de  $6 \text{ \AA}$ , le rayon apparent des atomes augmente de façon monotone au-delà de la distance interatomique typique, alors qu'expérimentalement, on constate qu'il est encore possible d'avoir la résolution atomique même pour de grandes résistances de jonction tunnel.

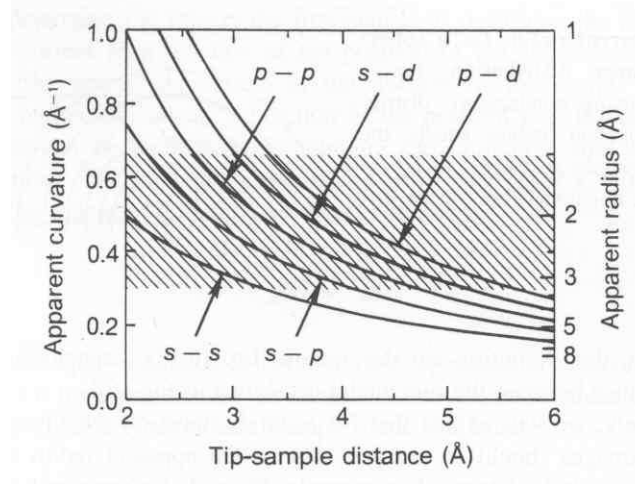


Fig 3.2: Résolution latérale en fonction de la distance pointe-échantillon. Pour différentes combinaisons d'états ( $s$ ,  $p$ , ou  $d$ ) de pointe et d'échantillon, la résolution latérale prédite est tracée en fonction de la distance pointe-échantillon. La partie hachurée indique les conditions permettant d'obtenir une vraie résolution atomique, i.e. avoir une résolution latérale comparable au rayon d'un atome réel. La distance minimale est limitée par le contact mécanique (environ  $2.5 \text{ \AA}$ ), donc la plupart des images avec une vraie résolution atomique sont obtenues avec des états de pointe  $p_z$  ou  $d_z$  (d'après Chen, 1990).

### 3.3.1.4 Dépendance $I(V)$

L'expression (3.9) obtenue par Tersoff et Hamann n'est valable que dans la limite de tensions négligeable devant le travail de sortie. Il est souhaitable de disposer d'une expression du courant tunnel valable dans une gamme de tensions plus élevées. Nous présentons ici les résultats des développements basés sur le travail de Selloni *et al.* (Selloni *et al.*, 1985) et Lang (Lang, 1986). L'expression généralisée proposée pour le courant tunnel est:

$$I(V, T, \mathbf{r}, s) \propto \int_{-\infty}^{+\infty} dE \rho_{\text{éch}}(E, \mathbf{r}, s) \rho_{\text{pte}}(E - eV) D(E, V, s) [f(E - eV) - f(E)] \quad (3.10)$$

où  $\mathbf{r}=(x,y)$  caractérise la position de la pointe relativement à l'échantillon et  $D(E, V, s)$  est un facteur de transmission de la barrière, dépendant de l'énergie  $E$ , de la tension  $V$  et de la distance pointe-échantillon  $s$  et  $T$  est la température. Cette expression est une simplification drastique du problème posé et élimine, par exemple, la dépendance en  $k_{\parallel}$  du facteur de transmission (voir plus loin chap. 3.3.4). C'est une expression cependant très largement utilisée permettant de décrire qualitativement la dépendance du courant tunnel avec la tension. En utilisant alors l'expression (3.25) présentée au chapitre 3.3.4 avec  $E=W$  et  $s=t$ , dont la validité est assez générale (Wolf, 1985), on a

$$D(E, V, s) = \exp \left[ -2 \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} s \sqrt{\left( \bar{\phi} - \frac{eV}{2} - E \right)} \right] \quad \text{où } \bar{\phi} \text{ est donné par (3.24).} \quad (3.11)$$

En supposant alors que  $D(E, V, s)$  varie peu sur les énergies sondées (voir chap. 3.3.4 pour le



domaine de validité de cette approximation), et en supposant que la densité d'états de la pointe est constante sur cette gamme d'énergie, il vient:

$$I(V, T, \mathbf{r}, s) \propto \rho_{pte}(E_F) D(E_F, V, s) \int_{-\infty}^{+\infty} dE \rho_{éch}(E, \mathbf{r}, s) [f(E - eV) - f(E)] . \quad (3.12)$$

En définissant  $g(E) = -\frac{\partial f(E)}{\partial E}$  et en dérivant (3.12) sous l'intégrale par rapport à  $V$ ,

$$\frac{dI}{dV}(V, T, \mathbf{r}, s) \propto \int_{-\infty}^{+\infty} dE \rho_{éch}(E, \mathbf{r}, s) g(E - eV) . \quad (3.13)$$

La fonction  $g(E - eV)$  est une courbe piquée autour de  $E = eV$  présentant un élargissement de type gaussien et une largeur à mi-hauteur valant  $\Delta(T) = 3.2kT$ . Ceci détermine la résolution en énergie des mesures spectroscopiques:  $\Delta(300K) \sim 80meV$  et  $\Delta(5K) \sim 1.5meV$ . Lorsque  $T$  tend vers 0,  $g(E)$  tend vers  $\delta(E)$ , la distribution de Dirac, et on a

$$\frac{dI}{dV}(V, T=0, \mathbf{r}, s) \propto \rho_{éch}(eV, \mathbf{r}, s) . \quad (3.14)$$

Ceci montre donc, dans le cadre des hypothèses énoncées plus haut, que la mesure de  $dI/dV$  à une énergie  $V$  donne accès à la densité locale d'états de surface de l'échantillon à cette même énergie. De plus en partant de l'expression (3.12) en utilisant l'expression (3.11) du coefficient de transmission, on peut exprimer  $s$  en fonction des termes restants:

$$s(\mathbf{r}, I, V) \propto \frac{1}{2\sqrt{\frac{2m\phi}{\hbar^2}}} \ln \left( \frac{\int_0^{eV} dE \rho_{éch}(E, \mathbf{r}) * \rho_{pte}(E_F)}{I} \right) \quad (3.15)$$

Cette expression montre que dans les conditions d'imagerie à courant constant ( $I$  et  $V$  fixés), et pour un plan atomique, la corrugation, i.e. la variation de distance pointe-échantillon  $s(\mathbf{r})$  lorsque la pointe est balayée sur la surface, suit un contour iso-densité de la LDOS  $\rho_{éch}(E, \mathbf{r})$  intégrée entre 0 et  $eV$  (ILDOS).

### 3.3.2 Approches non perturbatives

On trouvera les références utilisées dans ce paragraphe, par exemple dans le volume III de l'ouvrage de H.J. Guentherodt et R. Wiesendanger (Guentherodt and Wiesendanger, 1996).

Des approches non perturbatives de l'effet tunnel, fondées sur la méthode des fonctions de Green, ont été importantes pour justifier la validité de l'approche de l'hamiltonien perturbatif de transfert à la Bardeen. Il a été montré que ce traitement perturbatif devient faux lorsque la distance pointe-échantillon devient trop petite et qu'elle donne lieu à un recouvrement important des fonctions d'onde. L'approximation d'électrodes indépendantes où les états de la pointe et de l'échantillon sont décrits par des fonctions d'onde non perturbées n'est plus valide. La proche proximité mène à une distorsion significative de la structure électronique locale, accompagnée par un réarrangement de

charge significatif. Il y a notamment apparition d'états localisés induits par la pointe, Tip Induced Localized States (TILS) sur des sites spécifiques, entraînant une déviation du courant tunnel de la proportionnalité à la densité locale d'états de l'échantillon non perturbé, comme déduit par Tersoff et Hamann. Typiquement ces TILS peuvent apparaître dès que la distance pointe-échantillon est inférieure à environ 4 angströms.

### 3.3.3 Forces en présence entre pointe et échantillon

En fonction de la distance  $s$  entre l'atome de la pointe le plus proche de la surface et la surface de l'échantillon, différentes forces dominent (voir par exemple Chen, 1990). Voici les différents cas:

- $s > 100 \text{ \AA}$  interaction mutuelle négligeable
- $10 \text{ \AA} < s < 100 \text{ \AA}$  interaction attractive de Van der Waals ( $E \sim \text{meV/atome}$ )
- $3 \text{ \AA} < s < 10 \text{ \AA}$  interaction attractive: effet tunnel et échange d'électrons ( $E \sim 0.1 \text{ eV/atome}$ )
- $s < 3 \text{ \AA}$  interaction répulsive entre noyaux atomiques (varie très abruptement)

De plus lorsque la jonction tunnel est polarisée, il faut prendre en compte l'effet de la polarisation des fonctions d'onde sous l'effet du champ électrique. Cet effet est en général faible et peut être pris en compte, de même que l'interaction de van der Waals, par une théorie de perturbation stationnaire (Chen, 1990). Expérimentalement, l'effet du champ électrique sur les quantités mesurées par STM, en particulier spectroscopiques, peut être testé en faisant varier la distance pointe échantillon.

### 3.3.4 Caractéristiques générales de modèles développés pour les jonctions planaires

Nous présentons maintenant une approche différente dont on peut trouver les références dans (Duke, 1969) et (Wolf, 1985), qui fournit et discute les expressions obtenues pour le coefficient de transmission dépendant du vecteur d'onde  $\mathbf{k}_{\parallel}$ , noté  $k_i$  dans la suite.

Nous gardons ici les notations de Wolf.

Le point de départ est indiqué sur la figure 3.3. Il s'agit de calculer le courant traversant la jonction entre les métaux 1 et 2. Chaque métal est supposé décrit par un système d'électrons libres et une fonction de Fermi d'équilibre; avec  $\mu_1 - \mu_2 = eV$ , on définit:

$$f_1 = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E_1 - \mu_1}{kT}\right)} \equiv f(E) \quad \text{et} \quad (3.16)$$

$$f_2 = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E_2 - \mu_2}{kT}\right)} \equiv f(E + eV) \quad (3.17)$$

L'énergie  $E_i = E$  d'un état électronique est donc mesurée conventionnellement depuis le bas de la bande de conduction du métal 1.  $\mu_1$  et  $\mu_2$  sont les niveaux de Fermi mesurés à partir des bas de bande respectifs de 1 et 2. Une tension  $V$  positive est supposée, conventionnellement, abaissée le niveau de Fermi de l'électrode 2. La densité de courant net s'écrit  $J = J_{21} - J_{12}$ :

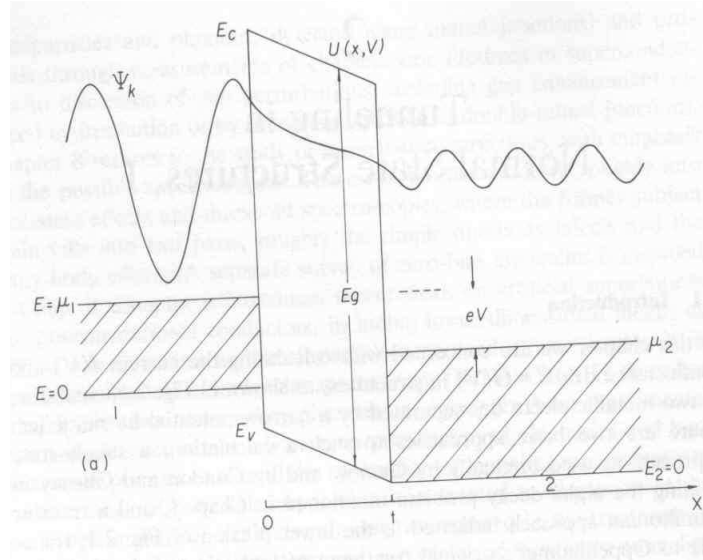


Fig 3.3: Fonction d'onde stationnaire étendue sur toute la structure tunnel (d'après Wolf, 1985).

$$J_{12} = \frac{2e}{(2\pi)^3} \iiint d^2 k_t dk_x \left( \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k_x} \right) D(E_x, V) f(E) [1 - f(E + eV)] \quad (3.18)$$

$$J_{21} = \frac{2e}{(2\pi)^3} \iiint d^2 k_t dk_x \left( \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k_x} \right) D(E_x, V) f(E + eV) [1 - f(E)]$$

$$J = \frac{2e}{(2\pi)^2 \hbar} \int_0^\infty dE_x [f(E) - f(E + eV)] \iint d^2 k_t D(E_x, V) \quad (3.19)$$

Pour obtenir  $J_{12}$ , on doit intégrer sur tous les états  $\mathbf{k}$  disponibles dans l'électrode 1, en pondérant chaque  $\mathbf{k}$  par la vitesse de groupe

$$v_x = \left( \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k_x} \right), \quad (3.20)$$

en multipliant par le coefficient de transmission  $D(E_x, V)$  et par les fonctions de Fermi assurant que l'état initial 1 est occupé et l'état final 2 libre. Le facteur 2 représente la dégénérescence de spin.

Pour arriver à l'expression (3.19) de  $J$ , on utilise (3.20) et  $E = E_t + E_x = \frac{\hbar^2 k_t^2}{2m} + \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m}$  pour transformer l'intégrale sur  $k_x$ .

Comme  $E_x = E - \hbar^2 k_t^2 / 2m$ , le coefficient de transmission  $D(E_x, V)$  dépend de  $k_t$ . Il dépend aussi de  $V$  qui distord la barrière tunnel comme  $U(x, V) = U(x, 0) - eVx/t$  où  $t$  est l'épaisseur de la barrière. Ce coefficient a pu être calculé exactement dans le cas unidimensionnel de faible

transmission (Harrison, 1961) et vaut:

$$D(E_x) = g \exp(-2K) \quad \text{où} \quad (3.21)$$

$$K = \int_0^t \kappa(x, E_x) dx \quad \text{avec} \quad \kappa(x, E_x) = \sqrt{\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right) \sqrt{[U(x) - E_x]}} \quad (3.22)$$

La généralisation à trois dimensions est discutée par Harrison, et (3.21) reste valide. On retrouve donc à nouveau une décroissance exponentielle du coefficient de transmission à travers la barrière tunnel avec un facteur 2. L'expression (3.22) de  $D(E_x)$  montre qu'il atteint un maximum de transmission pour les états occupés d'énergie  $E_x$  la plus élevée. Ceci se produit précisément pour  $k_t=0$  et  $E_t=0$ , donc  $E_x=E$ . Ceci montre deux choses importantes: plus l'énergie totale d'un électron est élevée, plus sa probabilité de transmission est importante, et d'autre part, à énergie totale  $E$  fixée, les états ne possédant pas de composante  $k_t$  ( $k_t=0$ ) sont mieux transmis que ceux possédant une composante  $k_t$  non nulle. Ce dernier point traduit une dépendance angulaire du coefficient de transmission. Dans le cas simplifié d'une barrière carrée  $U(x)=U_0$ , avec  $U_B=U_0 - \mu_l$ ,  $k_x=k_F \cos \phi$ ,  $E_x = \mu_l (1 - \sin^2 \phi)$  et pour une énergie totale fixée  $E=\mu_l$  et un angle  $\phi$  variant on obtient (Wolf, 1985):

$$D \simeq \exp(-2\kappa t) \exp\left(-\kappa t \frac{\mu_l \sin^2 \phi}{U_B}\right) \quad (3.23)$$

Une application numérique montre que cette sélectivité en angle est plus importante dans le cas des jonctions planaires que du STM: avec les valeurs de Wolf  $U_B=1\text{eV}$ ,  $t=2\text{nm}$ ,  $\mu_l=5\text{eV}$  et  $m=m_e$ , il vient  $\phi = 8^\circ$  pour une transmission diminuée de  $e^{-1}$ , tandis qu'avec  $U_B=4\text{eV}$ ,  $t=0.7\text{nm}$ , les autres valeurs étant identiques, il vient  $\phi = 20^\circ$ .

D'un point de vue pratique, les conclusions exprimées par Wolf concernant l'expression du coefficient de transmission tunnel (3.21), sont qu'il sera en général bien approximé par le résultat Wentzel-Kramers-Brillouin (WKB) concernant l'exposant, qui lui-même doit être déterminé par l'isolant tunnel (le vide pour le STM). Le préfacteur  $g$  ne sera par contre pas connu précisément mais devrait varier lentement avec l'énergie. Les dépendances de  $D(E_x, V)$  par rapport à  $E_x$  et à  $V$  peuvent alors être indiquées. En définissant les grandeurs  $\phi(x) = U(x) - \mu$  et  $W = E_x - \mu$  par rapport au niveau de Fermi, on obtient alors pour  $g=1$  et  $\bar{\phi} = \int_{x_1}^{x_2} \phi(x) dx$  : (3.24)

$$D(W, V) = \exp\left[-2\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} t \sqrt{\left(\bar{\phi} - \frac{eV}{2} - W\right)}\right], \quad (3.25)$$

dont le développement au premier ordre en énergie donne

$$D(W, V) \simeq \exp(-2\kappa_0 t) \exp\left(\frac{eV}{2E_0}\right) \exp\left(\frac{W}{E_0}\right) \quad \text{pour } eV, W \text{ petit devant } \bar{\phi} \quad (3.26)$$

$$\text{avec } \kappa_0 = \sqrt{\frac{2m\bar{\phi}}{\hbar^2}} \quad \text{et} \quad E_0 = \frac{\bar{\phi}}{\kappa_0 t} \quad (3.27)$$

On voit que  $D$  varie exponentiellement en  $V$  et  $W$  sur une échelle d'énergie définie par le paramètre

$E_0$ , qui est typiquement de l'ordre de 0.1eV dans le cas des jonctions planaires mais de 1eV dans le cas du STM. Ceci montre la gamme d'énergie sur laquelle la version intégrale du résultat de Tersoff et Hamann peut-être utilisé. Les effets de la température, de charge image, asymétrie de la barrière tunnel... peuvent ensuite être pris en compte.

### 3.3.5 Effet tunnel vers un métal isotrope/anisotrope

Nous terminons cette partie théorique en discutant un point important pour nous, en l'occurrence, les différences existant entre l'effet tunnel d'une pointe vers un métal isotrope, qui sera le prototype d'un matériau à surface de Fermi fermée, et l'effet tunnel se produisant d'une pointe vers un matériau à surface de Fermi ouverte (cas de la plupart des matériaux lamellaires suffisamment anisotropes, par exemple du graphite, des quasi-1D et 2D à ODC, des supraconducteurs à haute température critique...). Ceci est important car comme nous l'avons vu dans le chapitre 2, les composés que nous avons étudiés au cours de cette thèse présente une surface de Fermi ouverte, dont l'axe est perpendiculaire au plan des couches, et est approximativement parallèle à la direction tunnel: z. Nous nous appuyons pour cette discussion sur (Renner, 1993) et (Cren, 2000).

Tout d'abord, mentionnons une différence importante entre la géométrie de jonction planaire et celle de STM. La première présente une vraie invariance par les translations parallèles au plan, impliquant la conservation de la composante  $k_{||}$  du vecteur d'onde au cours d'un processus tunnel élastique. Au contraire la dernière n'est pas invariante par translation et donc dans le cas du STM  $k_{||}$  n'est pas conservé. D'autre part, nous avons vu au paragraphe précédent que la dépendance angulaire du coefficient de transmission entraînait qu'à énergie totale  $E=E(\mathbf{k})$  fixée, les états électroniques ne possédant pas de composante  $k_{||}$  ( $k_{||}=0$ ) étaient mieux transmis que ceux possédant une composante  $k_{||}$  non nulle.

#### 3.3.5.1 Matériaux isotropes 3D

Pour un métal 3D ayant une surface de Fermi sphérique la probabilité de sonder les électrons d'états  $k_{||}$  proche de zéro est la plus importante puisque ces états sont accessibles. Dans ce cas, le STM sonde essentiellement les électrons ayant un vecteur d'onde presque normal à la surface, situé à l'intérieur d'un certain cône, dont la projection sur un plan parallèle à la surface étudiée est le disque noir représenté sur la figure 3.4. On peut alors montrer que la spectroscopie va refléter la densité d'états  $\rho(E_{\perp})$  le long de  $k_{\perp}$ . Comme l'échantillon est isotrope, la dispersion en énergie est isotrope et donc la densité d'état en énergie totale ne dépend pas de la direction. Le résultat 3.14:

$$\frac{dI}{dV}(V, T=0, \mathbf{r}, s) \propto \rho_{ech}(eV, \mathbf{r}, s) \text{ est alors valide.}$$

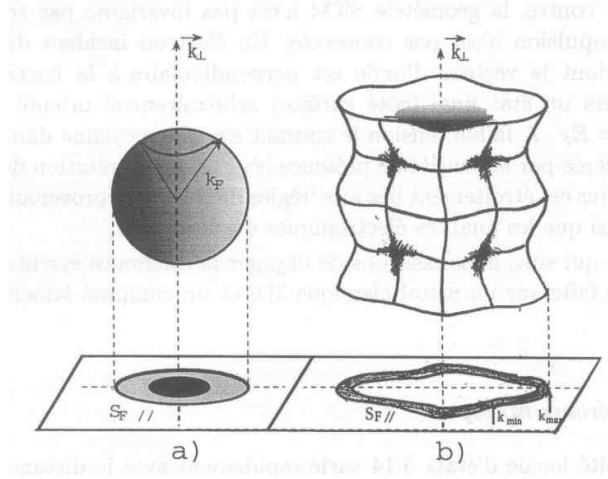


Fig 3.4: Surface de Fermi d'un métal classique (a) et d'un composé lamellaire (b). La projection de la surface de Fermi sur le plan  $k_{\perp} = \text{constante}$  est un disque de rayon  $k_F$  dans le cas du métal classique et une couronne gondolée dans le cas du lamellaire (d'après Cren, 2000).

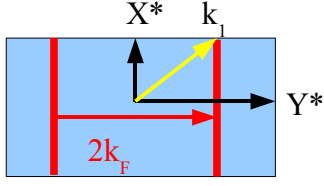
### 3.3.5.2 Matériaux anisotropes quasi-2D

A l'inverse, dans le cas d'un matériau anisotrope lamellaire, présentant une forte anisotropie perpendiculaire aux couches et une anisotropie faible dans le plan des couches (la surface de Fermi n'est pas ouverte dans le plan parallèle aux couches), la surface de Fermi obtenue est de type cylindrique et légèrement gondolée suivant la direction  $k_{\perp}$  comme le montre la figure 3.4(b). Ce cas correspond aux conducteurs quasi-2D type NbSe<sub>2</sub> ou au supraconducteur BiSrCaCuO. La notion de cône tunnel valable pour une surface de Fermi sphérique n'est donc plus valable ici puisqu'il n'y a plus aucun état disponible de vecteur d'onde  $k_{\parallel}=0$ . Les vecteurs d'ondes  $k_{\parallel}$  accessibles sont confinés sur un anneau fin de rayon presque constant  $k_{\parallel} \approx k_0$ . Dans ce cas, on peut montrer que la conductance tunnel est proportionnelle à T=0 à la densité d'états bi-dimensionnelle associée au plans:

$$\frac{dI}{dV} \propto \rho_{2D}(E_F + eV) \quad (3.28)$$

### 3.3.5.3 Matériaux anisotropes quasi-1D

Considérons pour finir le cas d'un matériau quasi-1D où la surface de Fermi est cette fois en plus fortement anisotrope dans le plan des couches, i.e. ouverte dans une des directions  $k_x$  ou  $k_y$ , parallèles au plan des couches. Dans ce cas, les états sondés par effet tunnel seront préférentiellement ceux de vecteur d'onde  $|k_{\parallel}|$  de plus petit module, i.e. typiquement  $|k_{\parallel}| \approx k_F$ . A titre d'exemple, calculons dans le cas du bronze bleu et de NbSe<sub>3</sub> les deux valeurs extrêmes prises par  $|k_{\parallel}|$  dans la première zone de Brillouin du plan parallèle aux couches, en supposant la surface de Fermi parfaitement 1D (ce qui est une bonne approximation car le gondollement est faible), et en ne considérant qu'un feuillet pour simplifier:



$$\text{Pour le bronze bleu: } X_* = \frac{2\pi}{|a+2c|} \quad \text{et} \quad Y_* = \frac{\pi}{|b|}$$

$$\text{Pour le NbSe}_3: \quad X_* = \frac{\pi}{|c|} \quad \text{et} \quad Y_* = \frac{\pi}{|b|}$$

Fig 3.5: Première zone de Brillouin et surface de Fermi 1D dans le plan des couches de composés lamellaires anisotropes sondées par STM.

La valeur la plus petite prise par  $|\mathbf{k}_{\parallel}|$  est pour bronze bleu (BB) et pour  $\text{NbSe}_3$   $|\mathbf{k}_{\parallel}|_{\min}^{\text{NbSe}_3} = k_F \simeq 0.23 \text{ \AA}^{-1}$  et  $|\mathbf{k}_{\parallel}|_{\min}^{\text{BB}} = k_F \simeq 0.31 \text{ \AA}^{-1}$ . La valeur la plus grande prise par  $|\mathbf{k}_{\parallel}|$  est obtenue pour le vecteur jaune  $k_1$  sur la figure 3.5:  $|\mathbf{k}_{\parallel}|_{\max} = k_1$ , qui vaut  $|\mathbf{k}_{\parallel}|_{\max}^{\text{NbSe}_3} = k_F \simeq 0.30 \text{ \AA}^{-1}$  et  $|\mathbf{k}_{\parallel}|_{\max}^{\text{BB}} = k_F \simeq 0.45 \text{ \AA}^{-1}$ . Pour estimer l'effet de ces valeurs numériques sur une éventuelle anisotropie de l'effet tunnel correspondant à ces états électroniques, utilisons la relation (3.7),

en  $\exp(-2\alpha_{\mathbf{k}_{\parallel}+\mathbf{G}}z)$  avec  $\alpha_{\mathbf{k}_{\parallel}} = \sqrt{|\mathbf{k}_{\parallel}|^2 + \kappa^2}$  qui caractérise la longueur caractéristique d'affaiblissement exponentiel de l'état de vecteur d'onde  $\mathbf{k}_{\parallel}$  avec la distance  $z$  à la surface. La valeur principale du courant sera obtenu pour  $\mathbf{G}=0$  qui donne le fond continu non corrugué du courant tunnel. Calculons maintenant ce terme d'affaiblissement pour les états  $|\mathbf{k}_{\parallel}|_{\min}$  et  $|\mathbf{k}_{\parallel}|_{\max}$  correspondant aux valeurs précédemment obtenues pour les valeurs typiques  $\kappa = 1.0 \text{ \AA}^{-1}$  et  $z \simeq 8 \text{ \AA}$  :

$$\exp(-2(\alpha_{|\mathbf{k}_{\parallel}|_{\max}^{\text{BB}}} - \alpha_{|\mathbf{k}_{\parallel}|_{\min}^{\text{BB}}})z) \simeq 1.9 \quad \text{et} \quad \exp(-2(\alpha_{|\mathbf{k}_{\parallel}|_{\max}^{\text{NbSe}_3}} - \alpha_{|\mathbf{k}_{\parallel}|_{\min}^{\text{NbSe}_3}})z) \simeq 1.3 \quad (3.29)$$

Ceci montre qu'il y a une légère dépendance angulaire de l'effet tunnel vers les états dans le plan de  $|\mathbf{k}_{\parallel}|_{\min} \simeq k_F$  devant ceux de  $|\mathbf{k}_{\parallel}|_{\max} = k_1$  pour BB et  $\text{NbSe}_3$ . Toutefois l'ordre de grandeur obtenu étant très proche de 1, nous considérerons que pour ces composés, tout comme pour les quasi-2D, la relation (3.28)  $\frac{dI}{dV} \propto \rho_{2D}(E_F + eV)$  reste approximativement valable.

### 3.4 Dispositif expérimental

Le STM utilisé au cours de ce travail de thèse est un microscope basse température (5K) de la société Omicron: le LT-STM (Becker *et al.*, 1997), fonctionnant sous ultra-haut-vide (UHV). Ce système est conçu pour permettre des mesures spectroscopiques fiables à basse température. Il est le résultat accompli de la combinaison des quatre difficultés technologiques suivantes, permettant la réalisation d'un système à l'état de l'art.

- l'ultra-vide
- l'isolation des vibrations mécaniques
- la basse température
- la mesure par STM

La stabilité de ce STM est bien meilleure à basse température qu'à température ambiante, et la

conception de cet appareil de mesure assure que toute la tête du STM, comprenant notamment l'échantillon et la pointe, est thermalisée de façon homogène à basse température. Ce système est constitué de trois enceintes: un sas d'introduction, une chambre de préparation et la chambre de mesure du STM. Ces trois chambres peuvent être isolées les unes des autres à l'aide de différents types de vannes et possèdent chacune leur propre système de pompage. Ce système permet le clivage d'échantillons lamellaires ou semiconducteurs, la déposition de couche métallique et la préparation de pointes. La figure présente une photo de ce dispositif expérimental tel qu'il est installé au laboratoire.

1. **Le sas:** Cette chambre permet l'introduction des pointes et des échantillons depuis l'extérieur vers l'intérieur de l'environnement UHV, sans dégrader l'ultra-haut-vide des deux autres chambres. Un manipulateur magnétique assure le transfert des pointes et des échantillons vers la chambre de préparation.

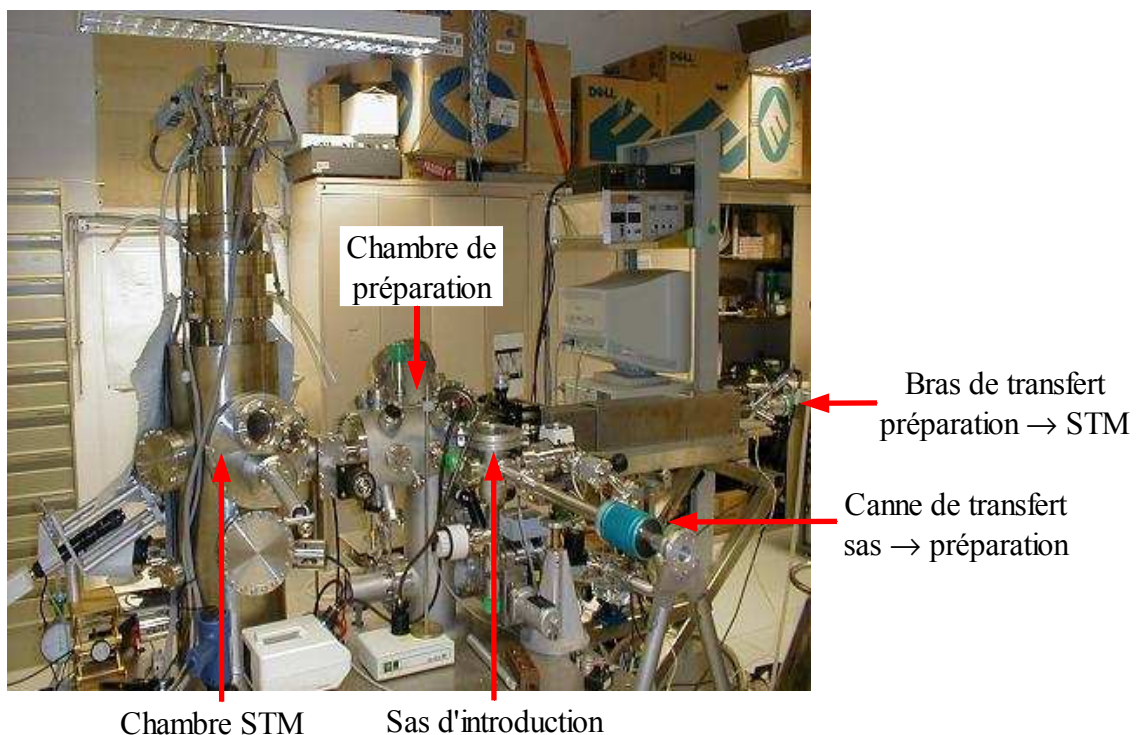


Fig 3.6: Photo du UHV-LT-STM. Les trois enceintes à vide sont indiquées.

Il est pompé par une pompe turbo-moléculaire en série sur une pompe primaire sèche. Deux jauges, primaire et secondaire permettent la mesure du vide. Il permet d'atteindre en quelques heures un vide situé dans la gamme  $10^{-8}$  mbar.

2. **La chambre de préparation:** Elle permet le clivage d'échantillons lamellaires ou semiconducteurs, la déposition de couche métallique, le chauffage d'échantillons ou de pointes, la préparation de pointes et le stockage d'échantillons ou de pointes. Elle ne dispose pas d'outil d'analyse de surface de type diffraction d'électrons lents (LEED) ou spectroscopie Auger, ou de canon à ions pour le bombardement ionique. Les procédures détaillées de préparation des échantillons et des pointes sont décrits dans les chapitres suivants. Le clivage d'échantillons s'effectue à l'aide d'un petit marteau monté sur un manipulateur fixé sur un passage rotatif. Le dépôt de couche métallique se fait par effet Joule, en évaporant de l'or (Au) mouillé sur un filament de tungstène. Il n'y a pas de dispositif de contrôle précis de la quantité de matériau évaporé. La



fonction de ce dépôt est de fournir une surface métallique « propre » pour le test de la pointe pendant les mesures STM. Le dégazage de la pointe ou de l'échantillon peut se faire sur le bras de transfert de manière directe, un courant traverse l'échantillon ou la pointe, ou indirecte, une résistance fixée sur des pièces métalliques en contact thermique avec l'échantillon ou la pointe chauffe ces derniers. Pour la préparation de pointes en tungstène, possédant toujours une couche d'oxyde natif en surface dont on souhaite se débarrasser sous UHV, une électrode de tantale manipulable peut être mise en contact électrique avec la pointe à désoxyder. La pointe est chauffée en contrôlant la densité de courant la traversant, le changement de couleur de la pointe lorsque sa température augmente et la pression de la chambre. Cette même électrode de tantale est également utilisée pour mettre la pointe en situation d'émission de champ, afin d'évaluer son rayon de courbure rendre plus stable son extrémité en favorisant la migration d'atomes sous champ. Un emplacement de stockage permet de garder 5 échantillons ou pointes dans la chambre de préparation. Plusieurs hublots permettent le contrôle optique des opérations précédemment mentionnées. Deux vannes à tiroir isole cette chambre du sas et de la chambre STM. Une pompe ionique, une pompe turbomoléculaire et une pompe à sublimation de titane sont placées sur la partie inférieure de la chambre. Une jauge Bayard-Alpert permet la mesure de la pression de cette enceinte, qui se situe typiquement dans la gamme UHV:  $10^{-11}$ - $10^{-10}$  mbar. Un bras de transfert à soufflet permet le transfert simultané de deux échantillons ou pointes de la chambre de préparation vers la chambre du STM. Cette enceinte ainsi que le sas, ont été conçus et fabriqués au laboratoire en s'inspirant du LT-STM complet fabriqué par Omicron.

**3. La chambre du STM:** Cette chambre est conçue sur le principe de cryostat à garde d'azote, introduits dans un environnement à ultra-haut vide. Au bas des cryostats concentriques se trouve la tête de mesure du STM. Un écran thermique doré rotatif est fixé sur la partie basse de chacun des cryostats. Ils permettent de maintenir la tête du STM dans un environnement thermostaté homogène dont la température est fixée par celle du cryostat interne, et isolent la tête de mesure des radiations de corps noir provenant des parois externes de la chambre qui sont à température ambiante. Les fluides cryogéniques utilisés sont l'azote et l'hélium. L'autonomie de travail est typiquement d'une vingtaine d'heures à 5K ou à 77K. La tête de mesure du STM est suspendu par des ressorts fixés au-dessus des cryostats, assurant à la fois un mécanisme d'amortissement des vibrations et d'isolation du bâti. Un second système d'amortissement par courants de Foucault est utilisé, à l'aide d'une couronne d'ailettes de cuivre fixée au bas de la tête et d'une partie complémentaire solidaire du bâti constituée d'aimants. Enfin, un troisième système d'amortissement est utilisé: l'ensemble des trois enceinte du dispositif STM sont montés sur un épais châssis en inox, reposant sur une dalle de béton d'environ un mètre de profondeur, mécaniquement isolée du sol à l'aide d'élastomères et d'une couche de sable. Ces trois étages d'amortissement en série ont pour but de filtrer les vibrations mécaniques et acoustiques provenant de l'environnement extérieur en contact avec le bâti du STM, dont l'amplitude typique à très basse fréquence est de l'ordre de  $100\text{nm}$ . Ces trois étages d'isolation permettent d'atténuer l'amplitude de ces vibrations typiquement d'un facteur  $10^6$ , assurant une stabilité de la distance pointe-échantillon de l'ordre de  $0.01$  angström à 5K. La stabilité mécanique du système en position de mesure tunnel, est typiquement de  $4$  à  $10$  pm à 300K, de  $2$  à  $4$  pm à 63-77K, et inférieure au picomètre à 5K. Le changement de conductivité du cuivre avec la température joue probablement le plus grand rôle dans le changement de la stabilité du système, car il intervient directement au niveau du système d'amortissement par courant de Foucault. A basse température (77K ou 5K), la dérive thermique du système est typiquement inférieure à 100mK en une heure. Par ailleurs, le capteur de température utilisé dans notre système comme thermomètre est une diode en silicium. Après calibration, la précision absolue de la mesure de température de la tête STM est inférieure à la centaine de milliKelvin.

La pointe du STM est fixée au sommet d'un tube piézo-électrique dont le schéma est représenté

figure 3.7. Ce tube permet de déplacer la pointe dans toutes les directions du plan (x, y) à l'intérieur d'une aire totale de balayage de  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$  à 300K, et suivant z avec une amplitude totale de variation de  $1.6 \mu\text{m}$ . L'amplitude de ces déplacements est environ 5 fois plus faible à 5K. Ce tube est fixé sur une table X-Y-Z constituant trois moteurs piézo-électriques inertiels permettant de déplacer la pointe sur des distances plus importantes: à l'intérieur d'une aire de  $5 \times 5 \text{mm}^2$  dans le plan (X,Y) et sur une distance de 1cm suivant Z. Dans ce système la tension de polarisation entre la pointe et l'échantillon est appliquée sur l'échantillon, la pointe se trouvant à la masse. Le courant tunnel est amené depuis la pointe jusqu'à un convertisseur courant-tension de gain  $10^8$  situé immédiatement au

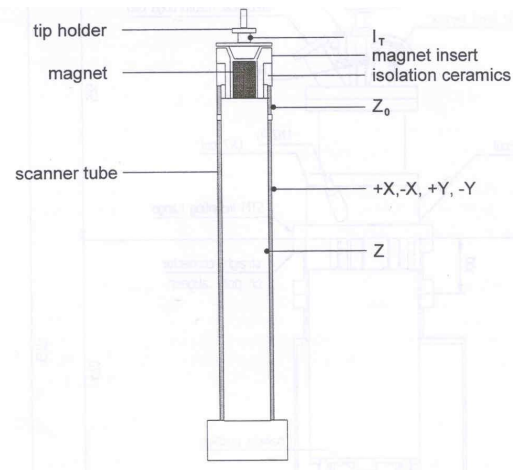


Fig 3.7: Schéma du tube piézo-électrique du LT-STM au bout duquel est fixé la pointe métallique du microscope (d'après documentation Omicron).

sommet du STM (à l'extérieur de l'enceinte UHV). L'électronique de contrôle en temps réel, ainsi que le logiciel de commande (logiciel Scala version 5.0) du STM sont également fabriqués par Omicron.

Un carrousel de stockage permet de conserver 6 pointes ou échantillons à l'intérieur de la chambre. Une pince de transfert à soufflet assure le transfert d'échantillon ou pointe du bras de transfert vers la tête ou le carrousel du STM. Une pompe ionique est placée sous la partie inférieure de la chambre, couplée à un sublimateur de titane. Deux autres brides accueillent une jauge Bayard-Alpert pour une gamme UHV et un quadropôle pour l'analyse par spectrométrie de masse des espèces chimiques résiduelles présentes dans l'enceinte du bâti UHV. La pression typique dans la chambre STM est de  $4.10^{-11}$  mbar à température ambiante.

Enfin, concernant l'analyse générale des images STM j'ai utilisé le logiciel Scala 5.0 d'Omicron. Pour l'analyse de Fourier des images STM j'ai utilisé les logiciels SPIP (logiciel commercialisé par la société Image Metrology), Analysis (logiciel dédié à l'analyse d'images de microscopie électronique en transmission commercialisé par la société Soft Imaging) et Scion Image (logiciel libre développé par la société Scion). Pour l'analyse des données spectroscopiques, j'ai utilisé le logiciel Origin permettant d'effectuer assez simplement des dérivées numériques pondérées, et de réduire ainsi efficacement le bruit du signal dérivé.



## 4 Microscopie à effet tunnel du bronze bleu au rubidium ( $\text{Rb}_{0.3}\text{MoO}_3$ ) à basse température

### 4.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons tout d'abord les principales caractéristiques cristallographiques et physiques du bronze bleu. Puis l'état de l'art concernant des expériences menées sur le bronze bleu par des techniques sensibles à la surface, rayons X en incidence rasante, photoémission, STM est présenté. Le mode de préparation des échantillons et des pointes adopté pour l'expérience est ensuite décrit. Les résultats expérimentaux que j'ai obtenu par UHV-LT-STM dans la phase métallique (à température ambiante) et dans la phase ODC (à basse température) sont ensuite présentés.

Nous montrons que contrairement aux résultats obtenus dans le passé, pour une surface préparée sous UHV, l'ODC peut-être observée par STM. De façon surprenante, la modulation de l'ODC mesurée par STM ne se trouve pas principalement, comme on l'attendait, sur les sites correspondant aux octaèdres  $\text{MoO}_6$  de type II et III, mais sur le  $\text{MoO}_6$  de type I. Ceci est discuté et comparé avec le résultat de calculs ab initio donnant le contour iso-densité de la densité d'états locale intégrée en énergie (Integrated Local Density of States: ILDOS) dans la gamme d'énergie sondée en STM, ce qui permet de mieux comprendre nos résultats obtenus par STM.

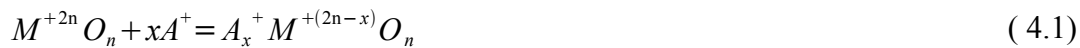
De plus, nos mesures STM mettent en évidence que cette ODC possède en surface des déviations importantes de  $q_b$ , composante suivant  $b^*$  du vecteur d'onde ODC, par rapport à sa valeur de volume, ce que nous avons appelé inhomogénéités du vecteur d'onde. De manière à comprendre la physique de ces inhomogénéités, et en particulier le rôle joué par les atomes alcalins de surface sur les propriétés électroniques de la couche de surface du bronze bleu, nous avons mis en place une collaboration avec des chercheurs de l'Institut de la Matière Condensée de Barcelone (ICMAB). Leurs calculs ab initio, dans le contexte de la théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory, DFT) dans l'approximation du gradient généralisé, permettent de montrer que tandis qu'une surface libre stoechiométrique en alcalins possède une structure de bande quasi-identique à celle du volume, et donc un vecteur de nesting en surface identique à celui du volume, une surface non stoechiométrique (en alcalins) possède une structure de bande rigidement déplacée en énergie par rapport à celle du volume, conduisant à un vecteur de nesting différent en surface. Les variations prédites par ces calculs sont comparées aux déviations expérimentales observées par STM, puis discutées par rapport aux résultats expérimentaux actuels. Enfin, nous concluons ce chapitre par une synthèse critique des résultats obtenus et présentons des perspectives intéressantes dans la continuité de ce travail.

### 4.2 Principales propriétés du bronze bleu

Cette présentation de résultats expérimentaux n'est nullement exhaustive, compte tenu de la grande quantité de résultats obtenus sur ce composé. Pour des informations plus complètes on pourra se référer entre autres aux revues suivantes: (Schlenker *et al.*, 1989; Dumas and Schlenker, 1993; Schlenker *et al.*, 1996). On s'attachera ici à souligner à la fois les résultats significatifs pour la physique des composés quasi-1D et les résultats dont nous nous servirons par la suite dans la discussion des résultats obtenus par la technique de STM.

### 4.2.1 Classe de composés et synthèse des bronzes de molybdène

Les bronzes bleus  $AMoO_3$  (avec A atome de métal alcalin: K, Rb ou de thallium: Tl) appartiennent à une classe plus large de bronzes d'oxydes de formule générique  $A_xMO_n$ , où A est un élément facilement ionisable, comme un métal alcalin, et  $MO_n$  est un oxyde de métal de transition correspondant au plus haut degré d'oxydation du cation M. L'insertion d'un cation  $A^+$  dans l'oxyde  $MO_n$  entraîne une diminution de l'état d'oxydation du cation M selon l'équation:



Cela correspond à un transfert de charge vers les états électroniques d, qui peuvent être localisés sur les cations M dans le cas du bronze de vanadium (M=V, électrons 3d) qui est semiconducteur, délocalisés sur le réseau  $MO_n$  comme pour le bronze de Tungstène (M=W, électrons 5d) qui est métallique, ou conduire à une situation intermédiaire dans le cas du bronze bleu (M=Mo, électrons 4d) qui présente une transition métal-semiconducteur. Ces bronzes d'oxyde constituent une très large classe de composés présentant des propriétés de basse dimensionnalité où l'édifice complet contient des sous-réseaux de dimension inférieure à 3, rendant les propriétés chimiques et physiques dépendantes de la direction.

La synthèse des bronzes de molybdène fut obtenue dès 1963 (Wold *et al.*, 1964) par réduction électrolytique d'un mélange de  $A_2MoO_3$  (A=Na, K) et de  $MoO_3$  autour de  $560^\circ C$ . Ils furent appelés en fonction de leur couleur respective bronze violet de sodium ou de potassium et bronzes rouge et bleu de potassium. D'autres bronzes bleus de rubidium ou potassium (Strobel and Greenblatt, 1981) et de thallium furent synthétisés plus tard (Ganne, Boumaza, and Dion, 1986).

La possibilité de faire croître des monocristaux de bronze bleu de grande dimensions, comparativement à d'autres composés (comme  $NbSe_3$  par exemple), a permis de stimuler un grand nombre d'expériences en utilisant de nombreuses techniques différentes. Ce composé aux reflets métalliques bleutés se présente sous la forme de plaquettes d'épaisseur typique de quelques centaines microns et de dimensions pouvant aller jusqu'au centimètre dans les deux directions de la plaquette.

### 4.2.2 Principales propriétés cristallographiques du bronze bleu

La structure cristalline des bronzes bleus de potassium est monoclinique centrée (groupe d'espace  $C2/m$ ) (Graham and Wadsley, 1966). Les paramètres de maille sont pour  $K_{0.3}MoO_3$ ,  $a=18.25 \text{ \AA}$ ,  $b=7.560 \text{ \AA}$ ,  $c=9.855 \text{ \AA}$  et  $\beta=117.53^\circ$  (respectivement pour  $Rb_{0.3}MoO_3$ ,  $a=18.94 \text{ \AA}$ ,  $b=7.560 \text{ \AA}$ ,  $c=10.040 \text{ \AA}$  et  $\beta=118.83^\circ$ ). La structure cristalline est construite à partir de bi-couches d'octaèdres  $MoO_6$ , parallèles au plan  $(\bar{2}01)$ , qui est le plan naturel de clivage de la structure. Comme le montre la figure 4.1, ces bi-couches sont constituées de clusters de 10 octaèdres distordus  $Mo_{10}O_{30}$ . Un tel cluster  $Mo_{10}O_{30}$  possède un centre de symétrie, il y a donc trois sites différents de molybdène, Mo(1) relié à l'octaèdre  $MoO_6$  de type I (en blanc sur la Fig 4.1), Mo(2) (respect au  $MoO_6$  de type II, en vert sur la Fig 4.1) et Mo(3) (respect au  $MoO_6$  de type III, en bleu sur la Fig 4.1). Les octaèdres de type II et III de ces clusters forment des chaînes dans la direction  $b$ , qui est la direction de plus grande conductivité (voir chapitre suivant), en partageant un atome d'oxygène par le sommet. La seconde direction du plan des bi-couches, perpendiculaire à

$\mathbf{b}$ , est  $\mathbf{a}+2\mathbf{c}$ . A l'intérieur d'un cluster  $\text{Mo}_{10}\text{O}_{30}$  les octaèdres de type II et III sont liés entre eux par des arêtes communes, ce qui crée cette structure en bi-couche. Les types I sont par contre liés aux type II et III par mise en commun des atomes d'oxygène du sommet de I (voir Fig. 4.1). Les cations alcalins résident entre deux bi-couches successives et occupent deux sites cristallographiquement différents. Le site dénoté type 1 (Graham and Wadsley, 1966) se situe exactement à mi-distance entre deux bi-couches successives (ronds blancs sur la Fig.4.1) tandis que le site de type II se situe plus proche d'une bi-couche donnée (ronds noirs sur la Fig.4.1). Cette non équivalence entre ces deux sites alcalins est importante vis-à-vis du clivage de la structure suivant son plan naturel  $(\bar{2}01)$  et des propriétés électroniques de la couche de surface qui vont en résulter, comme nous le verrons par la suite. Par rapport au sous-réseau  $\text{MoO}_3$ , la structure du bronze bleu ainsi construite est bidimensionnelle, et on attendrait une conductivité bidimensionnelle. Cependant, la plus grande densité de liaisons Mo-O-Mo-O, provenant d'un recouvrement des orbitales 4d et 2p, suivant la direction  $\mathbf{b}$  des chaînes que suivant la direction transverse  $\mathbf{a}+2\mathbf{c}$  explique la conductivité unidimensionnelle expérimentalement observée (Brusetti *et al.*, 1981; Vincent and Marezio, 1989).

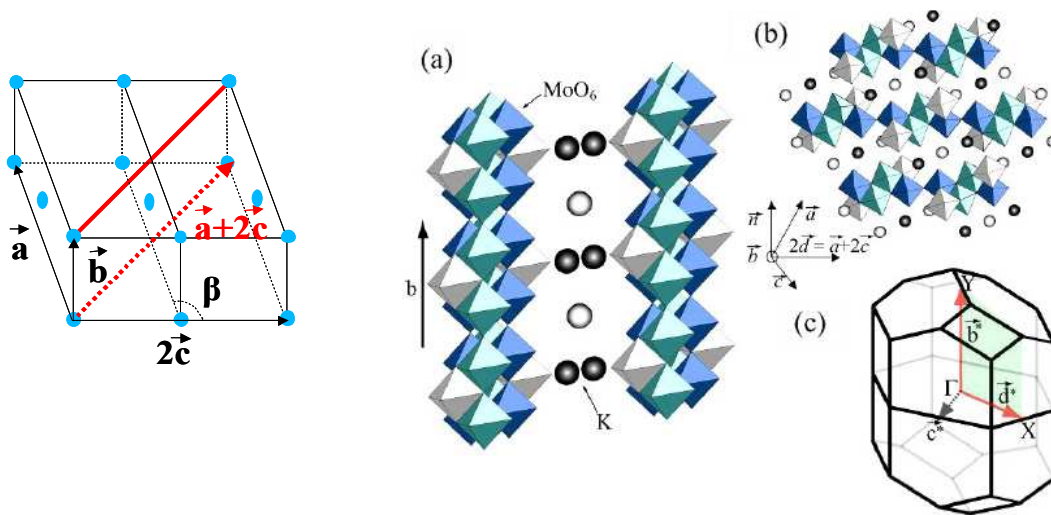


Fig 4.1: A gauche est représentée la maille rectangulaire centrée du bronze bleu  $A_{0.3}\text{MoO}_3$  ( $A=\text{K}, \text{Rb}, \text{Tl}$ ). Le plan  $(\mathbf{b}, \mathbf{a}+2\mathbf{c})$  est le plan naturel de clivage de la structure. A droite, la figure a) représente les chaînes unidimensionnelles parallèles à  $\mathbf{b}$  constituées de trois types différents d'octaèdres  $\text{MoO}_6$  (blancs, verts et bleus) dont deux seulement forment les chaînes (les verts et les bleus). Suivant  $\mathbf{b}$  les octaèdres sont liés par les sommets. La figure b) montre une vue en projection dans le plan perpendiculaire à  $\mathbf{b}$ . Elle montre la structure en bi-couches du bronze bleu, parallèles à  $\mathbf{a}+2\mathbf{c}$ . Les atomes alcalins occupent deux types de sites distincts (ronds blancs et noirs) entre les bi-couches. La figure c) indique la première zone de Brillouin du bronze bleu.

#### 4.2.3 Transition de Peierls

Les trois bronzes bleus  $\text{AMoO}_3$  étudiés jusqu'ici (avec A atome de métal alcalin: K, Rb ou de thallium: Tl), présentent des propriétés analogues vis-à-vis de la transition métal-isolant et du transport par l'ODC. Tous présentent une transition métal-semiconducteur de Peierls, due à l'apparition vers  $T_p = 180\text{K}$  d'une ODC incommensurable avec le même vecteur d'onde  $\mathbf{q}_b$  pour les

bronzes K et Rb (Pouget *et al.*, 1983), légèrement plus éloigné de la valeur commensurable pour le bronze Tl.

Les études de Bouchard, Perlstein et Sienko (Bouchard, Perlstein and Sienko, 1967) montrèrent tout d'abord l'existence d'une transition métal-semiconducteur autour de 180K. Plus tard, Perloff, Vlasse, et Wold. (Perloff, Vlasse, and Wold, 1969) montrèrent l'existence d'une large anisotropie de la conductivité électrique dans le plan des couches. Des études détaillées des propriétés de transport à basse température furent ensuite menées par Fogle et Perlstein (Fogle and Perlstein, 1972). La découverte d'un comportement non ohmique à  $T < 20\text{K}$  lorsque l'échantillon est isolant ( $\sigma = 10^{-14} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ) les conduisit à proposer un modèle erroné d'isolant excitonique pour l'état semiconducteur. Puis une dizaine d'années s'écoula avant que l'anisotropie de conductivité ne soit redécouverte et étudié en détail par Brusetti *et al.* (Brusetti *et al.*, 1981). Les mesures de réflectivité optique confortèrent le fait que le bronze bleu est un métal quasi-unidimensionnel dans la phase haute température (Travaglini *et al.*, 1981). Enfin en 1983 Pouget *et al.* (Pouget *et al.*, 1983) montrèrent par diffraction diffuse de rayons X que la transition métal-semiconducteur est une transition de Peierls vers un état ODC incommensurable. La même année, Dumas *et al.* (Dumas *et al.*, 1983) montrèrent qu'il y a conduction non linéaire due au déplacement de l'ODC en bloc.

#### 4.2.4 Principales propriétés physiques dans l'état piégé

##### 4.2.4.1 Transport ohmique

Comme le montre la figure 4.2, la résistivité électrique présente une large anisotropie cohérente avec un comportement quasi-1D:  $\frac{\rho_b}{\rho_{a+2c}} \sim 100$  et  $\frac{\rho_b}{\rho_{\perp(201)}} \sim 1000$ , plus importante que dans le cas de  $\text{NbSe}_3$  (voir chapitre 5 Microscopie à effet tunnel de la surface (100) de  $\text{NbSe}_3$  à basse température), et une transition métal-semiconducteur marquée (voir par exemple Bervas *et al.*, 1984).

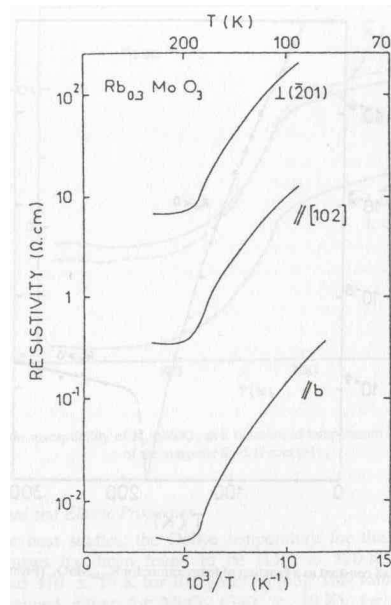


Fig 4.2: Résistivité électrique (échelle log) de  $\text{Rb}_{0.3}\text{MoO}_3$  en fonction de l'inverse de la température le long de  $b$ ,  $[102]$  et perpendiculairement aux bi-couches octaédriques (d'après Bervas *et al.*, 1984).

Ceci suggère que la surface de Fermi n'est pas loin d'être planaire dans l'état métallique, ce que confirme les calculs de structure de bandes (voir plus loin), et est donc complètement détruite par la transition, ce qui n'est pas le cas de NbSe<sub>3</sub> qui reste métallique à toute température. Les données d'effet Hall (par exemple Bervas *et al.*, 1984) et de pouvoir thermoélectrique (Perloff, Vlasse, and Wold, 1969) montrent que les porteurs majoritaires sont des trous au-dessus de  $T_p$  et des électrons au-dessous. Comme le paramètre d'ordre et donc le gap de Peierls augmentent avec la diminution de température jusqu'à 50K, on n'attend pas une simple loi d'activation pour les propriétés de transport au-dessus de 50K. Entre 30K et 70K la résistivité montre une énergie d'activation de 0.03 eV, or à partir des mesures de réflectivité optique on peut estimer un gap de Peierls d'environ 0.15 eV, ceci suggère que le bronze bleu n'est pas un semiconducteur parfaitement intrinsèque mais possède des états d'énergie dans le gap de Peierls. Ces états localisés pourraient correspondre à des défauts de stoechiométrie donnant naissance à des états  $Mo^{5+}(4d^1)$ , à des dislocations de phase ou des états midgap prédits par la théorie (Chakraverty, 1986; Machida, and Nakano, 1985). Le rapport  $\frac{2\Delta}{kT_p}$  entre le gap de Peierls et le produit  $kT_p$  vaut environ 9, ce qui est beaucoup plus grand que la valeur B.C.S. qui vaut 3.52. Ceci est habituellement attribué à l'existence de fortes fluctuations statistiques thermiques 1D dans ces composés, ce qui du reste a été étudié expérimentalement en détail dans le cas du bronze bleu, ou bien à des effets de couplage fort électron-phonon (voir par exemple Monceau, 2006).

#### 4.2.4.2 Susceptibilité magnétique, propriétés thermiques et élastiques

La thermodynamique de la transition de Peierls a notamment été étudiée par des mesures de susceptibilité magnétique, de chaleur spécifique, et de module de Young, dont nous rappelons ici les principaux résultats.

La susceptibilité magnétique  $\chi$  du bronze bleu K présente une anisotropie entre une aimantation dans le plan des couches (plan  $(\bar{2}01)$ ) et hors plan. L'analyse montre que  $\chi = \chi_{dia} + \chi_{Pauli} + \chi_{Van\ Vleck}$  et que l'anisotropie est principalement due à l'anisotropie du paramagnétisme de Van Vleck, relié à l'anisotropie de la structure de bandes. La décroissance de  $\chi$  avec la température est attribuée à l'annulation progressive de  $\chi_{Pauli}$  associée à l'ouverture du gap de Peierls. Ces différentes caractéristiques sont visibles sur la figure Figure 4.3. L'analyse de Johnston (Johnston, 1984) montre l'importance des fluctuations et conduit à un pseudogap de 200K au-dessus de  $T_p$ .

La température de Debye des bronzes bleus K et Rb est d'environ 300K, principalement déterminée par les octaèdres MoO<sub>6</sub> (Konaté, 1984).

Les études de chaleur spécifiques montrent une anomalie entre 150K et 190K (Konaté, 1984).

Enfin, les mesures de module de Young montrent près de  $T_p$  une importante anomalie perpendiculairement à  $\mathbf{b}$  mais faible parallèlement à  $\mathbf{b}$  (Bourne and Zettl, 1986).



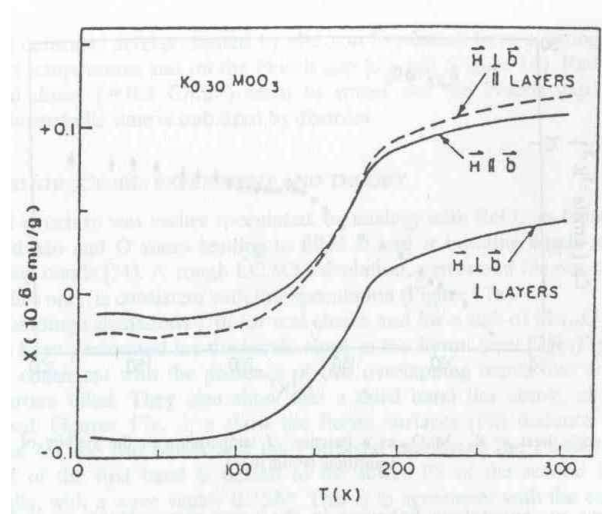


Fig 4.3: Susceptibilité magnétique de  $K_{0.3}MoO_3$  en fonction de la température pour différentes orientations du champ magnétique (d'après Schneemeyer *et al.*, 1984).

#### 4.2.4.3 Cristallographie, diffraction de rayons X, RMN, diffraction de neutrons

La structure cristalline fut ensuite raffinée par Ghedira *et al.* (Ghedira *et al.*, 1985) puis plus récemment par Schutte et de Boer, (Schutte and de Boer, 1993). Nous donnons ici plus de détails sur ces résultats cristallographiques, en vue de les utiliser pour l'interprétation des résultats STM. Schutte et de Boer calculent la distribution des états de valence 4d pour le bronze K en se basant sur la formule de Zachariasen<sup>5</sup> (Zachariasen, 1978; Pauling, 1960), pour les trois sites indépendants Mo(1), Mo(2) et Mo(3). Ces auteurs montrent qu' à 298K, seulement 12% de ces électrons se trouvent sur le site Mo(1), 45% sur Mo(2) et 43% sur Mo(3), pour respectivement 13%, 44% et 43% à 100K. La densité observée est légèrement plus importante sur le Mo(1) pour le bronze de Rb que pour le bronze de K à 298K, mais le transfert de charge en dessous de  $T_p$  se fait cette fois à l'inverse du bronze de K, du Mo(1) vers les Mo(2) et Mo(3). Les amplitudes des modulations ODC des composés K et Rb diffèrent seulement légèrement. Les atomes les plus déplacés sont les Mo(2) et Mo(3) avec une amplitude de  $0.03 \text{ \AA}$  et  $0.05 \text{ \AA}$  suivant les directions [221] et [201] respectivement (essentiellement dans le plan des couches perpendiculairement à  $\mathbf{b}$ ). Schutte et de Boer soulignent également, dans le but d'expliquer la transition métal-semiconducteur (et le transport non-linéaire associé), comment de petites distorsions dans la structure modulée peuvent affecter le recouvrement critique  $\gamma_c$  des orbitales cation-anion-cation et avec la mise en place de l'ordre de charge donner lieu à la localisation des électrons le long des chaînes. En comparant les distances Mo-O le long des chaînes dans le bronze rouge (semiconducteur à 300K) et dans le bronze bleu de K dans la phase métallique puis semiconductrice, ils trouvent  $\gamma_c \sim 1.96 \text{ \AA}$  (valeur similaire pour le bronze bleu de Rb). Ainsi, tandis que dans la phase métallique  $\gamma \sim 1.94 \text{ \AA}$ ,  $\gamma \sim 1.97 \text{ \AA}$  dans la phase ODC. En conclusion, ces auteurs soulignent que, contrairement à nombreux composés

<sup>5</sup> Cette formule, donne dans le cas d'un oxyde, la valence d'un anion (cation) donné en fonction de la force des liaisons formées par cet anion (cation) avec les cations (anions) environnant. Cette force s'exprime en fonction des longueur des liaisons anion-cations, ici Mo-O.

ODC dans lesquels il y a des liaisons métal-métal directes (ici  $d_{Mo-Mo} \sim 3.7 \text{ \AA}$  est trop grande pour un recouvrement direct des orbitales Mo-Mo) qui sont périodiquement modulées dans la phase ODC (entraînant ainsi des variations directes de charge de valence sur les sites métalliques), dans le cas du bronze bleu les distances Mo-Mo restent constantes mais les distances Mo-O sont modulées et induisent les variations de charge de valence sur les sites métalliques. Ces auteurs proposent que le même mécanisme se produit pour NbSe<sub>3</sub> via les liaisons Nb (métal) – Se (non métal).

Les études diffusion diffuse de rayons X ont montré la présence de raies diffuses dans l'espace réciproque parallèles à  $b^*$  au-dessus de  $T_p$ , se condensant à la transition en réflexions satellite bien définie de vecteur d'onde  $q_{ODC} = (0, 1 - q_b, 0.5)$  avec  $1 - q_b$  évoluant de  $\sim 0.70$  à 300K à une valeur incommensurable très proche de 0.75 à 100K, puis restant constant en dessous de 100K (Fleming, Schneemeyer, Moncton, 1985; Pouget *et al.*, 1985). La présence d'une transition de lock-in à la valeur commensurable 0.75 n'a pas été établie (Pouget, 1989). En traçant la racine carré de l'intensité intégrée des tâches satellites de l'ODC en fonction de la température (voir figure 4.4), les données de rayons X montrent que le paramètre d'ordre de la transition évolue de façon assez comparable au paramètre d'ordre B.C.S. (Pouget *et al.*, 1985).

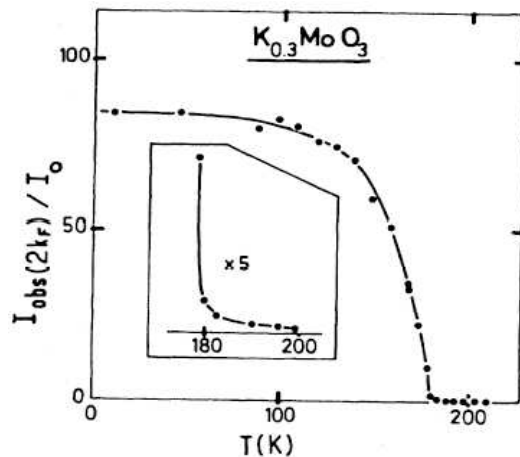


Fig 4.4: Racine carrée de l'intensité intégrée d'un pic satellite de l'ODC du bronze bleu mesuré par rayons X en fonction de la température, proportionnelle au paramètre d'ordre de la transition métal-ODC (Pouget *et al.*, 1985).

L'existence d'une ODC incommensurable est confirmée par RMN (utilisant les noyaux de Rb comme sondes) jusqu'aux plus basses températures (Berthier *et al.*, 1992). L'analyse des fluctuations de l'ODC au-dessus de  $T_p$  par rayons X, en extrayant la longueur de corrélation phase-phase des profils des taches satellite suivant les différentes directions cristallographiques, montrent que les fluctuations sont bidimensionnelles dans le plan des couches au-dessus de 200K et deviennent tridimensionnelles en-dessous de 200K (Girault, Moudou, and Pouget, 1989). Comme mentionné précédemment, les cristaux de bronze bleu étant suffisamment larges, la diffraction inélastique de neutrons a pu être utilisée pour mettre en évidence le mode mou provoquant l'anomalie de Kohn au-dessus de  $T_p$ , ce mode se scindant en un mode d'amplitudon et de phason en-dessous de 220K qui ont pu être analysés également (Pouget *et al.*, 1991; Pouget *et al.*, 1989). L'analyse de la dispersion du mode de phason permet de remonter à la vitesse de l'ODC, qui près de

$T_p$  vaut environ un centième de la vitesse de Fermi, correspondant à une masse de l'ODC de  $\sim 150m_e$ . Mentionnons également que très récemment, les modes de phason et d'amplitudons ont pu également être observés par diffraction inélastique de rayons X au-dessus de 100K, en accord avec les résultats de diffraction inélastique de neutrons ( Ravy *et al.*, 2004).

#### 4.2.4.4 Effet des impuretés et des défauts ponctuels

Le dopage avec des impuretés isoélectroniques comme W substituées sur les sites Mo ou le Rb sur les sites K, agit très différemment sur la température de transition  $T_p$  (Brusetti *et al.*, 1981; Yue *et al.*, 2005). La substitution d'alcalins produit des effets mineurs tandis que la substitution de W diminue fortement la résistivité de la phase semiconductrice, divise par deux l'énergie d'activation de la phase basse température pour un dopage de 12% (Schneemeyer *et al.*, 1985) et élargit la transition. Ces effets sont interprétés par la formation d'une bande d'impuretés dans le gap de Peierls.

Le dopage avec des impuretés non-isoélectroniques comme le vanadium sur les sites Mo modifie au contraire  $q_b$ . Ceci s'interprète simplement en termes de modification du nombre de charges dans les bande de valence ( $V^{5+}$  substitué à la place de  $Mo^{6+}$ ). Le remplissage des deux bandes de valence pour le composé dopé est donc différent du remplissage du composé pur. Cela conduit à un vecteur de Fermi, donc à un vecteur de nesting, et donc à une composante  $q_b$  du vecteur de l'ODC différente de celle du composé pur, et dépendante de la concentration en vanadium (Girault *et al.*, 1988). Par ailleurs, tandis que dans le cas d'échantillons purs la résolution du profil des pics satellites des ODC est limitée par la résolution expérimentale, cet ordre à longue distance diminue en présence d'impuretés. Une étude récente (Rouzière *et al.*, 2000) généralisée dans (Ravy *et al.*, 2006) sur le même système avec un dopage de 2.8%, a montré que l'intensité des pics satellites à  $-2k_f$  ( $-q_b$ ) devenait asymétrique par rapport à celle à  $+2k_f$  ( $+q_b$ ) et que le profil de chacun de ces pics devenait également asymétrique, par opposition au cas du composé pur où les intensités et profils des pics satellites sont symétriques (Brazovskii *et al.*, 1997). Ces auteurs ont montré que ces effets étaient dus à la présence d'oscillations de Friedel (FO) au voisinage des atomes de vanadium. Les asymétries d'intensité sont attribuées à la cohérence entre la position des impuretés et celle de l'ODC déformée par la FO. Les asymétries de profils sont une preuve de la distorsion de la phase de l'ODC, correspondant ici à une diminution de la densité électronique au voisinage d'une impureté.

De façon surprenante, dans les bronzes bleus  $K_{0.30}MoO_3$  et  $K_{0.28}MoO_3$  le même vecteur d'onde  $1-q_b$  a été mesuré (Girault *et al.*, 1987). On s'attendrait pourtant dans une vision simple des choses, à modifier directement la quantité d'électrons concernés par le transfert de charge, donc le niveau de Fermi et par conséquent le vecteur de nesting et à diminuer  $1-q_b$  de 0.75 à 0.70 environ. Ceci a été interprété de deux manières: ou bien les lacunes d'alcalins sont compensés par une autre non stoechiométrie locale (sur les sites oxygène plus probablement) ou bien il y a un gonflement supplémentaire de la surface de Fermi permettant un nesting impliquant le même vecteur d'onde que dans le cas stoechiométrique.

Au contraire, les défauts ponctuels de type lacune-interstitiel créés par irradiation électronique ont un effet important sur la température de transition et sur la valeur du gap de Peierls, provoquant une diminution linéaire de ces quantités en fonction de la dose utilisée jusqu'à environ  $0.3C/cm^2$ . Pour une dose plus élevée, le système redevient métallique (Mutka *et al.*, 1984).

#### 4.2.4.5 Structure de bandes

Une première structure de bande schématique pour une chaîne fut esquissée par Travaglini et Waechter (Travaglini, and Waechter, 1985) par analogie avec  $\text{ReO}_3$ .

Un calcul de liaisons fortes plus complet pour une bicouche  $\text{Mo}_{10}\text{O}_{30}$  fut effectué ensuite par Whangbo et Schneemeyer (Whangbo and Schneemeyer, 1985). Comme expliqué dans les chapitres 4.2.1 et 4.2.2 page 60 et suivantes, sans aucun alcalin dans la structure (soit  $\text{MoO}_3$ ) chaque atome de molybdène serait dans l'état  $\text{Mo}^{6+}$  ( $d^0$ ), chaque oxygène dans l'état  $\text{O}^{2-}$ , le bloc de bandes d serait donc vide et la structure toujours semiconductrice (ce qui est expérimentalement observé). Dans la structure centrée de Graham et Wadsley (Graham and Wadsley, 1966), il y a l'édifice moléculaire  $\text{A}_6\text{Mo}_{20}\text{O}_{60}$  par maille (où  $\text{A}=\text{K}, \text{Rb}$ ), ce qui donne 6 électrons pour remplir les  $5 \times 20 = 100$  bandes d. Il y a donc un petit nombre de bandes d partiellement remplies responsable des propriétés métalliques quasi-1D du bronze bleu au-dessus de  $T_p$ . Le calcul est compliqué par le fait que les octaèdres ne sont pas parfaits mais distordus dans la structure réelle (cf. chapitre 4.2.2 page 60). Cette configuration octaédrique lève la dégénérescence des 5 orbitales d en 2 sous-bandes  $t_{2g}$  et  $e_g$ . Les bandes remplies font partie de  $t_{2g}$ , car les  $e_g$  sont plus hautes en énergie. Le calcul Whangbo et Schneemeyer conduit à deux bandes 1 et 2 quasi-parallèles coupant le niveau de Fermi. La bande 1, la plus basse en énergie, est associée aux états provenant principalement des octaèdres III, la bande 2 elle est associée aux états provenant majoritairement de la chaîne II. Les deux vecteurs de Fermi obtenus sont  $k_{f1} = 0.33 b^*$  et  $k_{f2} = 0.42 b^*$ , ce qui a conduit ces auteurs à expliquer avec succès que le vecteur de nesting expérimentalement observé provient du nesting des états de la première bande vers ceux de la seconde suivant la relation  $1 - q_b = k_{f1} + k_{f2} = 0.75 b^*$ . Ceci a pour effet de faire d'une pierre deux coups, puisque de cette manière deux fois plus d'états sont couplés que dans les nesting plus habituels d'un feuillet à l'autre d'une même bande (cf. Fig. 2.1 chapitre 2.3 page 18). Toutefois la dispersion calculée pour la bande 1 est plus faible que celle observée en photoémission (voir chapitre 4.3.1.2 page 69).

Ces calculs sont affinés par les calculs ab initio de Mozos, Ordejon et Canadell (Mozos, Ordejon, and Canadell, 2002) suivant la théorie de la fonctionnelle de la densité dans l'approximation du gradient généralisé. Deux bandes coupant le niveau de Fermi sont également prévues et ces auteurs confirment la propriété de nesting de la bande 1 vers la bande 2 menant à  $1 - q_b = 0.75 b^*$  (voir figure 4.5). Selon eux, l'énergie de couplage transverse (suivant  $a + 2c$ ) est petite devant  $T_p$ , donc la valeur expérimentale de  $1 - q_b = 0.72 b^*$  à 180K reste une question ouverte. Ils obtiennent une dispersion pour la bande 1 plus conforme aux résultats de photoémission. Enfin la distribution de la densité d'états électronique (DOS) sur les différents sites de la structure est montrée sur la figure 4.5. En cohérence avec les résultats de rayons X (Schutte and De Boer, 1993), elle se répartie principalement sur les sites Mo(2) et Mo(3) de la structure, les sites alcalins ayant une DOS nulle dans un intervalle de  $\pm 2\text{eV}$  autour de  $E_f$ .

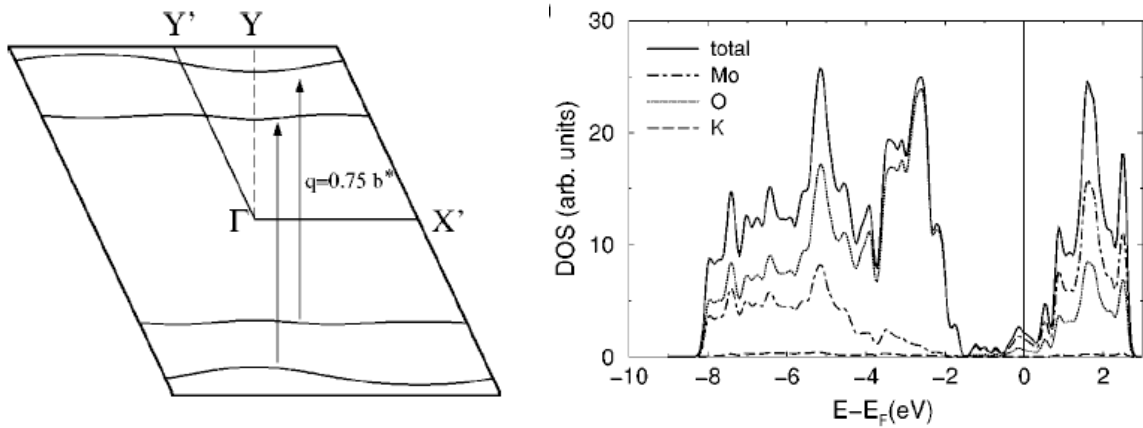


Fig 4.5: Cadre de gauche, plan  $(a^*, b^*)$  de la surface de Fermi calculée pour  $K_{0.3}MoO_3$ .  $\Gamma=(0,0,0)$ ,  $X'=(a^*/2,0,0)$ ,  $Y'=(0,b^*/2,0)$ ,  $Y=(0,b^*/2,0)$  avec  $a'=1/2(-a+b+c)$ ,  $b'=b$ ,  $c'=c$ . Cadre de droite, densité d'états totale et projetée sur les sites Mo, O et K de  $K_{0.3}MoO_3$  (d'après Mozos, Ordejon and Canadell, 2002);

### 4.3 État de l'art des techniques sensibles à la surface sur le bronze bleu

Nous présentons ici des résultats relatifs à des techniques expérimentales sondant les propriétés de surface du bronze bleu. Nous nous sommes efforcés d'être le plus complet possible par rapport à la perspective de discussion de nos résultats de STM.

#### 4.3.1 Diffraction de rayons X en incidence rasante – Photoémission – Tunneling

##### 4.3.1.1 Diffraction de rayons X rasants

Par diffraction de rayons X en incidence rasante en utilisant un rayonnement synchrotron, il est possible de comparer les propriétés de volume et de surface, car on peut faire varier la profondeur de pénétration en changeant l'angle d'incidence du faisceau de rayons X (et donc du faisceau diffusé également), tout en conservant une excellente résolution dans l'espace réciproque (Zhu *et al.*, 1990). Cette étude fut menée entre  $T_p$  et 120K, sur des monocristaux de bronzes K fraîchement clivés à l'air puis introduit dans un vide de  $10^{-9}$  torr. Ce travail constitue la première étude de la surface du bronze bleu. Comme on le voit sur la figure 4.6, cette étude a été menée pour cinq angles d'incidence différents, couvrant une profondeur de pénétration de  $20 \text{ \AA}$  à  $2000 \text{ \AA}$ , indiquée par les 5 flèches verticales,  $\alpha_c$  représentant l'angle critique de réflexion totale ( $0.21^\circ$  ici). Notons que  $20 \text{ \AA}$  correspond aux 2 premières bi-couches de surface du bronze bleu. Le cadre central montre que la valeur de  $q_b$  ainsi que le profil d'un pic satellite donné de l'ODC à 161K suivant  $b^*$  ne dépend pas de l'angle d'incidence, les courbes étant déplacées pour plus de clarté. Ainsi le vecteur d'onde de l'ODC, et donc le vecteur de nesting, restent les mêmes dans toute l'épaisseur de surface étudiée par ces auteurs.

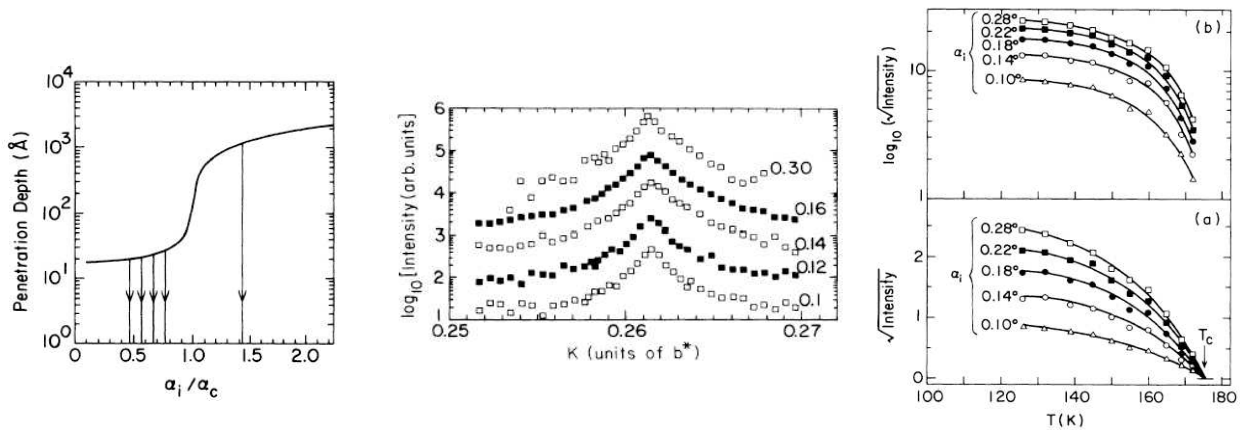


Fig 4.6: Résultats obtenus sur  $K_{0.3}\text{MoO}_3$  par diffraction de rayons X en incidence rasante. Cadre de gauche: profondeur de pénétration des rayons X calculée en fonction de l'angle d'incidence  $\alpha_i/\alpha_c$  au-dessus et en-dessous de l'angle critique  $\alpha_c=0.21^\circ$ , par rapport à la surface  $(\bar{2}01)$ ; les flèches indiquent les 5 valeurs de  $\alpha_i$  correspondant aux 5 séries de résultats présentés sur les cadres suivants. Cadre central: scan du pic satellite ODC (4.0, 0.2615, 3.5) à 161K pour les 5 angles d'incidence  $\alpha_i$  (courbes décalées pour plus de clarté), montrant que la valeur de  $q_b$  et le profil du pic satellite restent inchangés. Cadres de droite: dépendance en température de la racine carrée de l'intensité intégrée (u.a.) du pic satellite de l'ODC (4,  $q_b$ , 3.5) pour les 5 valeurs de  $\alpha_i$ . L'échelle linéaire (a) montre que toutes les courbes s'extrapolent jusqu'à  $T_c=175\pm 1\text{K}$  tandis que l'échelle log (b) montre que la dépendance en température du paramètre d'ordre est inchangée lorsque la profondeur de pénétration varie (d'après Zhu *et al.*, 1990).

Ceci montre que la longueur de corrélation phase-phase suivant  $b$  est limitée par la résolution expérimentale et est supérieure à 150nm dans les 5 cas. Le cadre de droite montre dans la partie basse (échelle d'intensité linéaire) que la racine de l'intensité intégrée d'un pic satellite ODC donné (proportionnelle au paramètre d'ordre) tombe à zéro à la même température critique  $T_p$  (notée  $T_c$ ) pour les 5 angles: avec une incertitude expérimentale estimée à 1K,  $T_p$  ne dépend pas de la profondeur sondée. La partie haute, en échelle logarithmique pour l'intensité, montre que les 5 courbes sont raisonnablement parallèles, ce dont on peut déduire que le paramètre d'ordre est presque le même de  $20\text{Å}$  à  $1000\text{Å}$  sous la surface. Zhu *et al.* interprètent leurs surprenants résultats en proposant que le faible couplage entre les couches soit responsable de ces propriétés. Selon eux, le fait que la longueur de corrélation phase-phase pour des échantillons possédant une substitution de  $x=0.5$  de Rb pour K (donc complètement désordonnés entre les bi-couches  $\text{MoO}_3$ ) soit encore à longue portée est à expliquer de la même façon. L'énergie de couplage entre les plans était estimée à 2.5meV (Pouget, 1989), ce qui est environ un ordre de grandeur inférieur au couplage tunnel inter-chaînes dans les plans (Pouget, 1989; Whangbo and Schneemeyer, 1985), et confirmé par des calculs de bandes plus récents (Mozos, Ordejon, and Canadell, 2002; Machado *et al.*, 2006).

#### 4.3.1.2 Photoémission

La spectroscopie par photoémission résolue en angle (ARPES) a connu un essor très important au

cours des 15 dernières années, en parallèle avec l'essor fantastique des techniques de champ proche. Elle est devenue une technique extrêmement puissante permettant de sonder directement dans l'espace réciproque, la distribution des états occupés de la structure de bande en surface de tout composé (métallique ou isolant) au voisinage du niveau de Fermi. Le principe est d'envoyer un faisceau lumineux UV, d'énergie typiquement entre 10 et 100eV pour ne sonder que les propriétés de la première couche de surface, et d'analyser les photo-électrons émis élastiquement en énergie  $E$  et en vecteur  $\vec{k}$  (il y a donc toujours un fond continu inélastique et Auger à soustraire avant toute analyse du spectre). La théorie montre que l'intensité photo-émise est en première approximation proportionnelle au poids spectral des états électroniques initiaux correspondant à l'énergie sondée:  $\rho(\mathbf{k}, \omega)$ . De nombreuses expériences menées sur des composés quasi-1D ou quasi-2D à ODC ont eu pour but de déterminer si dans la phase métallique, ces composés ont un comportement de liquide de Fermi ou non, suite à la découverte dans les cuprates supraconducteurs quasi-2D d'un pseudo-gap dans la phase métallique (Anderson *et al.*, 1990; Varma *et al.*, 1989).

Les premiers calculs de bandes en liaison fortes (Whangbo and Schneemeyer, 1985) prévoyaient deux bandes coupant le niveau de Fermi à respectivement  $k_{f1} \simeq 0.27 \text{ \AA}^{-1}$  et  $k_{f2} \simeq 0.35 \text{ \AA}^{-1}$  (cf. chapitre 4.2.4.5 page 67). Les débuts de la photoémission<sup>6</sup> sur le bronze bleu, mirent en évidence qu'une seule bande coupait le niveau de Fermi à  $k_f \simeq 0.312 \text{ \AA}^{-1}$  (Veullen *et al.*, 1987), tandis qu'une étude ultérieure bénéficiant d'une meilleure résolution en énergie (source synchrotron, et détecteurs plus perfectionnés) montra l'existence de deux bandes dispersant suivant  $\mathbf{b}^*$  et coupant le niveau de Fermi (Gweon *et al.*, 1996). Comme on le voit sur la figure 4.7, les calculs de Whangbo et Schneemeyer représentés en lignes tiretées prédisent deux bandes quasi-parallèles ne correspondant pas bien avec les données expérimentales représentées par des cercles vides. Ces simulations furent améliorées par les calculs ab initio DFT de Mozos, Ordejon et Canadell (Mozos, Ordejon, and Canadell, 2002) représentés en traits pleins.

Entre temps, les expériences de Dardel *et al.* (Dardel *et al.*, 1991), confirmées ensuite par celles de Gweon *et al.* (Gweon *et al.*, 1996) montrèrent l'existence d'un large pseudo-gap au-dessus de  $T_p$ , révélé par ailleurs dans d'autres quasi-1D à ODC, (et confirmée par d'autres techniques expérimentales: réflectivité optique, susceptibilité magnétique, spectroscopie tunnel...) i.e: l'absence de seuil de Fermi déterminée par uniquement par l'élargissement en température de la fonction de Fermi-Dirac (ce qui correspond au cas d'un métal normal). La figure 4.7 montre ce pseudo-gap pour  $\text{K}_{0.30}\text{MoO}_3$  et  $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$  tandis que les métaux 2D ( $1T\text{-TaSe}_2$ ) et 3D (Rh) présente un seuil de Fermi normal pour la température considérée (respectivement 190K et 300K). Plus tard, une résolution en énergie et en moment angulaire encore améliorées ( $\sim 15\text{meV}$  et mieux que  $0.01 \text{ \AA}^{-1}$ ) permirent de suivre l'évolution en température de  $k_{f1}$  et  $k_{f2}$  et de montrer qu'entre 15K et 300K  $1 - q_b(T) = k_{f1}(T) + k_{f2}(T)$  (Fedorov *et al.*, 2000), la dépendance en température de  $1 - q_b(T)$  provenant des données de diffraction élastique de neutrons (Fleming, Schneemeyer, and Moncton, 1985).<sup>7</sup> Leurs observations permettent de rejeter les modèles précédents pour expliquer la dépendance de  $1 - q_b(T)$  et de montrer qu'elle est due à un changement de structure électronique: ils suggèrent une réduction de l'énergie  $t_{\perp}$  de couplage transverse d'environ 10% avec diminution de la température. De façon surprenante, Fedorov *et al.* ne mesurent pas de pseudo-

6 Notons que toutes les expériences mentionnées ensuite sont effectuées sur des monocristaux de bronze bleu clivés in-situ dans l'UHV

7 Notons qu'il peut paraître surprenant de pouvoir suivre l'intensité du poids spectral au niveau de Fermi en  $k_{f1}$  et  $k_{f2}$  au-dessous de  $T_p$  puisqu'il y a ouverture progressive du gap de Peierls. Cependant, on observe expérimentalement qu'il reste du poids spectral au niveau de Fermi à basse température. On attribue cela aux fluctuations du paramètre d'ordre ODC (Grüner, 1994) ou encore à la formation de solitons d'amplitude (Brazovskii, 1980).

gap au-dessus de  $T_p$ , contrairement à Dardel *et al.* puis Gweon *et al.*, et attribuent cette différence à une meilleure résolution angulaire dans leur cas:  $0.2^\circ$  contre  $2^\circ$  précédemment.<sup>8</sup>

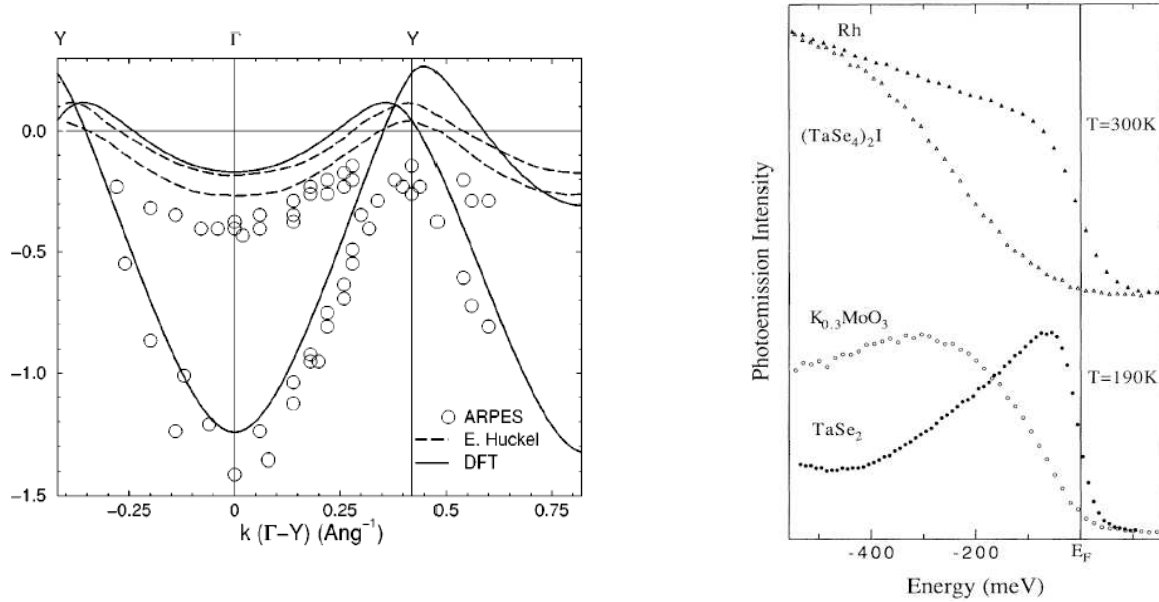


Fig 4.7: Cadre de gauche: Comparaison entre les données d'ARPES (Gweon *et al.*, 1996) et la structure de bande calculée par liaison fortes en traits tiretés (Whangbo and Schneemeyer, 1986) et DFT en trait plein (Mozos, Ordejon and Canadell 2002) pour  $K_{0.3}MoO_3$  (d'après Mozos, Ordejon and Canadell 2002). Cadre de droite: spectre de photoémission UPS de  $K_{0.3}MoO_3$  et  $(TaSe_4)_2I$  mesurés à une température juste au-dessus de leur température de Peierls. Pour comparaison les spectres des métaux 2D ( $1T-TaSe_2$ ) et 3D ( $Rh$ ) sont indiqués. Les spectres sont normalisés à leur intensité maximale (d'après Dardel *et al.*, 1991).

Ensuite, des mesures de Perfetti *et al.* (Perfetti *et al.*, 2002) montrèrent qu'au dessus de  $T_p$ , la largeur de la ligne spectrale d'ARPES est anormalement large pour une description purement en termes de largeur de pic de quasiparticules cohérent. Ces auteurs suggèrent que leurs résultats sont plutôt compatibles avec une description de porteurs de types polarons mobiles de petite taille, i.e. fortement habillés par un petit nombre de phonons ( $\leq 10$ ), similaires à ceux obtenus précédemment sur un autre composés quasi-1D  $(TaSe_4)_2I$  (Perfetti *et al.*, 2001). Ainsi, si jusque là les résultats des expériences menées sur le bronze bleu semblaient plutôt soutenir une théorie de type couplage faible électron-phonon, comme moteur de la transition de Peierls, ces nouveaux résultats indiqueraient que certains éléments caractéristiques d'une théorie de couplage fort électron-phonon (voir par exemple Aubry and Quémerais, 1989), sont à prendre en compte également. Ces mêmes auteurs présentent de nouvelles mesures de réflectivité optique, soutenant une telle interprétation. Des articles de revue des résultats de photoémission récents se trouvent dans (Gweon *et al.*, 2001; Perfetti, Mitrovic and Grioni, 2002; Grioni, Perfetti and Berger, 2004; Grioni *et al.*, 2005). Une brève revue récente discutant l'implication de ces résultats par rapport à la nature de la transition de Peierls est proposée par (Monceau, 2006). Enfin, Ando *et al.* (Ando *et al.*, 2005) ont récemment rapporté, avec la même qualité de résolution en énergie et en angle que celle de Fedorov *et al.*, une étude de la dispersion de la surface de Fermi dans toute la PZB à 200K et à 70K. Ils ont pu montrer qu'il y avait un gondolement plus faible à 70K qu'à 200K dans la direction  $(a+2c)^*$ , conduisant

<sup>8</sup> Ils affirment qu'une intégration angulaire dans une fenêtre plus large de  $2^\circ$  leur donne des résultats comparables à ceux de Dardel *et al.* et Gweon *et al.*



à un meilleur nesting à basse température en accord avec les mesures de Fedorov *et al.*. Contrairement à Fedorov *et al.*, Ando *et al.* mesurent par contre bel et bien un pseudo-gap au-dessus de  $T_p$ , en accord avec Dardel *et al.* et Gweon *et al.*, ce qui laisse penser que ces dernières sont bel et bien fiables (cf. ci-dessus) et caractéristique de l'état métallique du bronze bleu.

### 4.3.1.3 Tunneling

A partir de leurs expériences de STM en milieu liquide, Nomura et Ichimura (Nomura and Ichimura, 1990) estimèrent de leurs mesures spectroscopiques STS un gap  $2\Delta \sim 130\text{mV}$  à 77K, en accord avec la valeur d'environ 100mV extraite de la dépendance en température de la résistivité. Ils purent également mesurer une décroissance de la valeur du gap entre 77K et 150K. Tanaka, Ueda et Sato (Tanaka, Ueda and Sato, 1993), à partir d'échantillons clivés à l'air puis placés dans un vide secondaire ( $10^{-6}$  torr), estimèrent de leurs mesures STS un gap d'environ 140meV. Ces valeurs sont bien plus élevées que la valeur de champ moyen  $3.52k_B T_p \sim 55\text{meV}$ , suggérant un fort effet des fluctuations unidimensionnelles, ou bien un effet de fort couplage électron-phonon, suivant les résultats d'ARPES (Perfetti *et al.*, 2001) présentés ci-dessus. Dans ces deux résultats ci-dessus, les spectres obtenus sont relativement symétriques par rapport à  $E_f$ . Aucun de ces auteurs n'a pu cependant mesurer l'ODC par STM.

Par ailleurs, le bronze bleu se trouvant dans un état semiconducteur pour  $T < T_p$ , on peut s'attendre à avoir un phénomène de courbure de bandes dans l'échantillon, tout comme cela se produit dans les semiconducteurs classiques (voir par exemple Wolf, 1988). Des études de résistivité en configuration de contact ponctuel (PC) métal-ODC (pour les résultats les plus récents, voir Sinchenko *et al.*, 2003; Sinchenko *et al.*, 2006), donc sans couche isolante intermédiaire, ont montré qu'il y avait un effet notable de la courbure de bandes pour les petites tailles de contact (typiquement inférieur à 10nm), dans le cas de composés CDW dans l'état semiconducteur (cas de  $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$ ), mais pas dans un état métallique (cas de  $\text{NbSe}_3$ ). A notre connaissance, il semble que ces effets de courbure de bandes n'aient pas été étudiés dans le cas de jonction tunnel métal-isolant-ODC (M-I-ODC). L'écrantage du champ électrique dans le composé ODC est un processus complexe, impliquant la formation de dislocations de l'ODC de manière à pouvoir changer le potentiel chimique de l'échantillon. Toutefois, ces effets ne semblent pas conduire à des caractéristiques particulièrement notables dans le cas des expériences tunnel de STS mentionnées précédemment, puisque les spectres observés, sont relativement symétriques par  $E_f$ , comme nous l'avons indiqué, au contraire des spectres obtenus par Sinchenko *et al.* dans le cas de contacts de petite taille.

## 4.3.2 Microscopie électronique à effet tunnel (STM)

### 4.3.2.1 Introduction

Les résultats de rayons X en incidence rasante et de photoémission présentés ci-dessus montrent que l'ODC existe en surface du bronze bleu, et en particulier existe également dans la première bi-couche de surface avec des caractéristiques similaires à celles développées dans le volume. On s'attendrait donc à ce que la STM puisse révéler de même l'ODC en surface du bronze bleu, avec un vecteur d'onde similaire à celui du volume. Plus précisément  $\mathbf{q}_{ODC\_bulk}^{\pm} = \pm q_b \mathbf{b}^* + 0.5 \mathbf{c}^*$  dans le volume avec  $q_b = 0.25$  (Schutte and De Boer, 1992). La projection de ce vecteur sur le plan de clivage  $(\mathbf{b}, \mathbf{a} + 2\mathbf{c})$  donne pour la composante suivant  $\mathbf{b}$  :

$$\mathbf{q}_{ODC\_bulk}^{\pm} \cdot \frac{\mathbf{b}}{b} = \pm \frac{2\pi q_b}{b} \quad \text{soit} \quad \mathbf{q}_{ODC\_bulk}^{\pm} \cdot \frac{\mathbf{b}}{b} = \pm q_b b^*$$

et pour la composante suivant  $\mathbf{a} + 2\mathbf{c}$  :

$\mathbf{q}_{ODC\_bulk}^{\pm} \cdot \frac{\mathbf{a} + 2\mathbf{c}}{|\mathbf{a} + 2\mathbf{c}|} = \frac{2\pi}{|\mathbf{a} + 2\mathbf{c}|}$  soit  $\mathbf{q}_{ODC\_bulk}^{\pm} \cdot \frac{\mathbf{a} + 2\mathbf{c}}{|\mathbf{a} + 2\mathbf{c}|} = |(\mathbf{a} + 2\mathbf{c})^*|$  où on a défini de manière naturelle les vecteurs  $\mathbf{b}^*$  et  $(\mathbf{a} + 2\mathbf{c})^*$  comme vecteurs réciproques bidimensionnels des vecteurs  $\mathbf{b}$  et  $\mathbf{a} + 2\mathbf{c}$ . Ainsi la projection du vecteur d'onde de l'ODC dans le plan  $(\mathbf{b}, \mathbf{a} + 2\mathbf{c})$  s'écrit:

$$\mathbf{q}_{ODC\_surface}^{\pm} = \pm q_b \mathbf{b}^* + (\mathbf{a} + 2\mathbf{c})^*$$

Ce résultat est en accord avec celui de Walter *et al.* (Walter *et al.*, 1992) avec la différence que  $q_b = 0.25$  ici, en accord avec l'expression de départ de Schutte et De Boer écrite ci-dessus.

La structure dans le plan  $(\mathbf{b}, \mathbf{a} + 2\mathbf{c})$  est montrée par une vue idéalisée de face sur la figure 4.8. Les trois types d'octaèdres I, II et III sont indiqués, ainsi que la maille de surface rectangulaire centrée formée par les vecteurs  $\mathbf{b}$  et  $\mathbf{a} + 2\mathbf{c}$ .

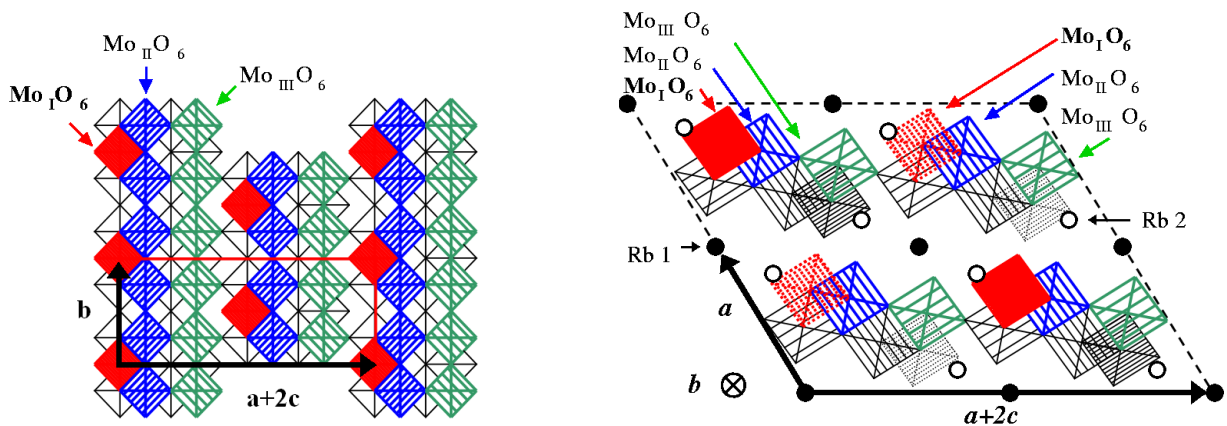


Fig 4.8: A gauche: vue idéalisée de face de la structure de surface du bronze bleu dans le plan  $(\bar{2}01)$ . A droite: vue idéalisée de côté de la structure du bronze bleu projetée sur le plan perpendiculaire à l'axe  $\mathbf{b}$ . Les ronds pleins (numérotés 1) représentent la position de volume des atomes alcalins (Rb) les plus hauts par rapport à la surface (représentée en traits tiretés), les ronds vides (numérotés 2) représentant les alcalins situés  $1.2 \text{ \AA}$  plus bas. Les trois octaèdres les plus hauts par rapport à la surface sont indiqués par les carrés de couleur rouge (type I), bleu (II) et vert (III), indiqués par les flèches; leur centre se trouvent respectivement  $1.8 \text{ \AA}$ ,  $2.4 \text{ \AA}$  et  $3.5 \text{ \AA}$  sous la surface.

La figure 4.8 montre la vue de côté de la structure au voisinage de la surface (les deux types d'atomes alcalins ne sont pas indiqués sur la vue de face mais le sont sur la vue de côté).

#### 4.3.2.2 Les résultats antérieurs

Les premières expériences furent menées à l'air et à température ambiante (Heil *et al.*, 1989; Anselmetti *et al.*, 1990; Rudd *et al.*, 1991) sur les bronzes de K et de Rb. Elles aboutirent à des résultats cohérents montrant les chaînes unidimensionnelles formant une maille de surface rectangulaire centrée, en accord avec les paramètres de maille de volume mesurés par rayons X. Comme on le voit sur l'image de gauche de la figure 4.9, à l'intérieur d'une maille élémentaire, le motif observé est de forme triangulaire et suggère la possibilité d'obtenir une résolution quasi-moléculaire du bronze bleu. Anselmetti *et al.* sont les seuls à signaler l'observation de grandes structures longilignes orientées parallèlement aux chaînes de quelques dizaines de nm de large et jusqu'à  $\sim 100$  nm de long, à l'intérieure desquelles les chaînes unidimensionnelles sont également observées. Cependant, ces structures n'ont ensuite été rapportées par aucun autre groupe, et nous ne les avons pas observées non plus ce qui jette un doute sur la généralité de ce résultat, plus probablement attribuable à une forme de contamination de surface (mesures à l'air) ou bien à une particularité structurale de l'échantillon observé. Les corrugations mesurées sont de  $\approx 3 \text{ \AA}$  ce qui est environ un ordre de grandeur plus grand que les corrugations que nous avons mesurées sur des surfaces clivées sous UHV, mais en relatif accord avec la variation topographique de hauteur entre l'octaèdre  $\text{MoO}_6$  de type I (le plus haut) et celui de type III (le plus bas) qui vaut  $1.8 \text{ \AA}$ .

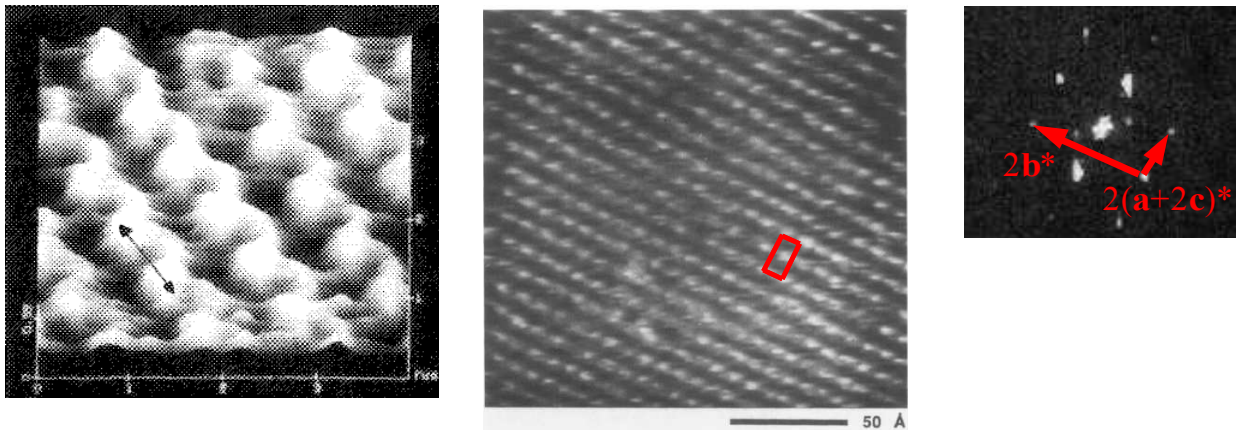


Fig 4.9: A gauche: image STM topographique avec résolution quasi-moléculaire de  $\text{Rb}_{0.3}\text{MoO}_3$ ; la double flèche indique le paramètre  $b$  le long d'une chaîne (conditions de mesure:  $+100\text{mV}$ ,  $300\text{pA}$ ) (d'après Rudd *et al.*, 1991). Au centre, image STM de  $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$  dans la phase incommensurable à  $143\text{K}$  (d'après Walter *et al.*, 1992); la maille de surface rectangulaire centrée est indiquée par un rectangle rouge de côté  $b$  le long des chaînes et  $|a+2c|$  perpendiculairement aux chaînes. A droite, transformée de Fourier de l'image STM du centre montrant les pics du réseau atomique de surface formant un réseau rectangulaire centré défini par les vecteurs  $2b^*$  et  $2(a+2c)^*$  (d'après Walter *et al.*, 1992).

Une seconde série d'expériences a porté sur la mesure de l'ODC à la surface du bronze bleu en-dessous de  $T_p$ , d'abord en milieu liquide (Nomura and Ichimura, 1989a, 1989b; Walter *et al.*, 1992) puis dans un vide secondaire ( $10^{-6} \text{ torr}$ ) mais sur un échantillon fraîchement clivé à l'air (Tanaka, Ueda and Sato, 1993). Nomura et Ichimura (Nomura and Ichimura, 1989a, 1989b) ne parvinrent pas à imager ni le réseau de surface du bronze bleu, ni l'ODC à  $80\text{K}$  dans l'azote liquide.

Ayant déposer des contacts d'indium sur le bronze bleu, ils affirmèrent toutefois avoir détecté un pic de bruit dans le spectre de fréquence du signal de courant tunnel lorsque l'échantillon était polarisé au-delà de son champ seuil, ce qu'il ont attribué au dépiégeage de l'ODC. Comme ils n'ont toutefois pas réussi à mesurer ni le réseau de surface ni l'ODC, il est plus probable que ce pic soit dû, comme le suggère Walter *et al.*, à une tension oscillante due au bruit quasi-périodique de bande étroite (NBN) qui s'établit aux bornes de l'échantillon par le dépiégeage de l'ODC, plutôt qu'à une mesure directe du dépiégeage local de l'ODC sous la pointe de l'échantillon (voir chapitre 2.6.3 page 27). Cette tension de NBN aurait modulé la tension de bias entre la pointe STM et l'échantillon, et donc le courant tunnel.

Les mesures de Walter *et al.* sont, me semble-t-il, les plus soignées et les mieux analysées de cette série d'expérience. Elles sont effectuées sur les bronzes de K et de Rb et mènent à des conclusions identiques pour les deux composés. Lorsque l'échantillon est clivé à l'air, ils observent systématiquement de la contamination sur la surface et n'arrivent pas à obtenir la résolution moléculaire. Les échantillons sont alors clivés dans  $N_2$  gazeux sec ou dans l'hexadécane, puis mesurés ensuite à 77K dans  $N_2$  liquide ou à 143K dans un bain de pentane. De cette manière, ils réussissent à obtenir la résolution moléculaire à 77K, 143K et 300K. Un exemple est donné sur l'image du centre de la figure 4.9) ci-dessus à 143K (en-dessous de  $T_p$ ), les résultats obtenus à 77K étant similaires<sup>9</sup>. Comme on peut le voir dans l'image, les chaînes 1D sont bien visibles et la maille de surface rectangulaire centrée est indiquée par un rectangle rouge. Il n'y a cependant pas de trace évidente de sur-modulation due à l'ODC. L'image de droite de la figure 4.9 montre la transformée de Fourier 2D de l'image STM du centre de la figure 4.9. On peut voir les premiers ordres du réseau bidimensionnel de surface indexés par les vecteurs  $2\mathbf{b}^*$  et  $2(\mathbf{a}+2\mathbf{c})^*$  (en rouge), vecteurs primitifs de la maille rectangulaire centrée dans l'espace réciproque. Aucun pic de sur-structure dû à l'ODC n'est cependant visible. Dans une tentative supplémentaire pour voir des signatures de l'ODC, ils appliquèrent un champ électrique valant trois fois le champ électrique seuil à la surface de l'échantillon. Ceci n'a eu aucun effet perceptible sur leurs images STM mesurées à 77K ou 143K par rapport à la situation sans champ, illustrée sur la figure 4.9. Les mesures de Tanaka, Ueda et Sato sont en accord avec celles de Walter *et al.*: le réseau de surface est imagé à 78K mais aucune trace de l'ODC. Ils rapportent par ailleurs des problèmes de contamination importants de surface lors de cyclage en température. Mentionnons enfin une contribution annonçant, après la parution de notre travail, la mesure de l'ODC par STM à température variable dans le bronze bleu de rubidium (Nikiforov *et al.*, 2006). Toutefois, aucune publication à ce sujet n'a encore paru de la part de ces auteurs.

#### 4.3.2.3 Conclusion des mesures STM antérieures

En conclusion, Walter *et al.* et Tanaka, Ueda, Sato, proposent, pour être cohérent avec les résultats de rayons X en incidence rasante (Zhu *et al.*, 1990) qui prouvent que le paramètre d'ordre est presque le même depuis  $20 \text{ \AA}$  (correspondant aux 2.5 bi-couches  $\text{MoO}_3$  de surface) jusqu'à  $1000 \text{ \AA}$  (respect. 125 bi-couches) sous la surface que:

- i) ou bien l'ODC disparaît dans la dernière bi-couche  $\text{MoO}_3$
- ii) ou l'ODC est majoritairement concentrée comme on l'attendrait sur les atomes Mo(2) et Mo(3) (les plus déplacés par l'ODC suivant les résultats de rayons X (Schutte and De Boer, 1993)) qui sont situés trop profondément sous la surface<sup>10</sup>, pour contribuer à la LDOS mesurée par STM.

<sup>9</sup> Les conditions d'imagerie tunnel utilisées ne sont pas précisées par Walter *et al.* (Walter *et al.*, 1992)

<sup>10</sup> Cf. figure 4.8 cadre de droite: Mo(1), Mo(2) et Mo(3) sont respectivement  $1.8 \text{ \AA}$ ,  $2.4 \text{ \AA}$  et  $3.5 \text{ \AA}$  sous la surface définie par les alcalins de types 1 indiqués en cercles pleins

Concernant l'interprétation de leurs images STM, Walter *et al.* remarquent que les octaèdres MoO<sub>6</sub> de type I aussi bien que les atomes alcalins de type 1 ou de 2 forment un réseau rectangulaire centré défini par les vecteurs  $\mathbf{b}$  et  $\mathbf{a} + 2\mathbf{c}$ , les rendant impossibles à différencier par la simple mesure de leurs périodicités. Toutefois les calculs de bandes récents de Mozos, Ordejon et Canadell (Mozos, Ordejon and Canadell, 2002) montrent que dans un intervalle de  $\pm 2\text{eV}$  autour de  $E_f$  il n'y a pratiquement pas de DOS sur les sites alcalins, ceux-ci étant des donneurs quasiment parfaits (ce que suppose les calculs de Whangbo et Schneemeyer (Whangbo and Schneemeyer, 1985)). Le STM ne devrait donc pas être sensible à ces atomes dans la gamme d'énergie mentionnée. De plus après clivage on attend un désordre important pour les alcalins numérotés 1 (ronds pleins) sur la vue de côté de la figure 4.8) car ils sont situés exactement à mi-distance entre deux bi-couches. Statistiquement, la moitié devrait disparaître laissant en moyenne, une concentration stoechiométrique pour la couche de surface. Cet argument renforce le fait que le STM n'image pas les alcalins mais les octaèdres MoO<sub>6</sub> de type I, car un nombre de défauts important (en moyenne un défaut sur 2 pour les alcalins de type 1) devrait sinon être observé aux noeuds du réseau de surface, ce qui n'est pas rapporté expérimentalement. La structure observée à l'intérieur d'une maille élémentaire par STM est donc associée à la LDOS des octaèdres MoO<sub>6</sub> de type I avec une participation possible (mais plus faible) des MoO<sub>6</sub> de type II voisins. Nous verrons dans le chapitre suivant que ceci est également en accord avec nos observations expérimentales.

#### 4.3.2.4 Études par STM sur d'autres oxydes de Molybdène

Mallet *et al.* (Mallet *et al.*, 1999; Mallet *et al.*, 2001) ont visualisé pour la première fois l'ODC dans des oxydes présentant une transition de Peierls, le bronze violet K<sub>0.9</sub>Mo<sub>6</sub>O<sub>17</sub> et  $\eta$ -Mo<sub>4</sub>O<sub>11</sub>, conducteurs quasi-unidimensionnels. Ils ont mis en évidence l'importance de la préparation de la surface pour l'observation de l'ODC dans ces composés dont les surfaces sont réactives: leurs échantillons sont clivés *in-situ* dans l'UHV. Dans ces deux cas leurs mesures ont abouti à la mesure d'un vecteur d'onde de l'ODC en bon accord avec les valeurs obtenues par diffraction de rayons X et diffraction électronique.

### 4.4 Existence de l'ODC sur la surface (-201) du bronze bleu clivée *in situ* et inhomogénéités du vecteur d'onde de l'ODC

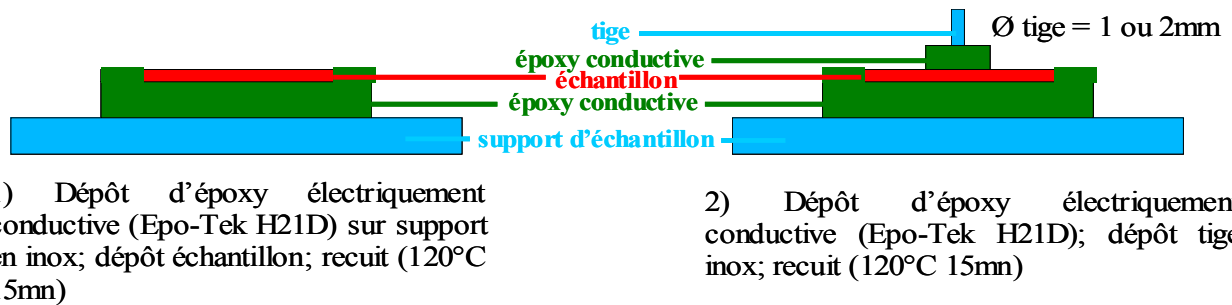
Bien informés de toutes les tentatives mentionnées précédemment pour mesurer l'ODC dans les oxydes de molybdène et de l'impossibilité de réussir à mesurer l'ODC sans préparation *in-situ* de la surface, nous avons systématiquement préparé la surface ( $\bar{2}01$ ) du bronze bleu par clivage sous UHV dans la chambre de préparation ( $p \sim 1.0 \cdot 10^{-10} \text{ mbar}$ ).

#### 4.4.1 Préparation des échantillons et des pointes

##### 4.4.1.1 Préparation des échantillons

Les échantillons sont préparés de manière habituelle pour des composés lamellaires. Le principe est de prendre en «sandwich» l'échantillon entre deux couches d'époxy conductrices rendues solidaires de l'échantillon, puis d'arracher la couche supérieure d'époxy à l'aide d'une tige fixée dessus. Ceci

est illustré sur la figure 4.10.



1) Dépôt d'époxy électriquement conductive (Epo-Tek H21D) sur support en inox; dépôt échantillon; recuit ( $120^{\circ}\text{C}$  15mn)

2) Dépôt d'époxy électriquement conductive (Epo-Tek H21D); dépôt tige inox; recuit ( $120^{\circ}\text{C}$  15mn)

*Fig 4.10: Processus de préparation des échantillons de bronze bleu afin de permettre leur clivage in-situ sous UHV dans la chambre de préparation du STM.*

Dans une première étape l'échantillon est placé sur une couche d'époxy d'argent (ou résine d'argent) conductrice commerciale H21D de marque Epo-Tek ( $\rho(300\text{K}) \sim 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ ), elle-même déposée sur un support en inox Omicron compatible UHV et conçu pour la tête STM Omicron de notre système (voir figure 4.10 (1)). L'échantillon doit mouiller la résine et doit affleurer à la surface, laissant la majeure partie de l'échantillon non recouverte de résine. De la résine est déposée sur la surface de l'échantillon au bord de l'échantillon, de manière à assurer un contact entier de l'échantillon. L'ensemble est recuit à  $120^{\circ}\text{C}$  pendant 15mn (consignes d'utilisation de Epo-Tek H21D) de manière à rendre l'ensemble solidaire. Cette couche d'époxy permet de mettre en contact électrique et thermique le support en inox et l'échantillon, et bien sûr de le fixer mécaniquement de façon rigide sur la tête STM. Ces trois aspects sont très importants. La masse de la tension de polarisation pointe-échantillon est appliquée sur le support en inox (via un ressort métallique plaqué contre le support) et doit être en contact électrique avec l'échantillon. L'échantillon doit par ailleurs pouvoir être thermalisé, ainsi que l'ensemble de la tête STM, à la température définie par le cryostat interne.

Lors d'une seconde étape une deuxième couche d'époxy est déposée à l'extrémité d'une tige en inox compatible UHV. Comme le montre la figure 4.10 2) l'ensemble est appliqué sur la surface de l'échantillon, préalablement préparé par l'étape 1). L'ensemble est recuit à nouveau 15mn à  $120^{\circ}\text{C}$ , de manière à rendre ces deux parties solidaires. Cet ensemble est après introduit dans la chambre de préparation via le sas d'introduction.

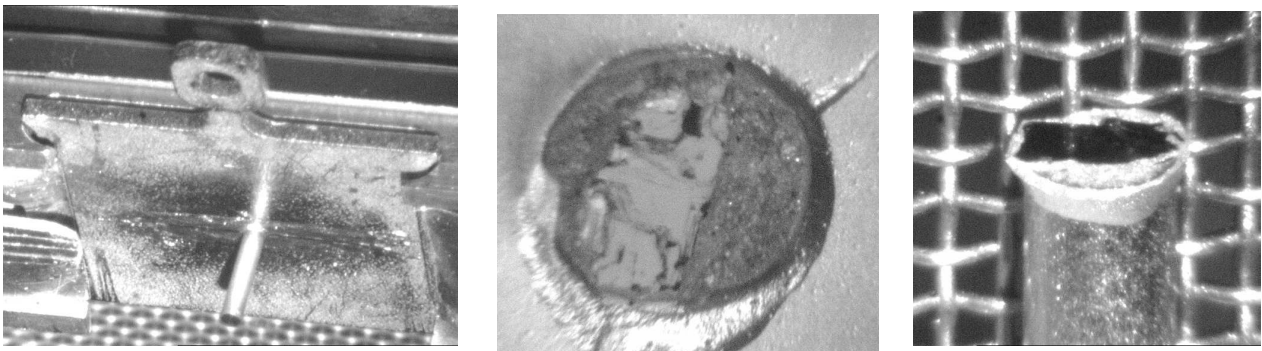
Nous effectuons ensuite dans la chambre de préparation, avant le clivage de l'échantillon, un dépôt métallique d'or (Au) par évaporation sur la couche d'époxy de surface. Ceci servira à la préparation et au «nettoyage» de la pointe STM en cas de contamination de celle-ci.<sup>11</sup> Les conditions du dépôt d'Or sont telles qu'on chauffe l'Or à l'orange-jaune (courant dans le filament  $I \sim 28\text{A}$ , tension  $V \sim 1\text{V}$ ) pendant environ 50s. On obtient un film d'une épaisseur de quelques centaines de nm.

L'échantillon est ensuite clivé à l'aide d'un marteau fixé dans la chambre de préparation, possédant un mouvement de rotation mobile dans un plan. Comme on le voit sur la photo de gauche de la figure 4.11, on oriente la tige fixée sur l'échantillon à  $90^{\circ}$  par rapport au marteau (marteau non

<sup>11</sup> L'or se présente sous la forme de minces feuillettes enroulés sur un filament de tungstène (W), que l'on fait fondre en passant un courant dans le filament et qui mouille alors le filament.

visible sur la photo). Le clivage est ensuite effectué en tapant le marteau contre la tige. La ligne de fracture passe alors par les lieux de moindre énergie de surface, et donc par l'échantillon suivant le plan de clivage désiré car la résine d'argent possède une énergie de surface plus élevée. Comme les expériences de STM à basse température sont longues, il est préférable d'être quasiment sûr que l'état de surface obtenu après le clivage est suffisamment correct pour permettre des mesures. Pour cela, il est nécessaire de contrôler d'abord (à l'aide d'une caméra munie d'un téléobjectif) que le clivage s'est vraiment effectué au niveau de l'échantillon: on observe les extrémités de la tige et du support qui étaient en contact avant clivage et qui doivent chacun montrer une surface clivée de l'échantillon. Ceci est illustré sur les photos du centre et de droite de la figure 4.11 montrant les parties clivées de l'échantillon situées respectivement sur le support et sur la tige. Malheureusement, ce contrôle n'est pas suffisant pour garantir que l'état de surface sera bon!

Nous avons amélioré ce dispositif par l'installation d'une seconde caméra muni d'un téléobjectif avec grossissement  $\times 300$  à éclairage annulaire (ou axial, c'est-à-dire que comme avec un microscope classique, le faisceau lumineux d'éclairage passe par l'axe optique qui est perpendiculaire au plan focal d'observation). La caméra est fixée sur un des hublots de la chambre de préparation. Ceci améliore la détection des plans bien clivés et a été particulièrement efficace pour  $\text{NbSe}_3$  (voir le chapitre suivant).



*Fig 4.11: A gauche: vue de l'échantillon se trouvant dans la chambre de préparation du STM avant clivage, préparé suivant le processus décrit figure 4.10 à l'issue de l'étape 2). Au milieu: vue de l'échantillon juste après clivage (constitué des parties claires à l'intérieur du rond défini par l'aire de la tige). A droite: vue de la partie complémentaire de l'échantillon restée sur la tige après clivage. Diamètres de la tige et de la zone clivée: 2mm.*

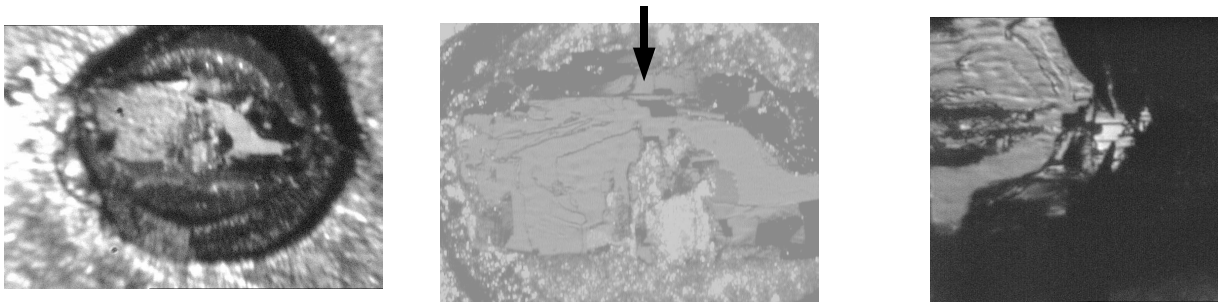
En effet, dans la chambre STM nous ne bénéficions que d'un accès optique oblique, donc la reconnaissance préalable des surfaces bien clivées permet de faire gagner beaucoup de temps. Un exemple est donné ci-dessus sur la figure 4.12. La photo de gauche enregistrée avec la première caméra sans éclairage annulaire semble montrer que la partie droite brillante (à l'intérieur du disque noir) à l'air correctement clivée car elle semble réfléchir de façon plutôt homogène la lumière, tandis que la partie gauche la réfléchit de façon beaucoup plus inhomogène et suggère un mauvais état de surface à cet endroit. La photo du centre prise avec la seconde caméra à éclairage annulaire suggère que cette partie n'est en fait pas non plus parfaitement bien clivée car on voit par endroit, comme sur la partie gauche où c'est encore plus visible, un relief sur la partie clivée ressemblant à des bosses plus ou moins grosses.

De plus l'éclairage axial permet rendre visible des petits plateaux de formes quasi-rectangulaires



(indiqués par une flèche verticale, situés dans le haut du milieu de la partie clivée) qui étaient quasiment invisible sans éclairage axial et qui ont l'air bien clivés par éclairage annulaire. La photo de droite montre, sur le même échantillon maintenant logé dans la tête STM (image tournée de  $90^\circ$  par rapport aux deux photos précédentes prises dans la chambre de préparation), l'engagement de la pointe sur un de ces petits plateaux reconnus préalablement grâce à l'éclairage axial. La mesure STM a ensuite montré qu'effectivement, les parties reconnues comme non homogènes précédemment étaient impropres à la mesure, tandis que ces petits plateaux étaient de véritables plans atomiques permettant la mesure STM dans de bonnes conditions.

Un exemple d'échantillon bien mieux clivé est montré sur la figure 4.13 sous incidence oblique dans la tête STM, à nouveau pendant l'engagement de la pointe. Il présente de larges terrasses optiques au centre et sur la gauche de la partie clivée, bien homogènes du point de vue de la réflexion de la lumière et que la mesure STM révélera comme étant essentiellement composées de plans et de marches atomiques.



*Fig 4.12: A gauche: photo d'un échantillon clivé de bronze bleu observé dans la chambre de préparation sans éclairage axial. Au centre: photo du même échantillon observé dans la chambre de préparation avec éclairage axial. A droite: photo du même échantillon observé dans la tête STM (photo tournée de  $90^\circ$  par rapport aux 2 photos précédentes) pendant l'engagement de la pointe STM sur un des petits plateaux reconnus grâce à l'éclairage axial (vraie pointe en bas, reflet en haut). Diamètre de la zone totale clivée pour les trois images: 2mm.*



*Fig 4.13: Photo d'un échantillon de bronze bleu bien clivé, logé dans la tête STM. Il présente de larges terrasses optiques. Diamètre de la zone totale clivée: 2mm.*



#### 4.4.1.2 Préparation des pointes

Nous avons travaillé sur le bronze bleu uniquement avec des pointes en alliage Pt/Ir commerciales (achetées aux sociétés Nanotips et Veeco). Ces pointes sont relativement inertes à l'air, à l'inverse des pointes en tungstène (W) qui s'oxydent rapidement. Avant et après avoir mesuré l'échantillon, nous vérifions le comportement ohmique de la pointe sur le film Au déposé avant le clivage. Cela consiste à effectuer des spectroscopies  $I(V)$  entre typiquement dans un intervalle de  $[-0.6V; +0.6V]$  et à vérifier la linéarité de la relation  $I(V)$ . Si ce n'est pas le cas, c'est en général parce que la pointe possède à son extrémités des impuretés chimiques autres que Au ou Pt/Ir. La seule méthode que nous essayons pour y remédier est de faire des pulses de tension en position tunnel jusqu'à  $+10V$  (appliqué sur l'échantillon), et ce tant la spectroscopie  $I(V)$  ne montre pas de relation linéaire. Cela fonctionne en général mais peut prendre du temps.

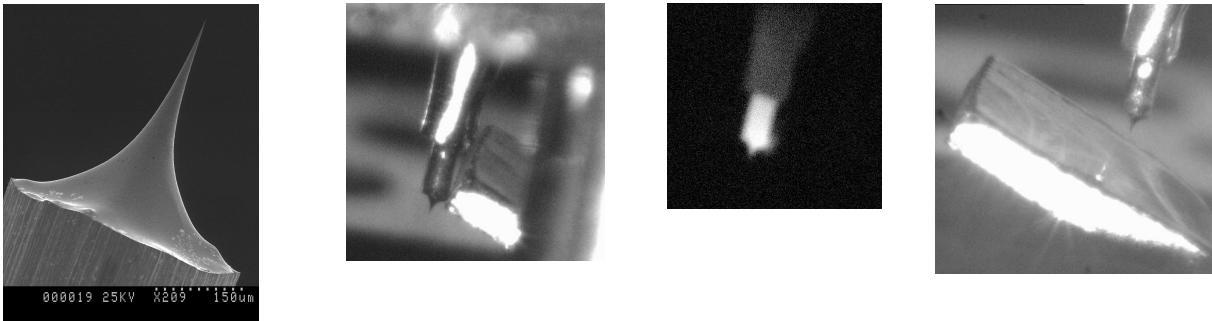
Sur  $NbSe_3$  nous avons travaillé également avec des pointes W, fabriquées selon une méthode standard avec des paramètres établis au laboratoire par C. David. A partir de fils de W polycristallins de haute pureté de  $250\mu m$  de diamètre, on effectue une gravure électro-chimique dans une solution de NaOH (20g de NaOH en pastilles pour 100mL d'eau désionisée) en mode DC. Le fil plonge de 2mm dans la solution de soude et est gravé à l'interface air-soude. Un point crucial est le moment où le fil se sépare en deux parties à la fin de la gravure. La synchronisation de la coupure de la tension DC de gravure avec le détachement des deux parties du fil se fait dans notre cas en détectant la forte variation différentielle de courant en fin de gravure (lorsque le diamètre du fil diminue vers 0). Les pointes sont ensuite rincées dans un bain d'eau distillée puis d'alcool. Nous effectuons ensuite une attaque de 30s dans de l'acide fluorhydrique (HF à 40%) pour désoxyder et enlever les éventuelles impuretés subsistant après la gravure<sup>12</sup>. Les pointes sont ensuite rincées dans l'eau et alcool. Nous contrôlons ensuite au microscope optique les pointes ainsi réalisées pour qu'elles soient propres, et soient suffisamment fines (c'est-à-dire que le rayon de courbure de la pointe ne puisse pas être résolu optiquement. Les mesures par microscopie électronique à balayage (MEB) montrent que typiquement nos pointes ont un rayon de courbure de l'ordre de la dizaine de nm pour une longueur d'environ  $300\mu m$  (voir figure 4.14 a)).

Les pointes peuvent ensuite être montées sur leur support pour être utilisées dans le STM. Cependant en surface du tungstène au contact de l'air, une couche d'oxyde natif se forme en moins d'une journée. On effectue donc des traitements supplémentaires pour désoxyder la pointe dans l'UHV. Nous faisons systématiquement des cycles de chauffage de la pointe suivis d'émission de champ. Comme on le voit sur les figures 4.14 b) et c) le chauffage se fait par contact direct avec une électrode de tantale (plus propre que l'inox) le plus proche possible de la pointe sans toucher son extrémité. On polarise ensuite la pointe par rapport à l'électrode de tantale (quelques volts) et on fait passer un courant suffisamment important pour chauffer la pointe à l'orange clair (la valeur de  $I$  dépend du contact mais vaut typiquement 8A) par cycle de quelques minutes jusqu'à 10-15mn environ. La température nécessaire pour sublimer l'oxyde de tungstène est: d'environ  $800^\circ C$  à  $p \sim 10^{-10} mbar$ .

La configuration d'émission de champ est visible sur la figure 4.14 d) et utilise la même électrode en tantale. Dans notre cas, le courant d'émission dépend de la distance pointe-échantillon car le plan de l'électrode n'est pas infini et ne capte pas toute les lignes de champ. Typiquement pour une

<sup>12</sup> Nous avons ajouté cette étape car les pointes utilisées au départ avec traitement thermique *in-situ* n'étaient pas métalliques même après plusieurs pulses. Elle n'est cependant probablement pas nécessaire si on rallonge le traitement thermique *in-situ*.

distance évaluée à  $250\mu\text{m}$ , les pointes utilisées ont un seuil d'émission vers  $300\text{V}$ . Cette procédure permet d'aboutir à une configuration plus stable des atomes ou amas d'atomes qui pouvaient être en position instables au bout de la pointe, pour arriver à une émission stable dans le temps. Typiquement lorsque le traitement est terminé, un courant de consigne de  $10\text{nA}$  fluctue au plus de  $10\%$  sur une dizaine de minutes.



*Fig 4.14: De gauche à droite: a) Image MEB d'une pointe W fabriquée par électro-chimie. b) Situation de chauffage par contact d'une pointe W (orientée vers le bas ici) avec une électrode en tantale pour vaporiser la couche d'oxyde de tungstène présente en surface de la pointe. c) Chauffage à l'orange-clair de la pointe. d) Émission de champ entre la pointe W (orientée vers le bas ici) et l'électrode de tantale.*

#### *4.4.2 Remarques concernant les mesures STM à $300\text{K}$ par rapport aux mesures à basse température*

Pour le bronze bleu, notre expérience nous a montré qu'avec notre système expérimental, il est beaucoup plus difficile d'obtenir des images STM présentant une résolution moléculaire stable à température ambiante qu'à basse température. La même difficulté de faire des images satisfaisantes dans la phase métallique de  $\text{NbSe}_3$  a été constaté (voir chapitre suivant). Comme mentionné dans le chapitre 3.4 (page 54 et suivantes) concernant les performances de notre système expérimental, c'est à température ambiante que les performances sont les moins bonnes, car la stabilité du système est moins bonne (typiquement le bruit est de  $10\text{pm}$  en général à  $4\text{pm}$  dans les meilleurs cas). Ceci est très majoritairement dû au système d'amortissement par courants de Foucault du STM, qui est moins performant à température ambiante à cause de la moins bonne conductivité du cuivre à l'ambiante qu'à basse température (ceci dépend de la pureté du cuivre, mais varie typiquement d'un facteur 200). Nous pensons que d'autres effets s'ajoutent à cela, et rendent plus difficile les mesures à température ambiante. Comme indiqué dans le chapitre 4.2.4.2 (page 63) concernant les propriétés générales du bronze bleu, la température de Debye du bronze bleu vaut environ  $300\text{K}$ . Donc lors d'une mesure à température ambiante, tous les modes de phonons sont macroscopiquement excités ce qui rajoute un bruit supplémentaire au bruit du courant tunnel à cause de l'extrême sensibilité en  $z$  (perpendiculairement à la surface) du STM. Dans le cas du bronze bleu Schutte et De Boer (Schutte and De Boer, 1992) montrent que dans la phase ODC, l'amplitude de distorsion des atomes les plus déplacés  $\text{Mo}(2)$  et  $\text{Mo}(3)$  vaut respectivement  $3$  et  $5\text{pm}$  ce qui correspond dans la direction

$z$  à 1.4 et 2.5pm. Ceci laisse penser que l'amplitude de vibration des modes de phonons perpendiculairement à la surface peut être de cet ordre de grandeur et contribuer au bruit du courant tunnel de façon non négligeable. De plus, il est bien connu qu'en général à la surface d'un cristal, les atomes possèdent un déplacement moyen perpendiculaire à la surface, qui est (beaucoup) plus important que pour les atomes de volume (voir par exemple l'ouvrage de Desjonquères and Spanjaard, 1996). Typiquement, cet écart augmente linéairement avec la température, dès que les modes de phonons sont macroscopiquement occupés. Par exemple pour la surface de tungstène (100) à 300K, l'amplitude des déplacement perpendiculaire à la surface varie environ de 0.04Å à 0.06Å, donc d'un facteur 1.5, entre le volume et la surface. Ce phénomène est simplement dû au fait que ces atomes du plan supérieur ont une coordinance moins élevée, et n'ont en particulier plus de voisins au-dessus d'eux avec qui interagir répulsivement. D'autre part à température ambiante, il y a un très grand nombre de canaux tunnel inélastiques ouverts pouvant impliquer des modes de phonons pendant le processus tunnel et contribuer au bruit du courant tunnel.

Principalement pour ces raisons, nous avons peu étudié la phase métallique du bronze bleu. Chronologiquement nous avons d'abord étudié la phase ODC et mis en évidence la modulation ODC dans les images STM, et ensuite fait des mesures à l'ambiante pour voir s'il y avait ou non trace de l'ODC.

#### 4.4.3 Mesures STM à 300K: absence de l'ODC

Comme énoncé ci-dessus, obtenir une résolution moléculaire stable ne fut pas routinier. Comme on le verra, les mesures basse température beaucoup plus stables montrent clairement l'existence de grande terrasses atomiques s'étendant au moins sur plusieurs centaines de nanomètres. Nous nous contentons ici de montrer qu'il a été possible d'obtenir la résolution moléculaire du bronze bleu et de mettre en évidence l'absence de super-modulation due l'ODC. Mentionnons par ailleurs nous avons réussi à obtenir sans trop de difficultés la résolution moléculaire sur des surfaces fraîchement clivées. Cependant, plusieurs jours après le clivage ou bien après un cycle de mesure à basse température, il fut à chaque fois beaucoup plus difficile, voire impossible dans certains cas de l'obtenir à nouveau. Ceci est d'autant plus surprenant que dans le cas où des mesures basse température (BT) avaient été effectuées avant les mesures à l'ambiante, les mesures BT avaient été d'une bonne qualité permettant l'observation de l'ODC avec résolution moléculaire. Ces phénomènes semblent suggérer une dégradation assez importante de cette surface d'oxyde avec le temps pouvant s'expliquer par exemple par la désorption d'atomes d'oxygène en surface.

L'image de gauche de la figure 4.15 montre une image STM brute de  $10 \times 10 \text{nm}^2$  avec résolution moléculaire. Les conditions de mesure sont  $V_{\text{bias}} = 200 \text{mV}$  et  $I_t = 200 \text{pA}$ . On peut voir les chaînes unidimensionnelles orientées à  $45^\circ$  selon le vecteur  $\mathbf{b}$ , formant un réseau périodique bidimensionnel rectangulaire centré défini par les vecteurs  $\mathbf{b}$  et  $\mathbf{a} + 2\mathbf{c}$ , correspondant aux vecteurs de surface attendus pour le bronze bleu (cf. chapitre 4.3.2.1 page 72).

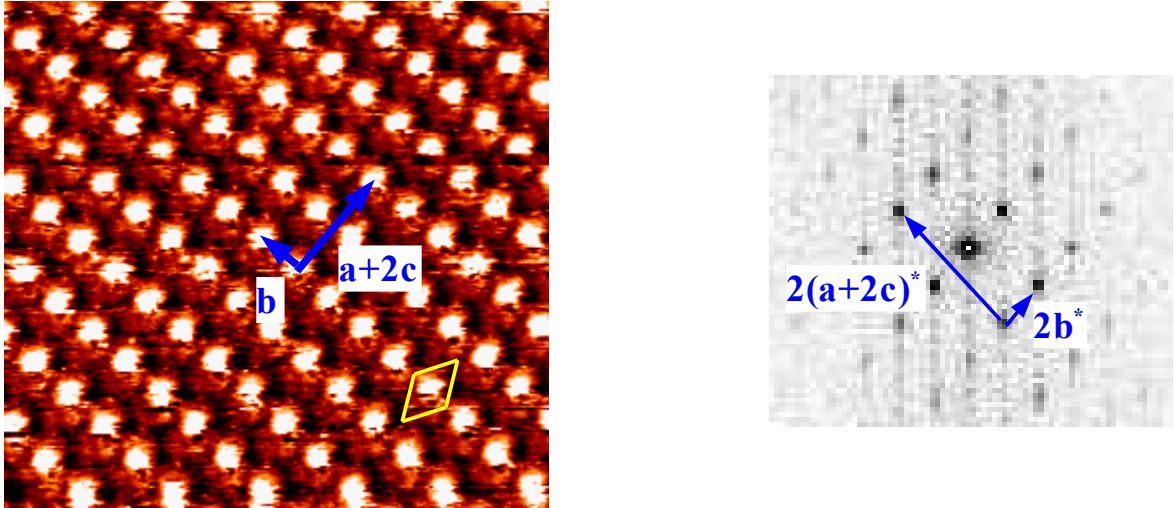
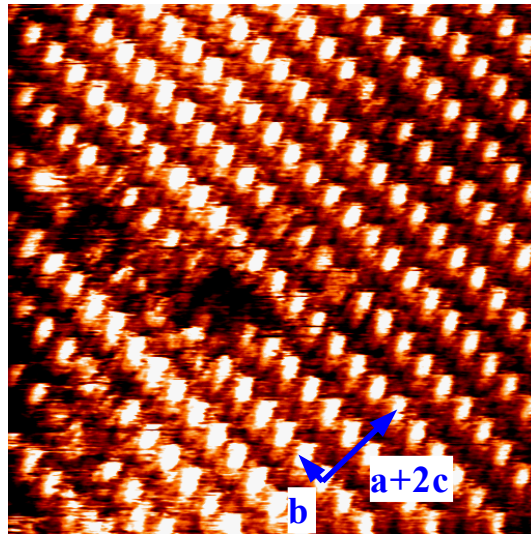


Fig 4.15: A gauche: image STM (données brutes) à courant constant avec résolution moléculaire de  $9 \times 9 \text{ nm}^2$  de la surface  $(\bar{2}01)$  de  $\text{Rb}_{0.3}\text{MoO}_3$  dans la phase métallique à  $T=300\text{K}$ . Les vecteurs de base de la maille de surface rectangulaire centrée,  $\mathbf{b}$  suivant l'axe des chaînes et  $\mathbf{a}+2\mathbf{c}$  perpendiculairement sont indiqués. Les conditions de mesure sont  $V_{\text{bias}}=200\text{mV}$   $I_t=200\text{pA}$ . Sur cette image, la corrugation suivant  $\mathbf{b}$  vaut  $0.6\text{\AA}$  et  $0.75\text{\AA}$  suivant  $\mathbf{a}+2\mathbf{c}$ . A droite: transformée de Fourier (TF) 2D de l'image STM ci-contre montrant le réseau de tâches de Bragg formant un réseau rectangulaire centré de vecteurs  $2\mathbf{b}^*$  et  $2(\mathbf{a}+2\mathbf{c})^*$ . Il n'y a pas de trace dans l'image STM ni dans sa TF de sur-modulation ou de pic satellites due à l'ODC.

On voit que le motif est constitué d'un seul maximum quasi-circulaire formant une boule blanche et dans la direction  $\mathbf{a}+2\mathbf{c}$  d'une partie plus étendue sur la gauche de cette boule que sur la droite, comme indiqué dans le losange jaune. Ceci est en accord avec les résultats STM des travaux antérieurs, ayant mis en évidence que le motif était toujours dominé par un maximum de forme quasi-circulaire accompagné d'une partie étendue d'un seul côté du maximum dans la direction  $\mathbf{a}+2\mathbf{c}$  (Heil *et al.*, 1989; Anselmetti *et al.*, 1990; Rudd *et al.*, 1991; Walter *et al.*, 1992), donnant au motif une forme plus ou moins triangulaire et allongée (dans la direction  $\mathbf{a}+2\mathbf{c}$ ) suivant le type et la finesse de la résolution donnée par la pointe STM. Cependant l'image STM ci-dessus offre une meilleure qualité de résolution que les images précédentes.

L'analyse des images STM à température ambiante montre que la ILDOS est périodique avec les vecteurs du réseau de surface, et qu'aucune super-modulation due à l'ODC d'amplitude supérieure au niveau de bruit du système à température ambiante n'est mesurable. La transformée de Fourier bidimensionnelle (TF 2D) de l'image STM ci-dessus est représentée sur l'image de droite de la figure 4.15. Le réseau réciproque du réseau rectangulaire centré défini par  $\mathbf{b}$  et  $\mathbf{a}+2\mathbf{c}$  est un réseau rectangulaire centré défini par  $2\mathbf{b}^*$  et  $2(\mathbf{a}+2\mathbf{c})^*$ , ce qu'on observe sur la TF 2D. On peut voir qu'en dehors de ce réseau de Bragg, aucun super-réseau n'est visible sur la TF 2D. Toutefois comme le niveau de bruit est de  $7\text{pm}$  en moyenne (cas de l'image ci-dessus), nous ne pouvons pas exclure absolument qu'une modulation de plus faible amplitude puisse exister, car nous ne pourrions que très difficilement la détecter.



*Fig 4.16: Image STM (données brutes) à courant constant avec résolution moléculaire de  $13 \times 13 \text{ nm}^2$  de la surface  $(\bar{2}01)$  de  $\text{Rb}_{0.3}\text{MoO}_3$  dans la phase métallique à  $T=300\text{K}$ . Les vecteurs de base de la maille de surface rectangulaire centrée,  $\mathbf{b}$  suivant l'axe des chaînes et  $\mathbf{a} + 2\mathbf{c}$  perpendiculairement sont indiqués. Des défauts ponctuels sont visibles le long des chaînes.*

Une autre image STM de  $13 \times 13 \text{ nm}^2$  avec une résolution légèrement différente est montrée sur la figure 4.16. Des défauts ponctuels sont visibles le long des chaînes. Notons que ce type de défaut n'a jamais été observé sur des surfaces fraîchement clivées puis rapidement refroidies à basse température. Il semble que cela aille dans le sens de la remarque concernant la possibilité de dégradation plus rapide de la surface à température ambiante.

#### *4.4.4 Mesures STM à basse température: présence de l'ODC et inhomogénéités de $q_b$*

##### *4.4.4.1 Détails expérimentaux sur les mesures à basse température*

Les mesures ont été effectuées à 78K et à 63K. Dans le premier cas, les deux cryostats (cf. chapitre 3.4 page 54 et suivantes) sont remplis avec de l'azote liquide, la tête STM étant entièrement thermalisée à la température donnée par le cryostat interne par contact thermique via un bloc et des tresses de cuivre. L'autonomie de travail est d'environ 24h au bout desquelles la température de la tête STM s'élève lentement. Dans le second cas, le cryostat externe est également rempli à l'azote liquide, mais le cryostat interne est rempli d'azote liquide pompé par une pompe primaire (la tête STM est thermalisée à la température donnée par le cryostat interne). La température limite atteinte dépend de la pression existant dans le bain d'azote, elle même déterminée par la puissance de la pompe membrane et la section de pompage. L'azote est en équilibre liquide-vapeur jusqu'au point triple ( $T=63.15\text{K}$ ,  $p=0.127 \text{ bar}$ ) ou la phase solide se forme progressivement au détriment de la phase liquide. Pour une température et une pression inférieures à celle du point triple on est en

présence d'un équilibre solide-gaz. Dans notre cas, la pression limite atteinte se situe typiquement autour de 0.1bar et correspond à une température situ e entre 61 et 63K. L'autonomie de travail est alors de 4 à 5 jours.

Les conditions de mesures utilisées sont typiquement  $20\text{nm}\cdot\text{s}^{-1}$  pour la vitesse de balayage (pour profiter le plus possible de la bonne stabilité du système à basse température),  $V_{bias} = \pm 500\text{mV}$  pour la tension de polarisation pointe-échantillon et quelques centaines de nA pour le courant tunnel de consigne  $I_t$ . L'échelle d'énergie est choisie de manière à montrer l'ODC typique observée dans le régime tunnel. Suivant l'expression de la ILDOS dans la phase ODC:

$$\rho(x) = \sum_k \Psi_k^*(x) \Psi_k(x) = \rho_0 + \rho_1 \cos(2k_f x + \phi) ,$$

elle correspond ici à l'intégrale en énergie du bas de la bande concernée par le nesting jusqu'au niveau de Fermi. Cela correspond aux états occupés. Mais les états inoccupés de la bande sont eux aussi modul es de la même façon par la présence de l'ODC. Dans le cas du bronze bleu, il faudrait intégrer sur la largeur des deux bandes d'énergie coupant le niveau de Fermi (cf. chapitres 4.2.4.5 page 67 et 4.3.1.2 page 69).

D'après les résultats de photoémission (Gweon *et al.*, 1996) et les calculs de bandes les plus récents (Mozos *et al.*, 2002) la largeur de la bande la plus large vaut environ 1.2eV en-dessous de  $E_f$  et 0.3 eV au-dessus. Le gap de Peierls vaut lui environ  $2\Delta \simeq 150\text{meV}$  donc une fenêtre d'environ  $\pm 500\text{meV}$  est satisfaisant pour sonder l'ODC de façon représentative pour les états pleins et vides. Des images STM mesurées avec une fenêtre en énergie trop proche de la valeur du gap rendrait les images plus dépendante de l'énergie car la DOS varie rapidement autour du gap sur une échelle d'énergie valant typiquement la valeur du gap (Voit *et al.*, 2000, et références à l'intérieur). Pour l'analyse du vecteur d'onde de l'ODC nous avons choisi une taille d'image typique de  $20 \times 20\text{nm}^2$  à  $40 \times 40\text{nm}^2$  avec une résolution de  $512 \times 512$  ou  $1024 \times 1024$  (voir annexe 1 pour plus de détails sur la précision des mesures du vecteur d'onde).

#### 4.4.4.2 Caractéristiques des mesures à basse température

Nous avons effectué au total cinq séries de mesures à basse température sur 5 échantillons différents provenant du même bain. Trois ont r ev el e pour la première fois la présence de l'ODC avec une résolution moléculaire sur la surface  $(\bar{2}01)$  de  $\text{Rb}_{0.3}\text{MoO}_3$  clivée in-situ à température ambiante (Brun *et al.*, 2005a; Brun *et al.*, 2005b), conduisant à des résultats concordants et cohérents entre eux mettant en évidence l'inhomog enit e de la composante  $q_b$  du vecteur d'onde de l'ODC par rapport à la valeur 0.25 du volume (Brun *et al.*, 2006; Machado *et al.*, 2006). La quatrième série de mesure a donn e lieu à un état de surface d esordonn e sur laquelle le super-réseau de l'ODC est irrégulier, malgré la présence de vraies terrasses atomiques permettant d'obtenir la résolution moléculaire. La cinquième série de mesures (débutée par des mesures à température ambiante) a donn e des résultats satisfaisants à température ambiante, puis au bout de quelques jours la résolution moléculaire n'a plus pu être obtenue ni à l'ambiante ni à basse température, et ceci avec l'utilisation de plusieurs pointes (cela rejoint les remarques faites dans le chapitre précédent).

Parmi ces trois séries de mesures réussies, différents types de résolution moléculaire ont été obtenus suivant l'état de l'extr emite de la pointe STM qu'il n'est pas possible de contrôler à l'échelle atomique. L'état de la pointe est régulièrement testé lors d'une série de mesures sur la couche d'or d epos e   côté de l'échantillon cliv e pour vérifier par spectroscopie I(V) qu'elle reste métallique.

Tous ces types d'images avec résolution moléculaire ont en commun de montrer, en cohérence avec les résultats obtenus à température ambiante (voir chapitre précédent):

- i) un réseau périodique bidimensionnel rectangulaire centré de chaînes unidimensionnelles défini par les vecteur  $\mathbf{b}$  et  $\mathbf{a} + 2\mathbf{c}$
- ii) l'existence d'un maximum dans la maille élémentaire de forme quasi-circulaire
- iii) une super-modulation de la ILDOS par l'ODC de vecteur d'onde  $\pm q_b \mathbf{b}^* + (\mathbf{a} + 2\mathbf{c})^*$ , les valeurs de  $q_b$  mesurées par STM s'étendant de 0.21 à 0.35.

#### 4.4.4.3 Mesures STM de l'ODC autour de 63K

La figure 4.17 montre une image STM haute résolution avec résolution moléculaire de  $6 \times 7 \text{nm}^2$ .

Les flèches blanches quasi-verticale et quasi-horizontale indiquent respectivement les vecteurs  $\mathbf{b}$  le long des chaînes et  $\mathbf{a} + 2\mathbf{c}$  perpendiculairement. On peut voir que chaque chaîne présente une partie continue sur la droite et des boules bien définies de forme quasi-circulaires sur la gauche. Comme à température ambiante, ces boules donnent à la surface une maille rectangulaire centrée. Le profil tracé sur la chaîne indiquée en bleu montre que la ILDOS présente des pics espacés de  $b = 7.56 \text{Å}$  correspondant à la modulation par le pas du réseau moléculaire. De plus, on voit dans l'image STM une claire modulation de la ILDOS dans l'axe des chaînes le long des boules, ce qui donne lieu à une alternance de boules brillantes et sombres. L'analyse des profils montre que comme pour celui tracé le long de la flèche bleue, cette super-modulation est d'environ  $4b$  et de faible amplitude  $\approx 0.1 \text{Å}$ , comme indiqué par la double flèche rouge. Sur ce profil, on peut voir que le bruit (plus important au niveau des minima et des maxima) est, comme annoncé précédemment, d'environ 2pm). La corrugation suivant  $\mathbf{b}$  vaut  $0.3 \text{Å}$  et  $0.2 \text{Å}$  suivant  $\mathbf{a} + 2\mathbf{c}$ . La figure 4.18 montre la régularité dans le temps du résultat obtenu pour trois images consécutives balayées au même endroit. On peut voir un léger décalage progressif d'image en image (10mn entre chaque image) dû à la dérive thermique et à la relaxation des piézo-électriques, qu'on peut suivre précisément à l'aide du trait blanc repérant un maximum donné de la super-modulation sur la surface étudiée.

Pour analyser précisément les caractéristiques de la super-modulation, la transformée de Fourier 2D est la méthode adaptée. Une image à plus grande échelle avec une résolution suffisante est nécessaire. Je présente sur la figure 4.19 ci-dessous une série de trois images consécutives de  $22 \times 23 \text{nm}^2$  à  $28 \times 31 \text{nm}^2$  avec une résolution de  $512 \times 512$  pour les deux premières et  $1024 \times 1024$  pour la dernière. Les autres conditions expérimentales sont identiques pour les trois images. Le type de résolution de pointe est identique à celui des images à petite échelle présentées ci-dessus.



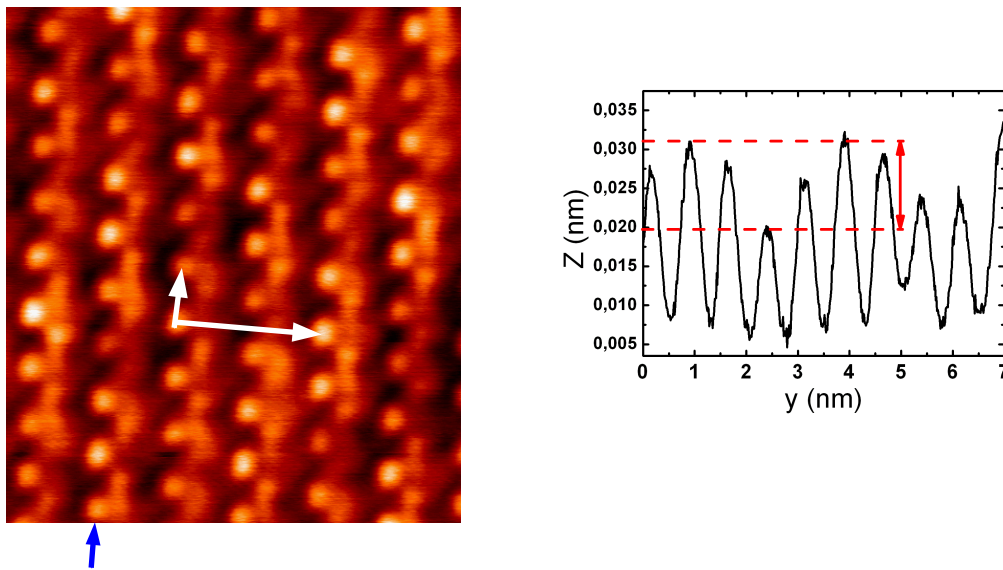


Fig 4.17: Image STM (données brutes) haute résolution à courant constant avec résolution moléculaire de  $6 \times 7 \text{ nm}^2$  de la surface  $(\bar{2}01)$  de  $\text{Rb}_{0.3}\text{MoO}_3$  dans la phase ODC à  $T=63\text{K}$ . Les vecteurs de base de la maille de surface rectangulaire centrée,  $\mathbf{b}$  suivant l'axe des chaînes et  $\mathbf{a}+2\mathbf{c}$  perpendiculairement sont indiqués par des flèches blanches respectivement quasi-verticale et quasi-horizontale. A droite, le profil tracé le long de la chaîne indiquée par la flèche bleue montre que la ILDOS présente une série de pics dus au réseau moléculaire, espacés de  $b=7.56 \text{ \AA}$ . La double flèche rouge indique de plus que l'amplitude de la ILDOS est modulée par la présence de l'ODC avec une super-période d'environ  $4\mathbf{b}$  et d'amplitude  $0.1 \text{ \AA}$ . Sur l'image, ceci se voit par l'alternance de boules brillantes et sombres suivant  $\mathbf{b}$ . La corrugation suivant  $\mathbf{b}$  vaut  $0.3 \text{ \AA}$  et  $0.2 \text{ \AA}$  suivant  $\mathbf{a}+2\mathbf{c}$ .

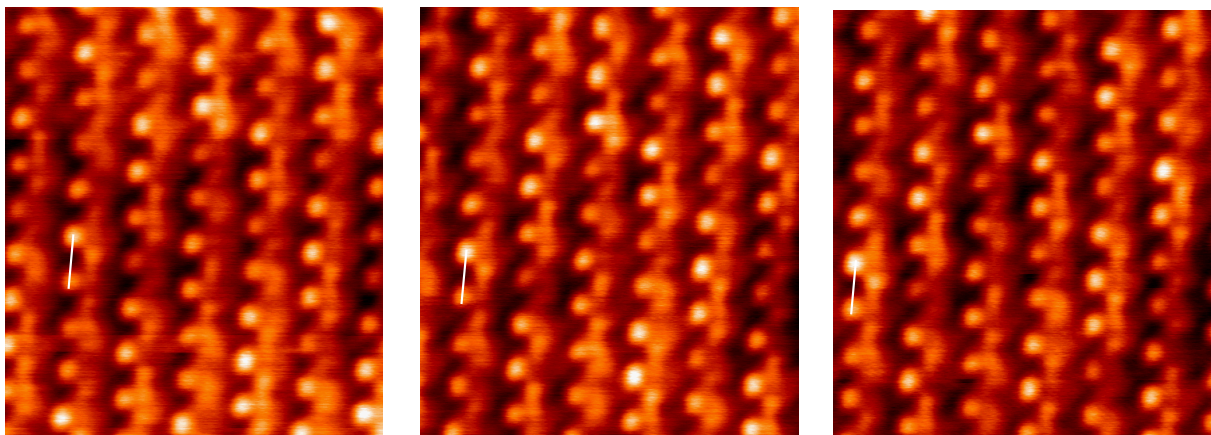
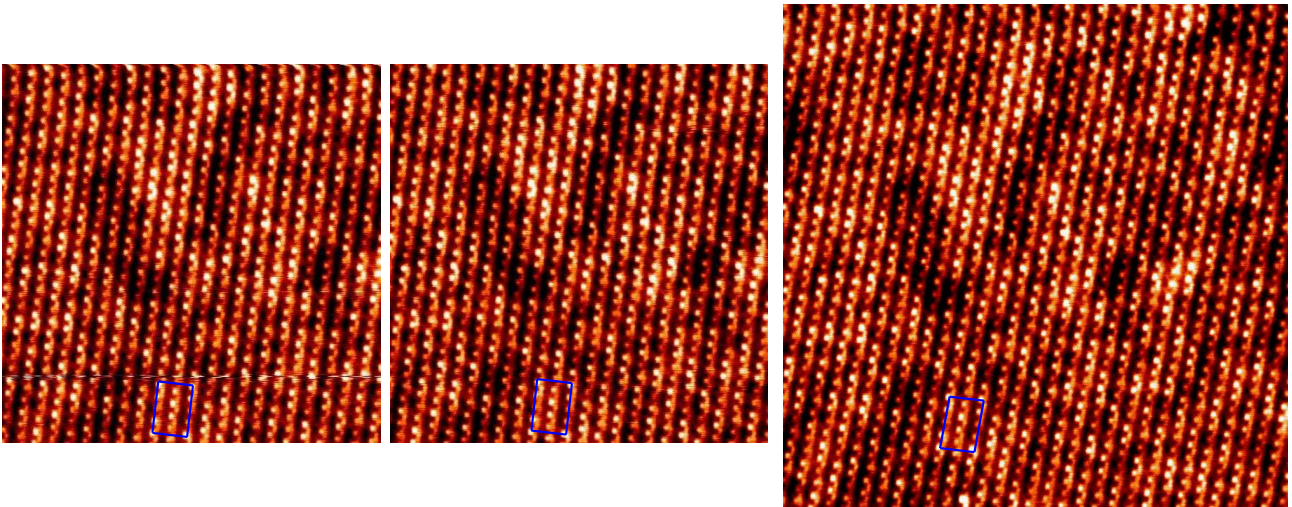


Fig 4.18: Images STM (données brutes) haute résolution à courant constant avec résolution moléculaire de  $6 \times 7 \text{ nm}^2$  de la surface  $(\bar{2}01)$  de  $\text{Rb}_{0.3}\text{MoO}_3$  dans la phase ODC à  $T=63\text{K}$ . Ceci montre la régularité dans le temps du résultat obtenu pour trois images consécutives balayées au même endroit sur la surface. On peut voir un léger décalage progressif d'image en image dû à la dérive thermique qu'on peut suivre précisément à l'aide du trait blanc repérant un maximum donné de la super-modulation sur la surface étudiée (10mn entre chaque image).





*Fig 4.19: Images STM (données brutes) haute résolution à courant constant avec résolution moléculaire de  $22 \times 23 \text{ nm}^2$  à  $28 \times 31 \text{ nm}^2$  de la surface  $(\bar{2}01)$  de  $\text{Rb}_{0.3}\text{MoO}_3$  dans la phase ODC à  $T=63\text{K}$ . Elles montrent la modulation ODC pour trois images consécutives balayées au même endroit sur la surface, dont on peut suivre l'évolution grâce à la maille (tracée en bleu) ancrée sur la surface associée à la super-période de l'ODC. Le type de résolution est le même que dans les images à petite échelle de la figure précédente. Les chaînes unidimensionnelles (quasi-verticales) sont modulées par la présence du réseau moléculaire et de l'ODC avec une super-période d'environ  $4\mathbf{b}$  et d'amplitude  $0.1 \text{ \AA}$ . Dans la direction transverse aux chaînes, l'ODC est en opposition de phase de chaîne à chaîne.*

Grâce à la maille (tracée en bleu) de la super-période de l'ODC, on peut suivre précisément l'évolution temporelle de la modulation de l'ODC sur la surface. Ceci montre à la fois la stabilité et la reproductibilité de la mesure dans le temps. Il s'écoule trois heures entre le début du balayage de la première image et la fin de celui de la dernière image<sup>13</sup>, et elles sont absolument identiques. La corrugation suivant  $\mathbf{b}$  vaut  $0.3 \text{ \AA}$ ,  $0.2 \text{ \AA}$  suivant  $\mathbf{a} + 2\mathbf{c}$ , et l'amplitude de l'ODC est comme précédemment de  $\approx 0.1 \text{ \AA}$ . Ici la maille de surface mesurée n'est pas parfaitement orthogonale à cause d'une distorsion du piézo-électrique x du scanner provoquée sur le mouvement du piézo-électrique y (simplement à cause des tensions de polarisations existantes) et réciproquement, mais ceci peut être corrigé facilement.

On peut noter également la présence de zones plus ou moins étendues, légèrement plus sombres ou plus brillantes, rendant plus difficile la visualisation de l'ODC dans l'image, et correspondant probablement à une forme de désordre à la surface (voir ci-après). La transformée de Fourier typique de ces images STM est montrée sur l'image de gauche de la figure 4.20 ci-dessous.

<sup>13</sup> Il y a d'autres images identiques aux deux premières mesurées entre la seconde et la troisième image, mais qui ne sont pas présentées ci-dessus.

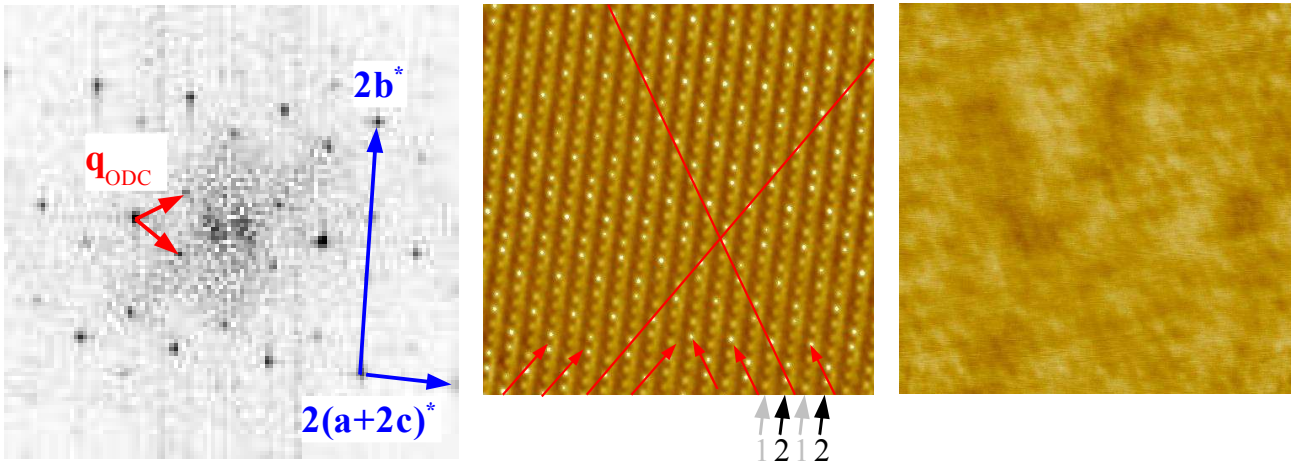


Fig 4.20: A gauche: transformée de Fourier des images STM de la figure 4.19; les taches correspondent au réseau réciproque rectangulaire centré défini par les vecteurs  $2\mathbf{b}^*$  et  $2(\mathbf{a}+2\mathbf{c})^*$  (en bleu), et au super-réseau de pics satellite associés à la présence de l'ODC correspondant au vecteur  $\mathbf{q}_{ODC}^{\pm} = \pm 0.25\mathbf{b}^* + (\mathbf{a}+2\mathbf{c})^*$  (en rouge). Au centre: Image STM obtenue en filtrant les tâches associées au réseau atomique et au super-réseau de l'ODC puis en effectuant la transformée de Fourier inverse. L'ODC est ainsi bien visible et les deux fronts d'onde sont indiqués par les flèches rouges pointant dans deux directions différentes. A cause de la super-période  $4b$  le long des chaînes les maxima de l'ODC apparaissent différemment sur les chaînes indiquées 1 (en gris) et deux (en noir) (voir texte). A droite: image complémentaire obtenue en soustrayant l'image STM réelle de la figure 4.19 à l'image filtrée ci-contre. Elle correspond à un désordre à plus grande échelle (voir texte).

On identifie le réseau réciproque rectangulaire centré défini par les vecteurs  $2\mathbf{b}^*$  et  $2(\mathbf{a}+2\mathbf{c})^*$  (en bleu, cf. résultats à température ambiante), et le super-réseau de pics satellite associés à la présence de l'ODC correspondant au vecteur  $\mathbf{q}_{ODC}^{\pm} = \pm 0.25\mathbf{b}^* + (\mathbf{a}+2\mathbf{c})^*$  (en rouge). Ce résultat s'accorde très bien avec la valeur attendue en-dessous de 100K pour le vecteur d'onde de l'ODC projeté sur la surface (cf. résultat du calcul du chapitre 4.3.2.1 page 72). On se trouve donc dans une situation où localement, la composante  $q_b$  du vecteur d'onde de surface est identique à sa valeur de volume, à l'incertitude expérimentale près  $\simeq \pm 0.02\mathbf{b}^*$  (voir annexe 1).

Comme le super-réseau de pics satellites est parfaitement clair et régulier dans la TF de l'image STM, il est intéressant d'essayer de visualiser plus clairement l'ODC dans l'image réelle (voir par exemple Russ, 1999). En effet, deux phénomènes différents « brouillent » la visualisation directe de l'ODC dans l'image. Le premier est dû comme énoncé ci-dessus à ces zones plus ou moins étendues, légèrement plus sombres ou plus brillantes, créant une contribution de l'ordre de  $0.1\text{ \AA}$  qui vient s'ajouter à celle faible de l'ODC également d'environ  $\simeq 0.1\text{ \AA}$ . Le second est dû à un effet plus « subtil » décrit ci-après, dû au battement de l'ODC par rapport à celui du réseau moléculaire, donnant à la modulation ODC un aspect différent sur deux chaînes consécutives dans le cas précis où  $q_b = 0.25$ . L'image centrale de la figure 4.20 montre la transformée de Fourier inverse (TFI) obtenue par filtrage de tous les pics de Bragg du réseau réciproque et de tous les pics satellites de l'ODC apparaissant dans la TF. Par comparaison avec les images de la figure 4.19, ceci permet de

visualiser plus clairement l'ODC telle qu'elle existe dans l'image STM initiale mais sans présence de désordre additionnel. Les fronts d'onde droit et gauche sont indiqués sur cette TFI en rouge. Le front droit (respectivement gauche) est par définition perpendiculaire au vecteur d'onde:

$$\mathbf{q}_{ODCgauche} = +0.25 \mathbf{b}^* + (\mathbf{a} + 2 \mathbf{c})^* \quad (\mathbf{q}_{ODCdroit} = -0.25 \mathbf{b}^* + (\mathbf{a} + 2 \mathbf{c})^*) ,$$

et correspond, dans le cas de la surface, à un réseau 1D de lignes équidistantes de  $d = \frac{2\pi}{|\mathbf{q}_{ODCgauche}|}$   $\left( d = \frac{2\pi}{|\mathbf{q}_{ODCgauche}|} \right)$  et passant par les maxima de l'ODC.

L'image obtenue par TFI permet de voir très clairement que la super-période de l'ODC étant très proche de  $4\mathbf{b}$ , si un front d'onde est exactement en phase avec un maximum du réseau moléculaire sur une chaîne donnée, il doit passer exactement entre deux maxima du réseau moléculaire sur les deux chaînes premières voisines de la chaîne considérée. Cela correspond précisément à ce qu'on observe sur la TFI. Cela explique pourquoi le long d'un front d'onde, en passant d'une chaîne à la suivante, l'ODC « allume » en alternance un seul maximum du réseau moléculaire, puis deux maxima, puis à nouveau un seul etc... Ceci résulte en une alternance de deux types de chaînes unidimensionnelles. Celles pour qui l'ODC génère un seul maximum (indiquées par les flèches grises et le numéro 1 sur la figure 4.20), en alternance avec celles pour qui l'ODC génère deux maxima (indiquées par les flèches noires et le numéro 2). Cet effet contribue à rendre difficile la perception directe du super-réseau de l'ODC dans l'image STM. Notons que la situation aurait été différente dans le cas d'une valeur de  $q_b$  correspondant à  $3\mathbf{b}$  de super-période. Dans ce cas-là, si un front d'onde est exactement en phase avec un maximum du réseau moléculaire sur une chaîne donnée, il doit rester en phase sur toutes les chaînes voisines sur un seul maximum du réseau moléculaire.

#### 4.4.4.4 Inhomogénéités de $q_b$

Sur les trois échantillons ayant donné lieu à des mesures de l'ODC avec résolution moléculaire, des inhomogénéités significatives de  $q_b$  ont été mesurées, l'étendue de toutes les valeurs réunies allant de 0.21 à 0.35. La composante  $q_b$  est extraite directement, comme expliqué ci-dessus, de la TF 2D des images STM. En chaque point de mesure sur la surface, plusieurs balayages de la même zone sont effectués afin de vérifier que la valeur mesurée de  $q_b$  est reproductible à mieux que 10%. De plus, nous avons systématiquement vérifié que la valeur mesurée  $q_b$  ne dépendait pas de la polarité, pour des conditions typiques de mesure identiques à celles énoncées dans le chapitre 4.4.4.1 (page 84). C'est en effet ce qu'on attend pour une super-modulation de type cristalline, donc non dispersive vis-à-vis du vecteur de sur-structure (i.e: à toutes les énergies possibles pour les deux bandes électroniques repliées par l'ODC, la modulation due au vecteur de sur-structure existe).

Typiquement, en balayant dans une zone donnée de  $30 \times 30 \text{ nm}^2$  de la surface, nous n'avons pas observé de changements de  $q_b$  sur des déplacements suivant  $\mathbf{b}$  ou  $\mathbf{a} + 2\mathbf{c}$  de l'ordre de 100nm, tandis que sur des déplacements de l'ordre de quelques micromètres, des changements significatifs ont pu être observés. Les longueurs caractéristiques de ces inhomogénéités suivant  $\mathbf{b}$  ou  $\mathbf{a} + 2\mathbf{c}$  se situent donc entre ces deux grandeurs, ce qui conduit des valeurs du même ordre de grandeur que les longueurs de cohérence de phase suivant  $\mathbf{b}$  ou  $\mathbf{a} + 2\mathbf{c}$  du bronze bleu pur, dont les mesures par rayons X en synchrotron montrent qu'à  $T=15\text{K}$ , elles sont limitées par la résolution

expérimentale et supérieures à 210nm (DeLand, Mozurkewich, and Chapman, 1991). Toutefois ces longueurs caractéristiques restent à caractériser avec précision. De même, la manière dont a lieu ce changement entre ces diverses zones reste à étudier: est-il plus ou moins graduel, ou plutôt brutal? Ces résultats sont illustrés ci-dessous.

Les deux images STM de la figure 4.21 illustrent un exemple expérimental de situation où localement, à la surface,  $q_b$  s'écarte de sa valeur 0.25 de volume et vaut  $q_b=0.30$ . Dans la même zone de balayage, l'image de gauche représente les états occupés de l'échantillon (mesurée avec  $V_{bias}=-500mV$ ) et l'image de droite les états inoccupés (mesurée avec  $V_{bias}=+500mV$ ). On peut voir que les images sont tout à fait similaires et présente les mêmes corrugations pour le réseau moléculaire et l'ODC. La TF 2D montre que le vecteur d'onde  $\mathbf{q}_{ODC}=\pm q_b \mathbf{b}^*+(\mathbf{a}+2\mathbf{c})^*$  ne dépend pas de la polarité, comme annoncé plus haut, avec dans les deux situations  $q_b=0.30$ .

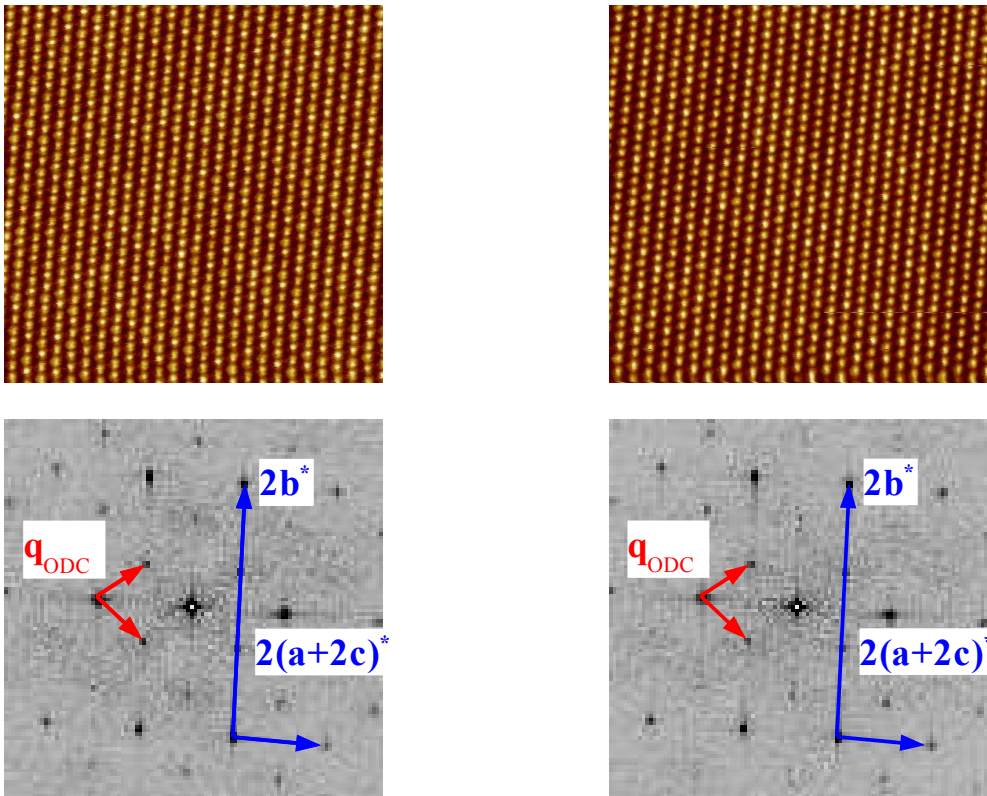


Fig 4.21: Images STM (données brutes) haute résolution à courant constant avec résolution moléculaire de  $25\times 25nm^2$  de la surface  $(\bar{2}01)$  de  $Rb_{0.3}MoO_3$  dans la phase ODC à  $T=63K$  montrant les occupés de l'échantillon ( $V_{bias}=-500mV$ , à gauche) et les états inoccupés ( $V_{bias}=+500mV$ , à droite) dans la même zone de balayage. En-dessous de chaque image STM, la transformée de Fourier 2D associée montre que le vecteur d'onde de l'ODC possède une composante  $q_b=0.30$ , différente de la valeur 0.25 de volume et indépendante de la polarité.

Les trois images STM de la figure 4.22 ci-après montrent, à partir de la zone de balayage initial (image de gauche), le résultat de deux déplacements successifs de 30nm effectués dans la direction



$b$  (les états occupés de l'échantillon sont imagés). Les TF 2D associées (situées en-dessous de chaque image respectives), permettent de montrer que  $q_b=0.30$  dans ces trois zones balayées. Sur ces images, obtenues dans les conditions typiques de mesure décrites précédemment, l'état de la pointe est différent de celui pour lequel les images montrées dans le chapitre précédent ont été obtenues. En effet la résolution moléculaire obtenue est différente. Les maxima quasi-circulaires du réseau moléculaire, le long desquels se développe la super-modulation de l'ODC, sont toujours bien visibles, mais la partie plus continue jouxtant ces boules obtenue précédemment n'est pas visible ici. La corrugation est également différente: elle est suivant  $a+2c$  légèrement plus grande que  $1\text{Å}$ , suivant  $b$  d'environ  $0.6\text{Å}$  et l'amplitude de l'ODC vaut ici  $0.2\text{Å}$ .

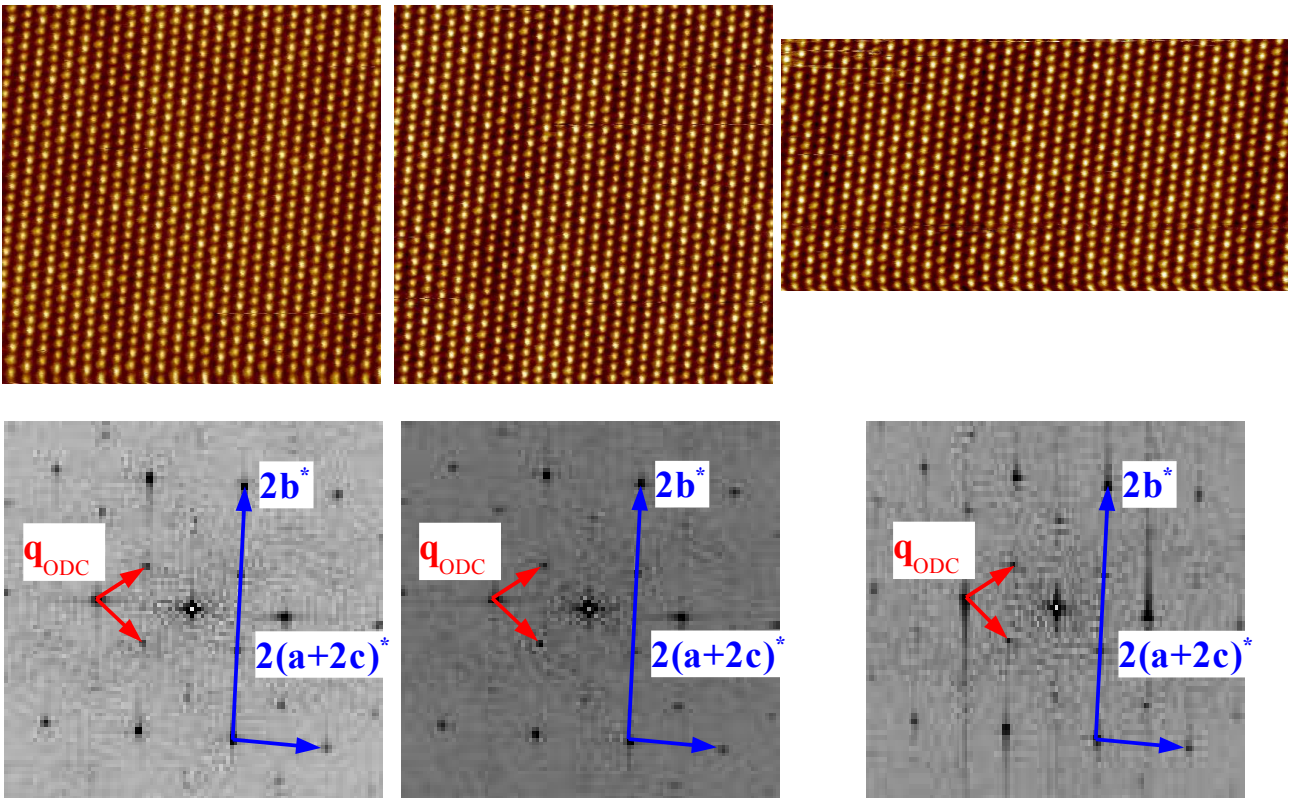


Fig 4.22: Images STM (données brutes) consécutives mesurées dans les mêmes conditions expérimentales (montrant les états occupés de l'échantillon), mais dans des zones distantes de 30nm (image centrale) et 60nm (image de droite) suivant  $b$  à partir de la première zone balayée (image de gauche). En-dessous de chaque image STM, la transformée de Fourier 2D associée montre que le vecteur d'onde de l'ODC à la surface possède dans ces trois zones balayées une composante  $q_b=0.30$ , différente de la valeur 0.25 dans le volume.

Comme expliqué plus haut, ce type de changement de résolution est inévitable en STM car relié directement à la position des atomes de l'extrémité de la pointe qu'il est impossible de contrôler. Mais ces changements n'affectent en rien la valeur du vecteur d'onde  $q_{ODC}=\pm q_b \mathbf{b}^* + (a+2c)^*$  mesurée par STM, car cette dernière dépend uniquement de la périodicité de l'ODC par rapport à celle du réseau moléculaire. Par contre, ces changements de résolution affectent directement des

grandeurs comme l'amplitude de l'ODC mesurée par STM, car en supposant que la DOS de la pointe varie peu (pendant un tel changement), les éléments de matrice tunnel eux sont directement modifiés et pondèrent la mesure par un coefficient multiplicatif dépendant directement des états électroniques participant au courant tunnel (Chen, 1990).

La figure 4.23 ci-dessous montre un autre exemple expérimental de situation où localement, à la surface,  $q_b$  s'écarte à nouveau de sa valeur 0.25 de volume et vaut  $q_b=0.22$ . A droite la TF 2D permet l'extraction précise de  $\mathbf{q}_{ODC}=\pm q_b \mathbf{b}^*+(\mathbf{a}+2\mathbf{c})^*$  avec  $q_b=0.22$ .



Fig 4.23: Image STM (données brutes) haute résolution à courant constant avec résolution moléculaire de  $20 \times 25 \text{ nm}^2$  de la surface  $(\bar{2}01)$  de  $\text{Rb}_{0.3}\text{MoO}_3$  dans la phase ODC à  $T=63\text{K}$  montrant les occupés de l'échantillon ( $V_{\text{bias}}=-500\text{mV}$ , à gauche). La transformée de Fourier 2D associée montre que le vecteur d'onde de l'ODC possède une composante  $q_b=0.22$ , différente de la valeur 0.25 de volume.

Le graphe de la figure 4.24 montre en vert l'étendue des valeurs de  $1-q_b$  mesurées par STM s'étalant entre 0.65 et 0.79. La ligne tiretée rouge indique la valeur de volume.

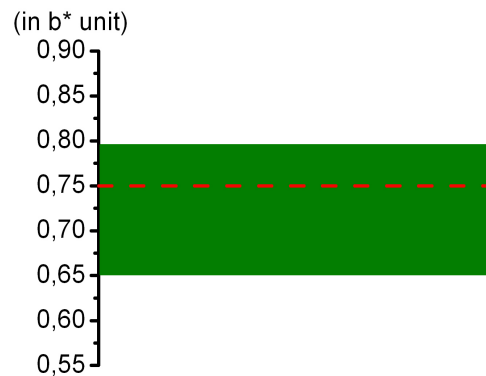
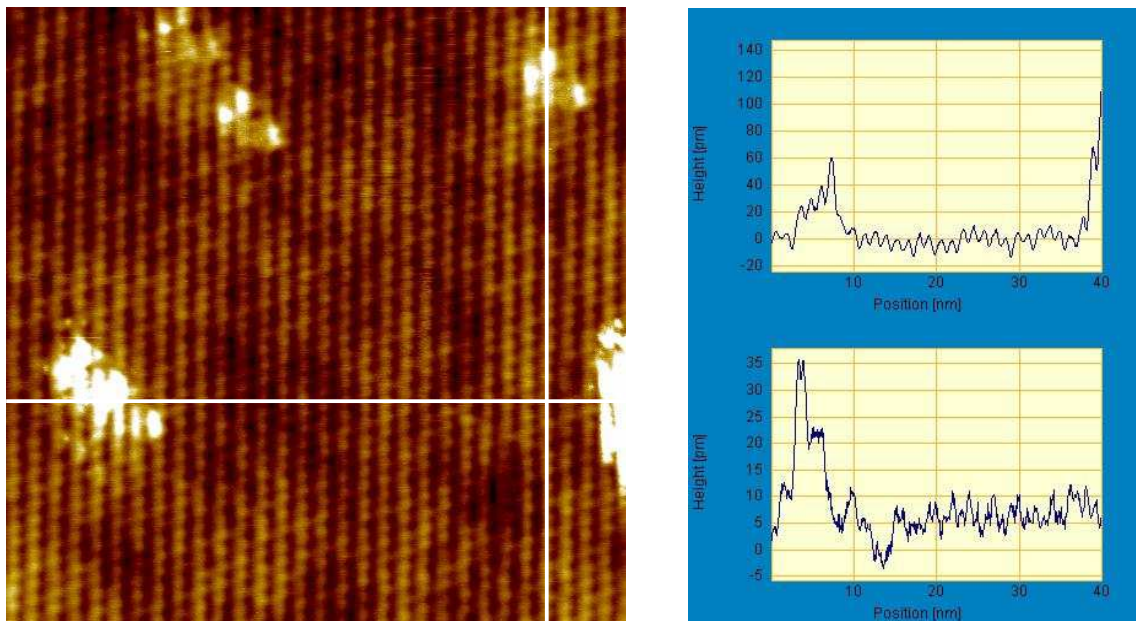


Fig 4.24: Graphe indiquant en vert l'étendue des valeurs de  $1-q_b$  (en unité  $b^*$ ) mesurée par STM. La ligne rouge tiretée indique la valeur en volume.

#### 4.4.4.5 Surface $(-201)$ désordonnée à 63K

Comme nous l'avons mentionné en introduction de nos résultats expérimentaux, les mesures qui, à basse température, n'ont pas donné lieu à une observation propre de l'ODC sont de deux types. Premièrement<sup>14</sup> la surface est « flottante » et ne permet pas de faire des mesures dans des conditions correctes. Deuxièmement la surface correspond à un plan atomique  $(\bar{2}01)$  mais présentant un désordre tel que le super-réseau de l'ODC est (très) irrégulier. La figure 4.25 ci-dessous montre une image STM de  $30\text{nm} \times 30\text{nm}$  balayée dans les conditions typiques décrites précédemment, et met en évidence l'existence de plans atomiques clivés avec un désordre beaucoup plus important que dans les cas précédents.



<sup>14</sup> Dans ce cas, l'interaction pointe-surface (attraction de Van der Waals) provoque un déplacement en Z de la pointe STM beaucoup plus important que la corrugation moléculaire habituelle, dû à un déplacement des feuillets flottants par rapport à l'échantillon auquel ils sont mal liés.

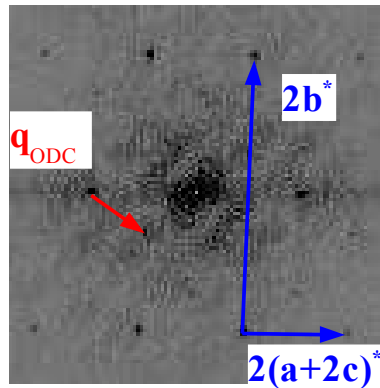


Fig 4.25: Images STM (données brutes) à courant constant avec résolution moléculaire de  $28 \times 31 \text{ nm}^2$  de la surface  $(\bar{2}01)$  de  $\text{Rb}_{0.3}\text{MoO}_3$  dans la phase ODC à  $T=63\text{K}$ . Contrairement aux images précédentes, le super-réseau de l'ODC est presque invisible dans l'image. Des protrusions (parties brillantes) sont visibles dans l'image, dont les deux profils tracés suivant les lignes blanches permettent d'apprécier la hauteur. Tandis que la corrugation du réseau moléculaire est inférieure à  $0.1 \text{ \AA}$ , ces protrusions sont jusqu'à 10 fois plus hautes. La TF 2D de l'image STM montre cependant que le désordre présent n'a pas complètement détruit l'ODC: certains pics satellites correspondant à ceux de l'ODC sont encore visibles.

On voit en plusieurs endroits des protrusions beaucoup importantes que la valeur de la corrugation du réseau moléculaire. Comme la surface était ici fraîchement clivée, il est peu probable par comparaison avec les autres mesures basse température, que ces protrusions soient des adsorbats. Cependant si cette surface présentait des propriétés physico-chimiques (très) différentes du plan  $(\bar{2}01)$  juste après clivage, la rendant beaucoup plus réactive, la présence d'adsorbats serait envisageable. Une autre possibilité est que ces protrusions soient des « débris » de clivage: des amas d'atomes non-identifiés du cristal du bronze bleu restés sur la surface après clivage. Les deux profils tracés perpendiculairement aux chaînes et parallèlement aux chaînes, correspondant aux lignes blanches respectivement horizontale et verticale, montrent que ces protrusions provoquent un déplacement de respectivement  $0.6 \text{ \AA}$ ,  $1.1 \text{ \AA}$  et  $0.3 \text{ \AA}$ . La transformée de Fourier de l'image STM montre cependant, malgré la présence d'un désordre important, la survivance de certains pics satellites de l'ODC. Des deux premiers ordres, un seul reste visible, et on peut deviner également certains ordres supérieurs dans le quart en bas à droite de l'image (mais pas dans le quart en bas à gauche).

Cependant nous ne sommes manifestement plus en présence d'un super-réseau régulier de l'ODC comme dans les différents cas présentés au chapitre précédent.

#### 4.4.5 Interprétation des images STM obtenues

La discussion concernant les origines possibles des inhomogénéités du vecteur d'onde de l'ODC à la surface du bronze bleu seront discutées dans le chapitre suivant. Nous terminons ce chapitre consacré aux résultats expérimentaux par l'interprétation de nos images STM et la discussion de cette interprétation par rapport aux résultats obtenus par les groupes précédents. Par ailleurs, nous avons mis en place une collaboration scientifique avec les chercheurs Eduardo Machado-Charry, Pablo Ordejon, et Enric Canadell de l'Institut de la Matière Condensée de Barcelone (ICMAB-



CSIC) dans un double but. Le premier était d'effectuer des calculs de la structure de bandes de la surface stoechiométrique afin de simuler la ILDOS du bronze bleu dans la phase ODC<sup>15</sup>. Ces calculs complètent et éclairent notre discussion. Le second objectif était d'étudier l'effet de variations de la concentration d'alcalins en surface sur la structure de bande de surface.

Nous rappelons tout d'abord l'interprétation des images STM obtenus par les groupes précédents (cf. chapitres 4.3.2.2 page 74 et 4.3.2.3 page 75). Ils aboutirent à des résultats cohérents montrant les chaînes unidimensionnelles formant comme attendu une maille de surface rectangulaire centrée, en accord avec les paramètres de maille de volume mesurés par rayons X. A l'intérieur d'une maille élémentaire, le motif observé est de forme plus ou moins triangulaire et suggère la possibilité d'obtenir une résolution quasi-moléculaire du bronze bleu. Walter *et al.* (Walter *et al.* 1992) remarquent que les octaèdres MoO<sub>6</sub> de type I (carrés rouges sur la figure 4.26) aussi bien que les atomes alcalins de type 1 ou 2 (respectivement ronds bleus et bordeaux sur la figure 4.26) forment un réseau rectangulaire centré défini par les vecteurs  $\mathbf{b}$  et  $\mathbf{a} + 2\mathbf{c}$ , les rendant impossibles à différencier par la simple mesure de leurs périodicités, comme on peut le voir sur les deux cadres de droite de la figure 4.26 ci-dessous. Cependant après clivage on attend un désordre important pour les alcalins de type 1 (correspondant aux ronds bleus sur la figure 4.26) car ils sont situés exactement à mi-distance entre deux bi-couches. Statistiquement, la moitié devrait disparaître laissant en moyenne, une concentration stoechiométrique pour la couche de surface. Cet argument renforce le fait que le STM n'image pas les alcalins mais les octaèdres MoO<sub>6</sub> de type I, car un nombre de défauts important (en moyenne un défaut sur 2 pour les alcalins de type 1) devrait sinon être observé aux noeuds du réseau de surface, ce qui n'est pas rapporté expérimentalement.

De plus, les calculs de Whangbo et Schneemeyer (Whangbo and Schneemeyer, 1985) pour un feuillet de bronze bleu, qui supposent que les alcalins sont des donneurs parfaits, prévoit un vecteur de nesting en bon accord avec les résultats expérimentaux et montrent que la densité électronique autour du niveau de Fermi se répartit essentiellement sur les sites Mo des octaèdres MoO<sub>6</sub>. Ceci est confirmé expérimentalement par les mesures de rayons X de Schutte et De Boer à 100K (Schutte, and De Boer, 1992, cf. chapitre 4.2.4.3 page 64) montrant que l'ODC implique principalement les déplacements des Mo(2) et Mo(3), la charge électronique se répartissant qualitativement en 13%, 44% et 43% sur les sites Mo(1), Mo(2) et Mo(3). Ainsi, en conclusion des études précédentes, la structure observée à l'intérieure d'une maille élémentaire par STM est associée à la LDOS autour de  $E_f$  des octaèdres MoO<sub>6</sub> de type I avec une participation possible (mais plus faible) des MoO<sub>6</sub> de type II voisins (pouvant donner comme on peut le voir sur le cadre central de la figure 4.26 une forme triangulaire en chevron). Cette conclusion est contre-intuitive et présente une surprise certaine car la densité électronique autour de  $E_f$  sur les sites Mo(1) est plus petite que celle présente sur les sites Mo(2) et Mo(3), et domine pourtant le motif des images STM.

---

15 Les deux derniers noms sont auteurs de la publication la plus récente concernant des calculs de structure de bandes ab initio de volume du bronze bleu dans la phase métallique (Mozos, Ordejon, and Canadell, 2002).

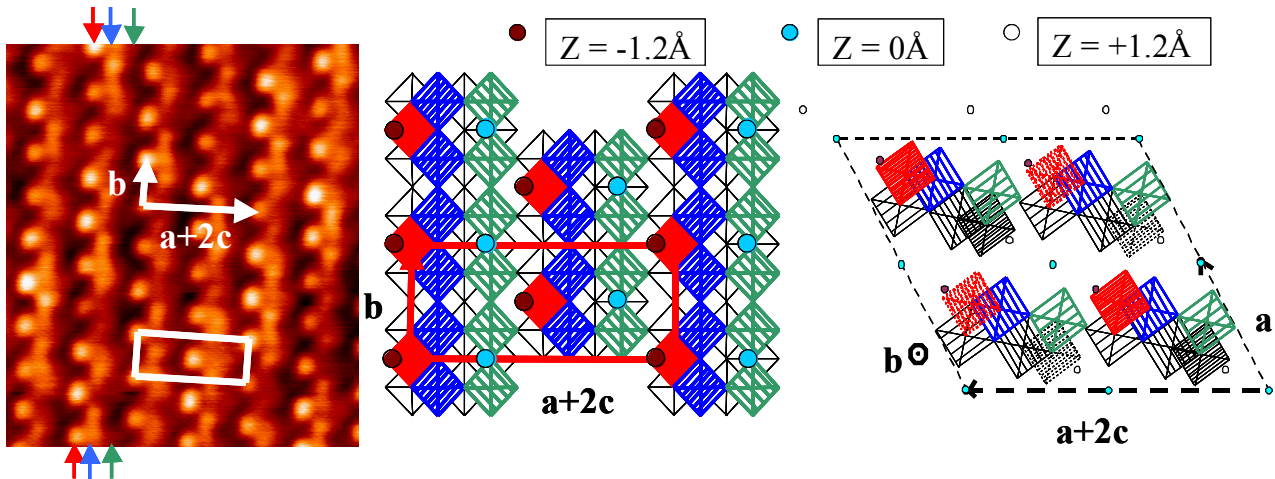


Fig 4.26: Image STM haute résolution du bronze bleu (voir figure 4.17 page 87) et vue idéalisée du plan  $(b, a+2c)$  et du plan perpendiculaire à  $b$  du bronze bleu. Les carrés rouges (respectivement bleus et verts) correspondent aux octaèdres  $\text{MoO}_6$  de type I (resp. II et III). Les distances respectives observées à l'intérieur d'une chaîne 1D entre les parties indiquées par les trois flèches rouge (correspondant aux boules), bleue et verte s'accordent bien avec les distances respectives attendues entre les trois types d'octaèdres de même couleur que les flèches. Seuls les octaèdres de types I et II sont vus dans cette image STM, suggérant que les types III ne participent pas au courant tunnel.

Nos résultats expérimentaux sont en accord général avec cette conclusion. Toutefois, comme le motif observé dans nos mesures est parfaitement reproductible, (mais dépend comme je l'ai montré des conditions de pointe existant pour une série de mesures données), et que nous avons pu observé le super-réseau de l'ODC, nous pouvons affiner cette conclusion.

Tout comme Walter *et al.*, nous n'avons pas non plus observé la présence même minimale de défauts caractéristiques aux noeuds du réseau rectangulaire centré (i.e en lieu et place des boules mesurées dans les images STM, visibles sur la figure 4.26 par exemple). Par ailleurs, les calculs de bandes de volume, récents et plus complets, par la méthode DFT (théorie de la fonctionnelle de la densité dans l'approximation du gradient généralisé), de Mozos, Ordejon et Canadell (Mozos, Ordejon and Canadell, 2002) montrent explicitement que dans  $\pm 2\text{eV}$  autour de  $E_f$  il n'y a pratiquement pas de DOS sur les sites alcalins et qu'elle se concentre essentiellement sur les sites Mo et O des  $\text{MoO}_6$  de type II et III. Nos résultats expérimentaux et les résultats de ces calculs *ab initio*, prenant en compte la structure cristalline exacte du bronze bleu et étant en très bon accord avec la dispersion des deux bandes coupant le niveau de Fermi mesurée par photoémission (Gweon *et al.*, 1996), confortent tout à fait l'interprétation précédente des images STM. Cependant dans notre cas le motif comporte toujours une partie quasi-circulaire (les boules indiquées par la flèche rouge dans l'image ci-dessus) accompagnée d'une partie dépendant de la résolution donnée par la pointe. Ceci implique directement que l'ODC est observée par STM essentiellement sur les octaèdres  $\text{MoO}_6$  de type I.

Ce résultat paraît en contradiction directe avec les données de rayons X de Schutte et De Boer (Schutte, and De Boer, 1992, cf. chapitre 4.2.4.3 page 64 ) qui montrent clairement que la partie principale de la modulation ODC se situe sur les Mo(2) et Mo(3) et non sur les Mo(1), et aussi avec les résultats des calculs de bandes de volume plus complets de Mozos, Ordejon et Canadell.

Cependant il faut se rappeler que le STM donne le contour iso-densité de la ILDOS de surface. Or comme on le voit sur le cadre de droite de la figure 4.26, les octaèdres de type I, II et III ont respectivement leurs centres positionnés à  $1.8 \text{ \AA}$ ,  $2.4 \text{ \AA}$  et  $3.6 \text{ \AA}$  sous la surface (la surface correspond au plan de clivage indiquée par la ligne tiretée horizontale contenant les alcalins bleus de type I). A cause de la dépendance exponentielle du coefficient de transmission en fonction de la distance  $s$  pointe-échantillon (entrant dans l'expression du courant tunnel, cf. Eq. (3.11) page 47), cet effet topographique de la position des octaèdres par rapport à la surface est très important à prendre en compte pour l'interprétation des images STM. Le travail de sortie du bronze bleu valant  $\Phi = 4.5 \text{ eV}$  (Breuer *et al.*, 1994), une augmentation de  $s$  de  $0.6 \text{ \AA}$  (resp. de  $1.8 \text{ \AA}$ ) entraîne une multiplication du courant tunnel par 4.1 (resp. par 67). Donc puisque nos résultats expérimentaux montrent qu'en général le motif observé n'est constitué que d'une partie quasi-circulaire, cela veut dire, selon l'interprétation à la Tersoff-Hamann, que l'effet topographique est tellement important que les octaèdres II et III ne participent plus dans ce cas au courant tunnel<sup>16</sup>, ne laissant donc aucune signature visible dans le motif. Il n'est donc plus paradoxal, une fois cela pris en compte, que la modulation ODC ne soit observée que sur ces boules quasi-circulaires associées aux MoO<sub>6</sub> de type I, puisque les autres types d'octaèdres ne donnent pas de contribution au courant tunnel. Ceci est confirmé par le résultat de calculs présentés ci-dessous.

Par rapport à ce cas général de motif constitué uniquement d'une partie quasi-circulaire, le type de résolution correspondant à l'image de la figure 4.26 est intéressant car il montre un motif contenant en plus de la boule, une partie continue située à droite des boules, indiquée par la flèche bleue. La distance observée à l'intérieur d'une chaîne entre les parties indiquées par les flèches rouge (correspondant aux boules) et bleue s'accorde bien avec la distance attendue entre les octaèdres I (en rouge sur les deux vues de droite) et II (en bleu), suggérant par rapport au cas général précédent que les octaèdres II contribuent ici au courant tunnel. On voit qu'aucun signal spécifique n'est vu dans l'image STM à l'endroit de l'octaèdre de type III, suggérant à nouveau que ceux-ci ne participent pas au courant tunnel. Les calculs *ab initio* de la structure de bandes de surface du bronze bleu (Machado-Charry *et al.*, 2006) ont été effectués très récemment pour une couche mince préservant la stoechiométrie du volume en surface. De manière à modéliser proprement la surface ( $\bar{2}01$ ) les calculs ont été menés en prenant en compte différents nombres de bi-couches octaédriques (de 1 à 4 bi-couches, avec les couches de rubidium intercalées bien entendu). De plus, la relaxation des atomes alcalins de surface par rapport à leur position dans le volume a été prise en compte. Les conclusions sont les suivantes:

- i) la structure de bandes de la surface stoechiométrique ne dépend pas du nombre de bi-couches total de la couche mince;
- ii) la structure de bandes de la surface d'une couche mince et celle de volume sont quasiment identiques, au repliement près à  $\frac{b^*}{4}$  des bandes de surface dû à la maille double utilisée suivant  $b$  pour modéliser l'occupation partielle des sites alcalins (1.5 par maille de surface).

La figure 4.27 ci-dessous reproduit la structure de bandes de surface et celle de volume autour de  $E_f$  suivant les deux directions caractéristiques du plan ( $\bar{2}01$ ). Ces résultats sont en bon accord avec les mesures de rayons X par incidence rasante (Zhu *et al.*, 1990) et de photoémission (Gweon *et al.*, 1996). En intégrant de plus la distorsion statique du réseau atomique à partir des données disponibles de rayons X les plus précises (Schutte, and de Boer, 1993), la structure de bandes de surface dans la phase ODC a été également calculée. Machado-Charry *et al.* ont à partir de ces

<sup>16</sup> Cela peut paraître également surprenant de mesurer au-dessus d'un site donné une DOS électronique associée à un autre site, mais ceci est simplement dû à la délocalisation des orbitales suivant la direction  $\mathbf{a}+2\mathbf{c}$  grâce à une intégrale de transfert non négligeable des orbitales moléculaires des états électroniques des MoO<sub>6</sub> de type I.

résultats tracé le contour iso-densité de la ILDOS intégrée en énergie entre  $E_f$  et  $E_f+0.5\text{eV}$ , pour une amplitude de l'ODC d'environ  $0.1\text{\AA}$ , ce qui correspond aux conditions de mesure utilisées pour balayer l'image STM de la figure 4.26.

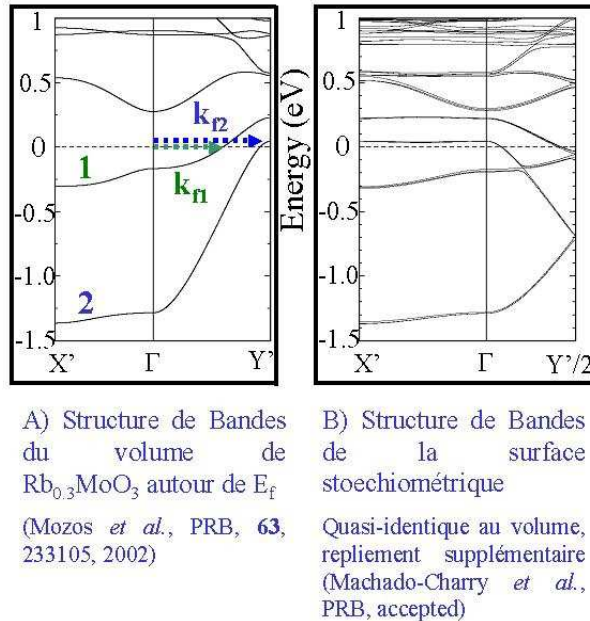
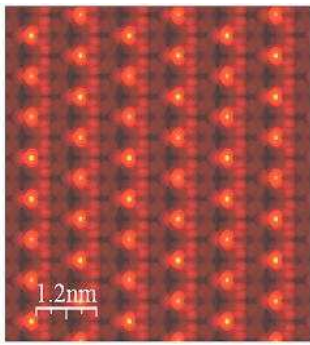
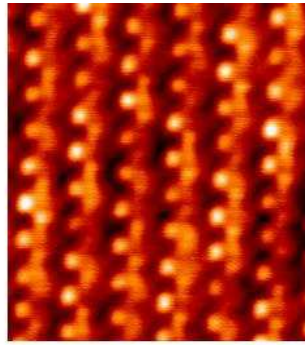


Fig 4.27: Structure de bandes calculée par DFT pour: A)  $\text{Rb}_{0.3}\text{MoO}_3$  en volume avec  $\Gamma=(0,0,0)$ ,  $X'=(0.5,0,0)$ ,  $Y'=(0,0.5,0)$  (Mozos, Ordejon and Canadell, 2002); B) une couche mince préservant la stoechiométrie du volume à la surface,  $\Gamma=(0,0)$ ,  $X'=(0.5,0)$ ,  $Y'=(0,0.5)$  (Machado-Charry *et al.*, 2006).

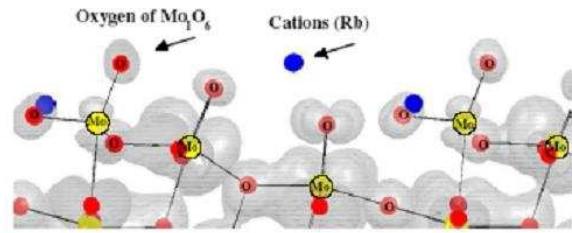
Le résultat est montré sur la figure 4.28 ci-dessous, le profil étant représenté à l'intérieur d'une maille élémentaire dans le plan perpendiculaire aux chaînes. Premièrement, la simulation montre clairement l'absence de DOS sur les sites alcalins, comme ça avait été montré dans le cas du volume. Deuxièmement, la DOS se répartit comme suit entre les différents sites: 42.5% pour les Mo(2), 22.1% pour Mo(3), 1.9% pour Mo(1) et 1.2% pour les atomes d'oxygène les plus extérieurs à la surface, situés aux sommets des octaèdres de type I. Ceci permet de montrer clairement que l'ODC affecte principalement les Mo(2) et Mo(3) dans la bi-couche de surface comme dans le volume, mais affecte également, de façon beaucoup moins importante les oxygènes de surface dont les états électroniques sont hybridés avec ceux des molybdènes voisins. Ainsi ces calculs permettent de comprendre comment les boules brillantes communes à toutes nos images STM proviennent de la DOS des atomes d'oxygènes des octaèdres de type I (celle des Mo(1) est comparable mais ils sont situés environ  $2\text{\AA}$  plus bas, donc ne contribuent pas au courant tunnel). De plus, cela montre que sur des images STM du type de la figure 4.28, la partie plus continue à droite des boules brillantes doit avoir son origine dans la DOS des Mo(2) et des oxygènes situés aux sommets des octaèdres de type II.



**Image STM simulée dans la phase modulée (approx Tersoff-Hamann).**



**Image STM expérimentale**



**FIG. 5:** (Color online) Iso-Charge density (side view as in Fig. 1(b)) integrated from the Fermi level to 0.5 eV above. In the image in color the Rb, Mo and O atoms are shown as blue, yellow and red balls, respectively.

Fig 4.28: L'image de gauche représente une image calculée avec des paramètres correspondant aux conditions expérimentales de balayage de l'image STM du cadre central et à une amplitude de l'ODC d'environ  $0.1 \text{ \AA}$  (comme dans l'expérience). Le cadre de droite montre le profil iso-densité calculé correspondant, à l'intérieur d'une maille élémentaire dans le plan perpendiculaire aux chaînes. Ceci montre comment les boules brillantes, constituant le motif général des images STM, le long desquelles est visible la modulation ODC, proviennent de la ILDOS non négligeable située sur les oxygènes des sommets des octaèdres de type I. Cette ILDOS participe à la formation de l'ODC et bénéficie d'un fort effet topographique (les deux types d'oxygène situés aux sommets des octaèdres II et III sont situés respectivement  $0.6 \text{ \AA}$  et  $1.8 \text{ \AA}$  sous ceux des octaèdres de type I) (d'après Machado-Charry et al., 2006).

Par ailleurs, l'amplitude du déplacement vertical dû à la distorsion par l'ODC de ces atomes d'oxygène situés aux sommets des octaèdres de type I, est 3 à 4 fois plus petit que l'amplitude de l'ODC dans les images STM expérimentale et simulée ci-dessus (où elle vaut environ  $0.1 \text{ \AA}$ ). Cela montre que le STM mesure les variations de LDOS créées par l'ODC, plutôt que la modulation de la hauteur de ces atomes par l'ODC.

## 4.5 Origine physique des inhomogénéités de surface du vecteur d'onde ODC

### 4.5.1 Rôle des atomes alcalins de surface sur les propriétés électroniques de surface du bronze bleu

L'effet des atomes alcalins de surface sur les propriétés électroniques de surface du bronze bleu a été étudié en partie à température ambiante (dans la phase métallique) par Breuer *et al.* (Breuer *et al.*, 1994) par la technique de photoémission. Ces expériences ont été menées dans l'UHV sur des monocristaux de bronze bleus au potassium clivés in-situ suivant les plans  $(201)$ . En essayant de mesurer la surface de Fermi de  $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$  par photoémission Breuer *et al.* ont mis en évidence la sensibilité de la surface clivée de cet oxyde aux défauts créés à la fois par irradiation de photons (typiquement  $h\nu=18\text{eV}$ ) et par bombardement ionique (aux ions  $\text{Ne}^+$  d'énergie  $E \simeq 500\text{eV}$ ). Ils interprètent leurs résultats du bombardement aux ions néon, comme conduisant

à deux transitions de phase successives.

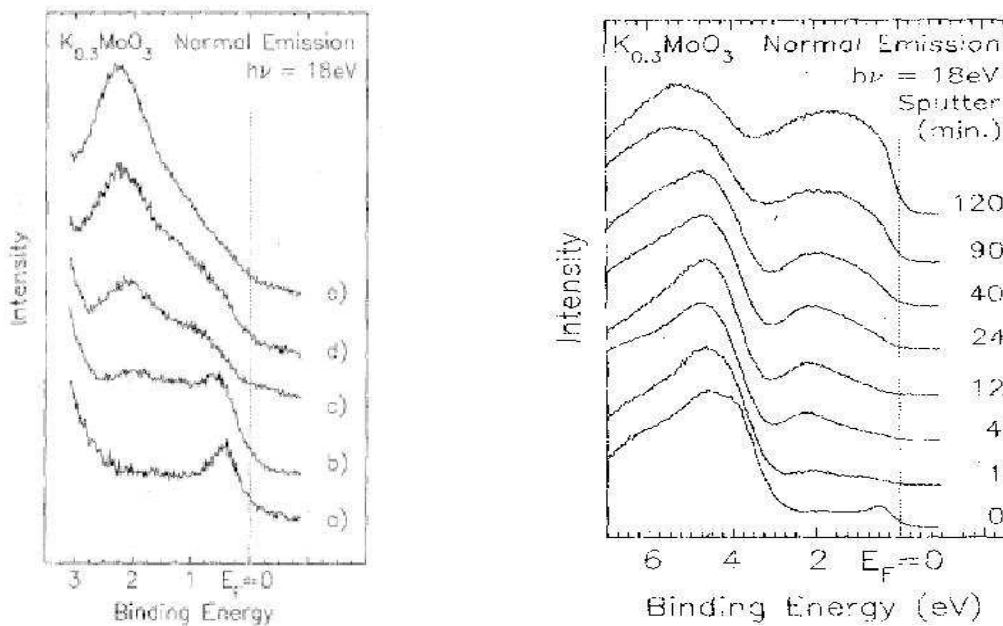


Fig 4.29: Spectres d'intensité de photoémission sur la surface  $(\bar{2}01)$  de  $K_{0.3}MoO_3$  clivée dans l'UHV après bombardement aux ions néons ( $E \approx 500\text{eV}$ ). A gauche: a) fraîchement clivée; b) après 14h d'exposition à des photons premier-ordre de 18eV; c)-e): après 1-3minutes bombardement  $Ne^+$  (d'après Breuer et al., 1994). A droite la durée de bombardement est indiquée à droite de chaque spectre de 0 à 120 minutes. Dès la première minute de bombardement, le poids spectral à  $E_f$  diminue au profit d'un pic de défauts se développant autour de  $E_f - 2\text{eV}$ . Cette phase initiale s'accompagne d'une augmentation du travail de sortie et est interprétée en termes d'élimination des alcalins de surface, illustrant directement l'effet de ces atomes sur les propriétés électroniques de surface du bronze bleu.

La première transition se caractérise par le passage en quelques minutes d'une phase métallique (avant bombardement) à une phase moins métallique. Le spectre initial de la phase métallique, en bon accord avec les précédents résultats de photoémission et les calculs de bandes de Mozos, Ordejon et Canadell (Mozos, Ordejon, and Canadell, 2002), est la courbe a) du cadre de gauche de la figure 4.29. Il correspond essentiellement à l'émission, sur une largeur d'environ 0.8eV juste en-dessous de  $E_f$ , des états électroniques Mo 4d hybridés avec les états 2p des oxygènes. Cette transition vers une phase moins métallique s'accompagne, comme on le voit sur la figure 4.29 (graphe de gauche et à droite les courbes d'intensité pour les durées 0, 1 et 4min.), d'une diminution du poids spectral à  $E_f$ , d'un déplacement de l'« onset » de la bande de valence vers les énergies plus basses, d'une augmentation du travail de sortie  $\Phi$  de 4.5eV à 5.3eV (valeurs initiale et en fin de premier changement de phase, courbe non représentée), et de la création d'un pic de défaut autour de  $E_f - 2\text{eV}$ .

Ce changement de phase est interprété en termes d'élimination des atomes alcalins de surface induit par le bombardement. Cette interprétation est confirmée par des mesures Auger (de ces mêmes auteurs), montrant d'abord que la surface fraîchement clivée laisse une quantité importante d'alcalins sur la surface, et que les premières minutes de la phase initiale de bombardement aux ions



néon conduisent à une diminution du rapport K(252 eV):O(510 eV). La seconde transition de phase a lieu si le bombardement se poursuit au-delà de quelques minutes. Elle se caractérise par un retour à une phase métallique (retour progressif du poids spectral à  $E_f$  : comparer les courbes des durées 120min. avec celles de 1 ou 4 min. du graphe de droite de la figure 4.29) avec une forte augmentation de l'intensité et un élargissement continu du pic de défauts à  $E_f - 2\text{eV}$ . Cette seconde transition est interprétée en termes de création de lacunes d'oxygène et confirmée par l'augmentation du rapport Auger Mo(186 eV):O(510 eV) de la surface ainsi bombardée par rapport à celui de la surface fraîchement clivée, et fut confirmée par une seconde étude (Breuer *et al.*, 1995a). Par ailleurs, d'autres mesures de spectroscopie Auger effectuées également sur des échantillons clivés sous UHV, montrent une claire variation de la composition en alcalins, de clivage à clivage, tandis que la composition en oxygène reste relativement constante (Veuillen, 1986).

Ainsi, en supposant que la surface possède toujours une structure cristalline de qualité après la phase initiale de bombardement, cette étude montre clairement l'effet de la variation de densité d'alcalins en surface sur les propriétés électroniques de la bi-couche de surface du bronze bleu. La diminution du poids spectral en-dessous de  $E_f$  et le déplacement vers les plus basses énergies de l'onset de la bande de valence montre qu'il se produit à la fois un dépeuplement des états électroniques Mo 4d accompagné du développement d'une courbure de bande en surface. L'effet inverse a également été étudié par photoémission, à savoir l'effet produit par l'adsorption d'atomes de césium (Cs) sur la surface du bronze bleu K (Breuer *et al.*, 1995b). Les changements observés, dans la largeur en énergie et l'énergie de liaison de l'émission des Mo 4d, montrent que ces charges sont simplement ajoutées aux bandes Mo 4d correspondantes, et ces effets peuvent donc être expliqués par un modèle simple de photoémission en terme de quasi-particules plutôt qu'en termes d'une description de type liquide de Luttinger (Dardel *et al.*, 1991). Ces résultats ont donc pour conséquence de déplacer les niveaux d'énergie des bandes de surface par rapport aux bandes de volume, et ce dans deux directions possibles suivant l'excès ou le défaut d'alcalins en surface par rapport à la concentration stoechiométrique. Ceci a, comme nous allons le voir, une implication immédiate de première importance en ce qui nous concerne: le vecteur de nesting du plan de surface doit alors avoir une valeur significativement différente de sa valeur de volume, et donc donner lieu à une ODC de surface possédant un vecteur d'onde, égal au vecteur de nesting du plan de surface, différent de celui existant dans le volume. Notons que les conséquences concernant l'ODC de surface, que nous venons de tirer des différents résultats de Breuer *et al.*, n'avaient pas été anticipées par ces auteurs, qui avaient essentiellement en vue l'étude de différents types de défauts pouvant être créés en surface, qu'ils supposaient être suffisamment représentatifs des défauts existant dans le volume à cause de la liaison inter-bi-couches relativement faible de ce composé en couches.<sup>17</sup>

#### 4.5.2 Structure de bandes du bronze bleu à la surface, effet des alcalins de surface et non stoechiométrie

Pendant le déroulement chronologique de la thèse, nous avons d'abord découvert expérimentalement les inhomogénéités du vecteur d'onde de l'ODC en surface du bronze bleu. Nous avons communiqué ces résultats à Enric Canadell, une fois ces inhomogénéités bien établies expérimentalement et après le lancement de notre collaboration. Il a alors décidé, après avoir obtenu les résultats des calculs de la surface du bronze bleu stoechiométrique, de faire effectuer des calculs supplémentaires sous sa direction et celle de Pablo Ordejon par Eduardo Machado (étudiant en

<sup>17</sup> Les résultats obtenus par Breuer *et al.* sur le bronze bleu au potassium devraient être directement transposables pour le bronze au rubidium, vu l'extrême similarité de ces composés.

thèse), afin de tester numériquement l'effet des alcalins de surface sur la structure de bandes de surface de ce composé. Machado, Ordejon et Canadell ont ainsi obtenu les résultats que nous présentons maintenant. A l'issue de ces résultats ni eux, ni nous n'avions connaissance des résultats des travaux de Breuer *et al.* présentés ci-dessus. Nous en avons pris connaissance pendant la rédaction d'un article commun (Machado *et al.*, 2006), par l'intermédiaire de Jean Dumas, qui nous a transmis cet article. Ceci renforce les conclusions tirées des calculs de Machado, Ordejon et Canadell par rapport à nos résultats expérimentaux et à ceux de Breuer *et al.*.

Ces calculs de bandes ont été menés dans la phase métallique, pour différentes concentrations et distributions de rubidium de surface. Comme ceux de la surface stoechiométrique (cf. chapitre 4.4.5 page 95 et suivantes), ils utilisent une approche d'orbitales atomiques numériques DFT (Hohenberg and Kohn, 1964; Kohn and Sham, 1965), développée et conçue pour des calculs efficaces de systèmes avec un grand nombre d'atomes. Elle est implémentée au sein du code SIESTA (Soler *et al.*, 2002)<sup>18</sup>. Seuls les électrons de valence sont considérés et le noyau (y compris les électrons de coeur), est remplacé par des pseudopotentiels vérifiant certaines propriétés (Troullier and Martins, 1991; Kleinman and Bylander, 1982). Tout comme pour la surface stoechiométrique les calculs ont été menés pour des couches minces d'épaisseurs variées: de une à quatre bi-couches. La position des alcalins de surface, susceptibles de relaxer après clivage par rapport aux positions qu'ils occupent dans le volume, a été également optimisée de manière à minimiser l'énergie totale du système. Les conclusions de ces calculs sont les suivantes:

- i) la structure de bandes de la bi-couche de surface ne dépend pas du nombre de bi-couches total de la couche mince;
- ii) le facteur clé contrôlant la structure de bandes de la bi-couche de surface près du niveau de Fermi est le nombre d'atomes de Rb à la surface.

Comme nous l'avons vu au chapitre 4.4.5 (page 95 et suivantes), la structure de bandes de la bi-couche de la surface stoechiométrique est quasi-identique à celle du volume. Au contraire, la structure de bandes de la bi-couche constituant une surface non stoechiométrique diffère de celle du volume et est déterminée par la densité d'alcalins présents sur la surface. Le cas d'un défaut de 0.5 Rb par maille élémentaire de surface, ce qui correspond à un atome de Rb sur 3 (1.5 Rb est la quantité stoechiométrique en surface) est illustré en rouge sur la figure 4.30. On voit qu'il se produit un déplacement presque rigide de la structure de bandes autour de  $E_f$  d'environ +100meV par rapport celle de volume (ou de la surface stoechiométrique). S'il s'était agi d'un excès de Rb, le déplacement en énergie aurait été négatif. Ce résultat est général pour différentes concentrations de Rb en surface: cela génère un déplacement presque rigide des bandes de la bi-couche de surface par rapport à celles du volume. Le signe de ce déplacement se comprend bien physiquement: si la densité d'alcalins sur la surface est inférieure à la concentration stoechiométrique, les électrons de valence de surface ressentent globalement un potentiel électrostatique effectif moins attractif (les alcalins étant ionisés positivement), ce qui conduit à des niveaux d'énergie plus élevés (déplacement en énergie positif, comme dans le cas de la Fig.4.30) que dans le cas stoechiométrique.

---

18 Pour plus d'information sur le système SIESTA, consulter <http://www.uam.es/departamentos/ciencias/fismateriac/siesta/>



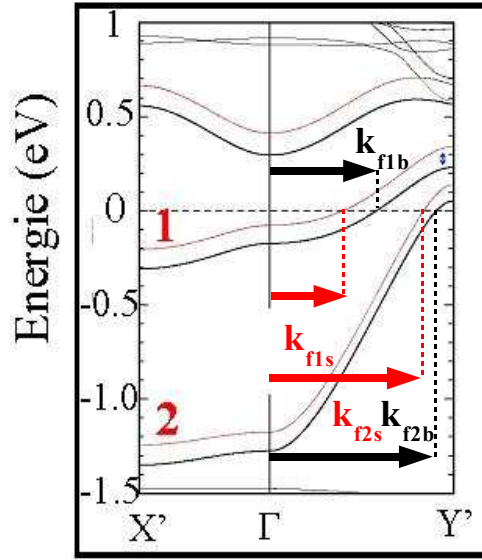


Fig 4.30: Structure de bandes de  $Rb_{0.3}MoO_3$  pour: en noir le volume, en rouge la bi-couche de surface d'une couche mince présentant un défaut d'atomes de Rb de un sur trois à la surface.  $\Gamma=(0,0)$ ,  $X'=(0.5,0)$ ,  $Y'=(0,0.5)$  dans les unités des vecteurs réciproques de la maille rectangulaire (Machado-Charry et al., 2006). Tandis que la bi-couche de surface d'une couche mince préservant la stoechiométrie du volume, présente une structure de bandes quasi-identique à celle du volume (cf. Fig. 4.27), la surface d'une couche mince non stoechiométrique présente un déplacement presque rigide de la structure de bandes autour de  $E_f$  par rapport à celle du volume. Dans le cas illustré ici d'un défaut de un Rb sur trois, le déplacement est d'environ  $+100\text{meV}$ . Ceci a comme conséquence directe que le vecteur de nesting de la bi-couche de surface,  $1-q_{b\_surface}=k_{f1s}+k_{f2s}$ , est différent du vecteur de nesting du volume  $1-q_{b\_bulk}=k_{f1b}+k_{f2b}=0.75\mathbf{b}^*$  (égal à celui de la surface stoechiométrique), influençant directement les propriétés de l'ODC dans le plan de surface du bronze bleu.

Ce déplacement en énergie correspond à ce nous avons appelé courbure de bandes précédemment. Il est intéressant de noter que le point i) ci-dessus signifie que la bi-couche suivante, se trouvant sous celle de surface, possède à nouveau la structure de bande de volume. Ainsi, dans l'état métallique, cette courbure de bandes ne concerne donc que la bi-couche de surface et est écrantée dès la deuxième bi-couche. La conséquence importante directe, comme indiquée précédemment, est que le vecteur de nesting de la bi-couche de surface,  $1-q_{b\_surface}=k_{f1s}+k_{f2s}$ , est alors différent du vecteur de nesting de volume,  $1-q_{b\_bulk}=k_{f1b}+k_{f2b}$ , comme on le voit sur la figure 4.30. Ceci montre donc par un calcul quantitatif que le vecteur de nesting change avec le nombre d'atomes présents sur la surface. La figure 4.31 ci-dessous montre en trait plein continu la variation calculée du vecteur de nesting en fonction de la densité d'alcalins sur la surface, zéro correspondant à la concentration de surface préservant la stoechiométrie de volume. Dans la gamme indiquée, entre  $-0.4$  et  $+0.2$ , la variation est quasiment linéaire. Les deux lignes vertes délimitent l'amplitude des valeurs différentes de  $1-q_{b\_surface}$  mesurées par STM, s'étendant entre  $0.65\mathbf{b}^*$  et  $0.79\mathbf{b}^*$  (cf. Fig.4.24), et coupe la courbe calculée suivant les cercles vides. Le résultat du calcul semble à première vue raisonnable par rapport aux variations expérimentales que nous avons rapportées précédemment, puisque des variations d'environ  $-0.35$  à  $+0.15$  de la densité d'alcalins (par maille

de surface) par rapport à la densité stoechiométrique rendent compte des diverses valeurs de  $1-q_{b\_surface}$  observées par STM.

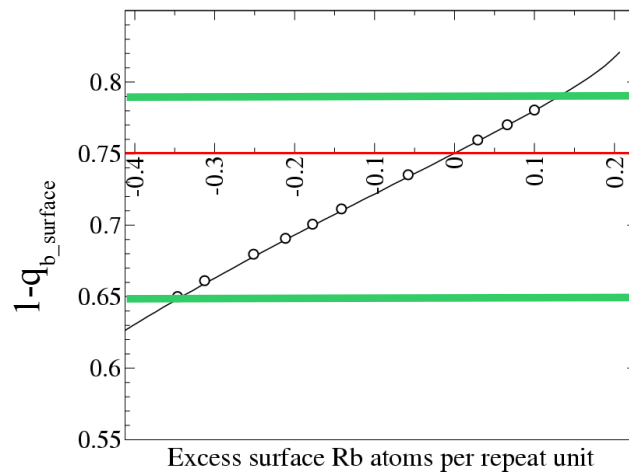


Fig 4.31: Graphe représentant en trait plein continu la variation calculée du vecteur de nesting en fonction de la densité d'alcalins sur la surface. Zéro correspond à la concentration de surface préservant la stoechiométrie de volume. Dans la gamme indiquée, entre -0.4 et +0.2, la variation est quasiment linéaire. Les deux lignes vertes délimitent l'amplitude des valeurs de  $1-q_{b\_surface}$  mesurées par STM, s'étendant entre  $0.65b^*$  et  $0.79b^*$  (cf. Fig.4.24), et coupe la courbe calculée suivant les cercle vides.

### 4.5.3 Discussion

Comme nous l'avons déjà mentionné en plusieurs endroits, les atomes alcalins dont on attend le plus de désordre sur la surface après clivage sont ceux de type 1, situés dans le volume exactement à mi-distance entre deux bi-couches  $\text{MoO}_3$  (cf. Fig.4.26 et paragraphe attendant). Théoriquement, on attend en moyenne un défaut d'un atome sur deux pour ces alcalins de type 1 sur la surface clivée. Ceux de type 2 étant dans le volume liés préférentiellement à la bi-couche dont ils sont la plus proche, devraient essentiellement rester liés à leur bi-couche respective après clivage (si l'énergie de liaison est grande par rapport à l'énergie d'activation thermique), et entraîner une occupation quasi-complète de ces sites sur la surface (accompagnée d'une possible relaxation). Ainsi, les alcalins de type 1 comptant pour 0.5 par maille de surface (ceux de type 2 comptent pour 1), on s'attend à des réalisations expérimentales pour la surface clivée donnant localement des densités d'alcalins par maille de surface comprises le plus souvent entre -0.5 et +0.5 par rapport à la situation stoechiométrique (-0.5 correspond à l'absence de l'alcalin de type 1 et +0.5 à la présence de celui-ci dans la maille élémentaire). Ainsi, non seulement l'amplitude de la variation calculée pour le vecteur de nesting en fonction de la densité d'alcalins sur la surface (figure 4.31) permet de rendre compte de l'amplitude des déviations expérimentales mesurées par STM en termes de variations de la concentration d'alcalins en surface, mais plus précisément elle semble conforter l'hypothèse ci-dessus, à savoir que ce sont les alcalins de type 1 qui sont principalement responsables de ces variations de densité. En effet, les variations expérimentales observées pour  $1-q_{b\_surface}$  correspondent, d'après les calculs présentés ci-dessus, à une gamme de variation de densité s'étendant entre -0.35 et +0.15, ce qui est bien compris entre -0.5 et +0.5, les bornes extrêmes des variations de densité que peut créer l'absence ou la présence des alcalins de type 1 sur la surface.

Cependant, notons que l'amplitude des déviations expérimentales mesurées n'est pas symétrique par rapport à la valeur  $0.75 b^*$  de volume, comme on l'attendrait d'après le raisonnement précédent. Nous pensons que ceci est probablement dû à ce que nos mesures donnent un échantillonnage insuffisant des différents cas de figures possibles après clivage. Ce point nécessiterait des mesures complémentaires pour être clarifié, mais les mesures d'ARPES semblent permettre de conclure, comme nous allons le voir, que l'amplitude des déviations expérimentales mesurées par STM devrait être symétrique par rapport à la valeur  $0.75 b^*$  de volume.

Les situations dans lesquelles il y a un défaut ou un excès de Rb en surface correspondent aux deux cas différents étudiés expérimentalement par Breuer *et al.* (Breuer *et al.*, 1994; Breuer *et al.*, 1995b) et présentés deux chapitres plus haut. Les résultats des calculs de structure de bandes correspondant à un défaut d'alcalins (comme illustré sur la figure 4.30) sont cohérents avec la diminution de poids spectral à  $E_f$  observée par Breuer *et al.* lorsque la densité d'alcalins en surface diminue (voir figure 4.29). En effet dans ce cas, comme nous l'avons discuté, la courbure des bandes de surface créées implique que le niveau de Fermi en surface est moins élevé que dans le volume, ce qui correspond à un remplissage des bandes moins important que dans le cas fraîchement clivé (en moyenne stoechiométrique) et conduit donc bien à la situation décrite sur la figure 4.30.

Par ailleurs, les inhomogénéités du vecteur d'onde de l'ODC rapportées par STM semblent cohérentes avec les mesures de spectroscopie Auger montrant une claire variation de la composition en alcalins, de clivage à clivage, tandis que la composition en oxygène reste relativement constante (Veuillen, 1986), ce qui laisse penser que des variations de composition en alcalins ont également lieu localement, sur une même surface. Nos résultats sont par ailleurs cohérents avec les mesures plus récentes de photoémission. La photoémission résolue en angle (ARPES) dans l'UV, avec une énergie typique du faisceau de quelques dizaines d'eV, sonde également uniquement la bi-couche de surface et donne accès aux valeurs de  $k_{f1s}$  et  $k_{f2s}$  entre 300K et 40K, montrant que  $1 - q_{b\_surface}(T) = k_{f1s}(T) + k_{f2s}(T)$  (Fedorov *et al.*, 2000; cf. chapitre 4.3.1.2 page 69). En-dessous de 100K, ils trouvent que  $1 - q_{b\_surface} = k_{f1s} + k_{f2s}$  sature à la valeur  $0.75 b^*$ , en cohérence avec les valeurs rapportées par diffraction de rayons X et de neutrons (cf. chapitre 4.2.4.3 page 64). Cependant la technique de photoémission n'est pas une technique locale de surface et elle effectue un moyennage spatial des valeurs mesurées des vecteurs de Fermi  $k_{f1s}$  et  $k_{f2s}$  sur une zone macroscopique de la surface. Or comme nous l'avons montré, il y a des valeurs inhomogènes de  $1 - q_{b\_surface} = k_{f1s} + k_{f2s}$  localement distribuées sur la surface, à des échelles de l'ordre du micromètre. D'après les résultats des calculs de structure de bandes pour une surface non stoechiométrique, cela suggère qu'il correspond à ces vecteurs d'onde inhomogènes, une distribution de valeurs inhomogènes de  $k_{f1s}$  et  $k_{f2s}$  à la surface, à cause d'un déplacement rigide de la structure de bandes fonction de la densité d'alcalins présents sur la surface. Nous n'avons pas complètement établi expérimentalement que sur une surface aux dimensions macroscopiques, ces valeurs de  $1 - q_{b\_surface}$  mesurées par STM sont équi-réparties de part et d'autre de  $0.75 b^*$ , mais comme nous l'avons vu au chapitre précédent, des hypothèses simples, ajoutées aux résultats des calculs *ab initio* pour la surface non stoechiométrique suggèrent que ça devrait être le cas. De plus, les résultats de photoémission eux-même donnent le résultat de ce processus de moyennage sur la surface pour les valeurs de  $k_{f1s}$  et  $k_{f2s}$ , et montrent que la valeur moyenne de cette distribution à la surface conduit à la valeur de volume  $\langle k_{f1s} \rangle + \langle k_{f2s} \rangle = 0.75 b^*$ . Ce résultat correspond bien à une distribution de valeurs inhomogènes devant être équi-répartie autour de  $0.75 b^*$  (la moyenne est ici une moyenne sur les différentes valeurs possibles pour ces grandeurs après clivage de la surface, ce que je suppose réalisé pour une surface aux dimensions macroscopiques). Toutefois ces inhomogénéités devraient conduire à un élargissement en énergie des grandeurs mesurées par photoémission correspondant à la largeur en énergie typique de la distribution des valeurs de

vecteurs d'onde. Les calculs de structure de bandes suggèrent que cet élargissement doit être de l'ordre de la centaine de meV, ce qui est beaucoup plus que les meilleures résolutions actuelles ( $\approx 10-20\text{meV}$ ) et devrait être visible. Ceci pourrait impliquer que le pseudo-gap observé à basse température et dans la phase métallique du bronze bleu ainsi que la largeur anormalement importante du signal de photoémission (Dardel *et al.*, 1991; Perfetti *et al.*, 2002), aient une partie non négligeable de leur largeur en énergie simplement due à ces inhomogénéités du vecteur d'onde de surface (voir chapitre 4.3.1.2 page 69). En effet, la largeur spectrale à mi-hauteur observée par Perfetti *et al.* sur la figure 5c) est d'environ  $0.11 \text{ \AA}^{-1}$  (ce qui est 7 fois grand que leur résolution limite en  $k$ ). Cette valeur est tout à fait comparable avec la distribution des inhomogénéités de  $q_b$ , et donc de  $k_f$ , que nous observons:  $\delta \sim (0.80 - 0.65) b^* = 0.12 \text{ \AA}^{-1}$ . Ceci est important car dans notre cas, nous proposons explication reposant sur un modèle simple de description du bronze bleu en terme de liquide de Fermi dans le cadre d'une théorie de couplage faible, en accord avec les observations de Breuer *et al.* (Breuer *et al.*, 1994; Breuer *et al.*, 1995b), et non en termes de possible liquide de Luttinger (Dardel *et al.*, 1991), ou de couplage fort électron-phonon (Perfetti *et al.*, 2002).

Par ailleurs, les inhomogénéités du vecteur d'onde de l'ODC mesurées par STM sont cohérentes avec les mesures de rayons X en incidence rasante. En effet, à l'angle le plus rasant, 2.5 bi-couches sont sondés par les rayons X, sur une surface d'aire macroscopique probablement au moins de l'ordre du  $\text{mm}^2$ . Ainsi, les inhomogénéités présentes dans la bi-couche de surface sont là encore moyennées sur la surface irradiée, ce qui doit conduire de nouveau à la mesure de la valeur de volume du vecteur d'onde de l'ODC en surface (pour les mêmes raisons que celles évoquées plus haut), ce qui est bien observé expérimentalement. Donc comme pour la photoémission, la mesure de la valeur directe du vecteur d'onde de l'ODC ne permet pas de déceler d'inhomogénéités de surface de celui-ci. Cependant comme ce signal issu de la bi-couche de surface représente autour de 40% du signal total issu des 2.5 couches de surface (40% exactement si l'absorption ne joue aucun rôle), il devrait y avoir un changement de forme conséquent des profils des pics satellites autour de la valeur  $0.75 b^*$ , correspondant à ce processus de moyennage de valeurs différentes de  $1 - q_{b\_surface}$ . Il semble que ceci devrait être très visible car la résolution dans l'espace réciproque des rayons X est excellente (typiquement 2 ordres de grandeur plus petite que les variations à observer!). Or d'après Zhu *et al.* (Zhu *et al.*, 1990) ceci n'est pas observé expérimentalement: la forme et largeur des pics satellites restent la même de 2.5nm à 100nm de pénétration<sup>19</sup>. Ceci est très surprenant. Compte tenu des résultats de Breuer *et al.* présentés précédemment concernant l'extrême sensibilité de cette surface à l'irradiation dans l'UV, il est possible qu'*a fortiori* pour les rayons X, les propriétés de la bi-couche de surface soient très altérées pendant l'expérience de diffraction par rayons X. Ainsi nous proposons que ceci pourrait conduire à la désorption d'alcalins et/ou d'oxygènes de la bi-surface menant à la disparition de l'ODC de la bi-couche de surface et laissant comme seul signal valide provenant de la surface, celui provenant des bi-couches immédiatement situées sous la bi-couche de surface. Celles-ci ne présentant pas, en principe (voir discussion ci-dessous), d'inhomogénéités, elles devraient délivrer un signal analogue aux couches de volume du composé, ce qui conduit à un profil des pics satellites quasi-identique pour les différentes profondeurs de pénétration sondées. Si cette hypothèse sur la dégradation des propriétés de la bi-couche de surface par irradiation aux rayons X n'est pas vérifiée, il paraît difficile d'expliquer que le profil observé pour l'incidence la plus rasante ne soit pas très différent des autres.

D'autre part, un aspect important vis-à-vis de la physique des ODC est celui de la connexion de l'ODC de la bi-couche de surface, avec ses inhomogénéités de vecteur d'onde, avec les bi-couches

<sup>19</sup> Notons que si on regarde de près les courbes du cadre b) de la figure 3 de Zhu *et al.*, la courbe correspondant à l'angle le plus rasant décroît moins vite que les autres près de  $T_c$ , suggérant un comportement critique peut-être différent pour la surface.

de volume immédiatement inférieures. De nombreux résultats expérimentaux, dont une partie importante que nous avons passée en revue, ont montré que l'interaction inter-plan est faible dans le cas du bronze bleu. Mais est-il possible pour autant que les bi-couches immédiatement inférieures ne présentent toutes, localement, plus aucune trace de ces inhomogénéités, comme si les plans étaient quasi-indépendants les uns des autres? S. Brazovskii propose qu'il doit se produire des dislocations de l'ODC (voir par exemple Dumas and Feinberg, 1986; Feinberg and Friedel, 1989) dans les bi-couches immédiatement inférieures, se propageant dans le volume, afin d'écranter ces zones inhomogènes présentes dans la bi-couche supérieure.

Un aspect également intéressant est celui de la valeur du gap de l'ODC dans ces zones inhomogènes par rapport à la valeur du gap dans les zones homogènes. On peut s'attendre *a priori* à une variation entre les deux. Par exemple une raison simple est que les vecteurs d'onde de l'ODC de surface peuvent être assez différents, comme on l'a vu, de la valeur de volume, ainsi les modes de phonons impliqués dans la transition auront eux aussi différents vecteurs d'onde, donc différentes énergies (suivant la courbe de dispersion d'énergie des phonons acoustiques), et donc différentes amplitudes de vibration. Ainsi, le couplage électron-phonons sera modifié. Or cette grandeur intervenant dans l'expression du gap, le gap devrait présenter aussi des inhomogénéités de surface associées à celles du vecteur d'onde de l'ODC, associées par ailleurs, comme mentionné précédemment, à des valeurs localement inhomogènes du travail de sortie. Ces deux quantités peuvent être accessibles par spectroscopie locale à effet tunnel (STS). Cet aspect est connecté au paragraphe mentionné précédemment concernant les observations de photoémission, et les élargissements en énergie observés.

## 4.6 Conclusions générales et perspectives

### 4.6.1 Conclusions

Après avoir présenté l'état de l'art concernant les résultats des expériences menées sur le bronze bleu par des techniques sensibles à la surface: rayons X en incidence rasante, photoémission, et STM, nous avons présenté les résultats expérimentaux que obtenus par UHV-LT-STM dans la phase métallique (à température ambiante) et dans la phase ODC (à basse température).

Il a d'abord été montré que, contrairement aux résultats obtenus dans le passé, si la surface  $(\bar{2}01)$  est clivée dans l'UHV, l'ODC peut-être observée et mesurée par STM sur la bi-couche de surface du composé. De façon surprenante, nos images STM à résolution moléculaire montrent que la modulation de l'ODC mesurée par STM ne se trouve pas principalement, comme on s'y attendrait, sur les sites correspondant aux octaèdres MoO<sub>6</sub> de type II et III, mais sur le MoO<sub>6</sub> de type I. Ceci est discuté et comparé avec le résultat de calculs *ab initio* donnant le contour iso-densité de la ILDOS dans la gamme d'énergie sondée en STM, ce qui permet de mieux comprendre nos résultats de mesure obtenus par STM, et en particulier pourquoi le motif de forme quasi-circulaire associé à la ILDOS de l'atome d'oxygène situé au sommet des octaèdres de type I domine l'image STM pour les deux polarités.

Plus important, nos mesures STM mettent en évidence que l'ODC présente dans la bi-couche de surface des déviations importantes de  $q_b$  (la composante suivant  $\mathbf{b}^*$  du vecteur d'onde de l'ODC) par rapport à sa valeur de volume, ce que nous avons appelées inhomogénéités du vecteur d'onde. La longueur caractéristique de ces inhomogénéités n'a pas été mesurée avec précision, mais il ressort des mesures qu'elle est vraisemblablement de l'ordre du micromètre.

De manière à comprendre les phénomènes physiques responsables de ces inhomogénéités, et en particulier le rôle joué par les atomes alcalins de surface sur les propriétés électroniques de la couche de surface du bronze bleu, une collaboration a été mise en place avec des chercheurs de l'Institut de la Matière Condensée de Barcelone (ICMAB). Leurs calculs *ab initio*, dans le contexte de la théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory, DFT) permettent de montrer que, tandis qu'une surface libre préservant la stoechiométrie en alcalins du volume, possède une structure de bande quasi-identique à celle du volume, et donc un vecteur de nesting en surface identique à celui du volume, une surface présentant une densité d'alcalins non stoechiométrique possède une structure de bande rigidement déplacée en énergie par rapport à celle du volume, conduisant à un vecteur de nesting différent en surface. Les variations prédites par ces calculs sont en bon accord avec les déviations expérimentales observées par STM et donnent de solides arguments pour supposer que les déviations observées ont pour origine principalement le défaut ou l'excès d'alcalins de type 1 sur la surface par rapport à la densité stoechiométrique, et ce suite à l'état de surface produit par le clivage.

Ces résultats expérimentaux sont ensuite discutés dans le cadre des résultats obtenus par d'autres techniques sensibles à la surface: les rayons X en incidence rasante et la photoémission. Ces deux techniques ont en commun de procéder à un moyennage spatial des quantités mesurées sur une surface aux dimensions macroscopiques. Les deux ne peuvent donc mesurer que le résultat moyen de ces inhomogénéités sur toute la surface, ce qui les empêche d'observer la présence de déviations locales et les conduit à observer une valeur égale à la valeur de volume de  $q_b$ . Cependant dans ces deux techniques, un élargissement typique important, dû à la présence de ces déviations locales, devrait être observé pour certaines grandeurs (concernant l'énergie et le vecteur d'onde pour la photoémission et  $q_b$  pour les rayons X), ce qui à notre connaissance n'a pas encore été rapporté explicitement. Ceci pourrait impliquer que le pseudo-gap observé à basse température et dans la phase métallique du bronze bleu ainsi que la largeur anormalement importante du signal de photoémission (Dardel *et al.*, 1991; Perfetti *et al.*, 2002), aient une partie non négligeable de leur largeur en énergie simplement due à ces inhomogénéités du vecteur d'onde de surface. Ceci suggérerait alors qu'une description du système en termes de liquide de Fermi, en accord avec les observations de (Breuer *et al.*, 1994, Breuer *et al.*, 1995), ne serait peut-être pas à rejeter par rapport à une description plutôt en termes de liquide de Luttinger. De manière générale il semble que ce type d'inhomogénéités doit être attendu en surface pour des composés présentant une structure cristalline similaire à celle du bronze bleu, à savoir présentant un dopage des plans conducteurs par des atomes situés en position inter-plan, susceptibles de quitter facilement la surface après clivage de manière à créer la possibilité de nombreuses configurations différentes de densité d'atomes dopants sur la surface. Il semble que ça puisse être notamment le cas du composé  $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$ , pour une surface clivant précisément au niveau de la couche des atomes d'iode. Si ces atomes d'iodes sont amenés à quitter la surface de manière plus ou moins aléatoire, comme les ions alcalins dans le bronze bleu, des inhomogénéités de vecteurs d'onde de l'ODC en surface peuvent alors être attendues, comme celles que nous avons observées. Ceci pourrait avoir également des conséquences sur les propriétés spectrales de la surface, observée par photoémission ou par STM, analogues à celles que nous avons proposées pour le bronze bleu. Enfin nous concluons ce chapitre sur le bronze bleu en présentant des perspectives intéressantes dans la continuité du travail effectué.

#### 4.6.2 Perspectives

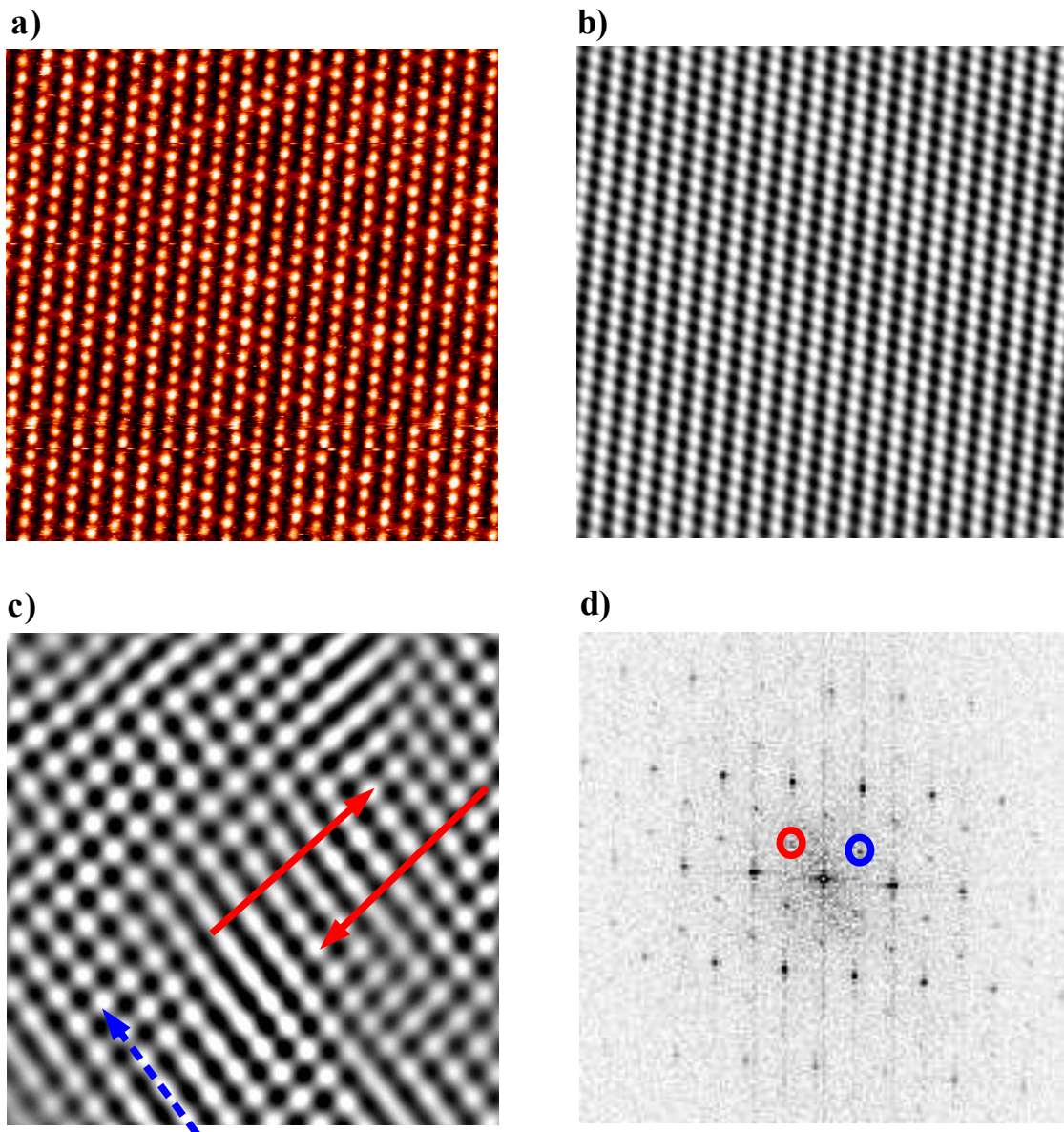
Comme perspectives intéressantes à ce travail, une étude plus complète et plus systématique de ces inhomogénéités de vecteur d'onde serait souhaitable. Tout d'abord, la caractérisation précise de la

longueur sur laquelle s'étendent ces inhomogénéités, ainsi que l'étude de la variation spatiale, graduelle ou brutale, de ce changement présente un intérêt certain. La démonstration expérimentale que la distribution de ces valeurs inhomogènes est symétrique (ou moins probablement, qu'elle ne l'est pas) autour de la valeur de volume  $0.75 b^*$  serait également intéressante. Ensuite les mesures locales de gap et de travail de sortie par STS dans ces zones inhomogènes, comme cela est abordé dans la discussion, présentent un intérêt physique certain. L'ensemble de ces nouvelles mesures permettront peut-être d'apporter des éléments nouveaux au débat liquide de Fermi – liquide de Luttinger concernant la description du bronze bleu.

Par ailleurs, en suivant l'idée de (Breuer *et al.*, 1995b), une expérience complémentaire qui nous semble extrêmement intéressante à mener serait d'effectuer des mesures STM sur une surface fraîchement clivée de bronze bleu sur laquelle on aurait ensuite intentionnellement déposé des atomes alcalins. On aurait ainsi en moyenne des zones présentant un excès d'alcalins par rapport à la concentration stoechiométrique. On s'attend donc dans ce cas à mesurer en moyenne plus de zones avec un vecteur d'onde plus grand que  $0.75 b^*$ , et avoir une distribution dissymétrique par rapport à la valeur de volume  $0.75 b^*$ . En contrôlant la dose d'alcalins déposée sur la surface, on pourrait ainsi comparer précisément la variation du vecteur d'onde moyen avec la densité d'alcalins déposée, et voir comment ceci se compare aux prédictions des calculs *ab initio* présentées précédemment.

D'autre part, des expériences de STM sur des bronzes bleus dopés au vanadium ou au tungstène présenterait un grand intérêt pour étudier localement la réponse de l'ODC à des impuretés iso- et non iso-électroniques. En effet, l'étude locale du piégeage de l'ODC par des impuretés connues et introduites de manière contrôlée pourrait révéler d'importantes contributions sur la nature du piégeage de l'ODC par ces deux types de défauts qualitativement très différents. L'effet de ce type de défauts dans ces composés ayant déjà été étudié par ailleurs par d'autres techniques expérimentales macroscopiques de manière approfondie (par exemple Rouzière *et al.*, 2000; Ravy *et al.*, 2006), les résultats locaux de STM pourront être recoupés avec profit avec ceux obtenus pour le volume. Nous verrons au chapitre suivant un exemple très prometteur de piégeage fort observé localement par STM dans le cas de  $\text{NbSe}_3$ . De manière complémentaire, la recherche de défauts de l'ODC de type dislocations, comme celle observée récemment en diffraction de rayons X cohérents par Le Bolloc'h *et al.* (Le Bolloc'h *et al.*, 2005), semble très prometteuse. Il semble que nous disposions de résultats préliminaires indiquant l'observation possible de dislocation de l'ODC par STM. Sur l'image a) de la figure 4.32, nous montrons une image STM originale brute.



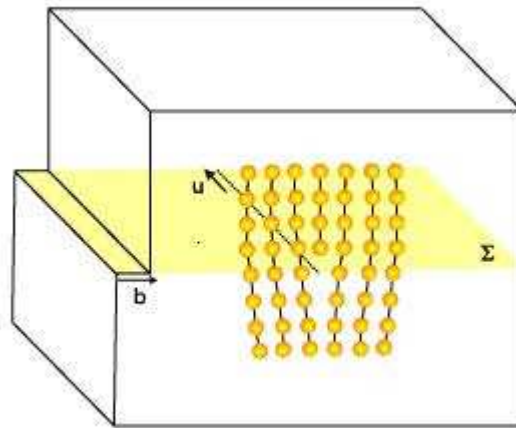


*Fig 4.32: Images STM indiquant une possible paire de dislocations de l'ODC au niveau des flèches rouges de l'image c), sur un seul des deux types de fronts d'onde (voir texte).*

L'image d) montre la transformée de Fourier de cette image. L'image b) montre le réseau moléculaire filtré sous-jacent, obtenu en ne filtrant que les tâches de Bragg associées au réseau atomique dans la TF. Ceci permet de voir clairement l'absence de défaut ponctuel de celui-ci et sa régularité. Sur l'image c), nous présentons uniquement les deux fronts d'onde associés à l'ODC, obtenus en appliquant le filtre indiqué en rouge et bleu sur la TF. La technique d'analyse est d'esprit similaire à celle utilisée en microscopie électronique à transmission pour observer les dislocations du réseau atomique. L'image c) nous montre que le front d'onde correspondant au filtre rouge (le rond de gauche dans la TF) n'est pas régulier au niveau des deux flèches rouges continues indiquées sur la figure. Au contraire, le second front d'onde correspondant au filtre bleu (le rond de droite dans la TF) et dont un des plan est indiqué sur l'image par la flèche bleue pointillée, est régulier et



ne présente pas de défaut particulier. Une attention particulière montre qu'au niveau de chaque flèche rouge continue, une dislocation du super-réseau de l'ODC est visible, correspondant à l'ajout d'un demi-plan d'onde supplémentaire et donc à l'existence de possible dislocation coin. Ces deux dislocations sont très proches et de sens contraire, semblant former une paire de dislocations.



*Fig 4.33: Schéma classique d'une dislocation coin dans un cristal atomique. La ligne  $u$  de la dislocation est indiquée et s'étend jusqu'à la surface du cristal. Le vecteur de Burgers  $b$  caractérisant la dislocation est indiquée, correspondant à l'intégrale du déplacement sur un circuit fermé entourant la dislocation.*

Nous rappelons schématiquement sur la figure 4.33, la caractérisation d'une dislocation coin, avec sa ligne  $u$  et son vecteur de Burgers  $b$ . Dans le cas d'une dislocation cristalline classique, la ligne de dislocation doit ou bien émerger à la surface ou bien se refermer sur elle-même. Dans notre cas, on peut voir que si ces dislocations sont bien de type coin pur, leurs lignes sont perpendiculaire à la surface ( $\Sigma$ ) étudiée, donc physiquement satisfaisantes. D'autre part, la définition du vecteur de Burgers rappelée ci-dessus, montre que dans le cas de l'image c) les deux vecteurs de Burgers (non représenté) caractérisant chacune de ces dislocations, sont approximativement opposés, semblant bien indiquer une paire de dislocations de type coin.

Ainsi, ce type d'analyse que nous avons brièvement esquissée, semble bien mettre en évidence qu'il est possible d'observer et de mesurer localement de telles dislocations du cristal électronique que constitue l'ODC. Ces résultats auraient une importance considérable pour la physique de ces systèmes, car ce type de défaut, prédit depuis longtemps par la théorie (voir par exemple Dumas and and Feinberg, 1986; Feinberg and Friedel, 1989) et seulement tout récemment observé de manière indirecte en diffraction cohérente de rayons X (Le Bolloc'h *et al.*, 2005), intervient de manière prépondérante dans le processus de conversion des porteurs normaux en ODC. Toutefois dans le cas du STM, une limitation à l'analyse de l'image c) du défaut de l'ODC obtenue par TF inverse, provient du fait que le résultat obtenu pour les défauts est sensible à la taille du filtre utilisé, à cause de la petite taille de l'image STM de départ et donc du petit nombre de plans d'onde de l'ODC présents à l'intérieur de celle-ci<sup>20</sup>. Cela ne serait pas le cas pour une image TEM ou pour le cas des rayons X cohérents, car le volume sondé autour du défaut serait beaucoup important, assurant une

<sup>20</sup> Dans notre cas, ces défauts ont été découverts après les mesures, en analysant les images STM. Il n'était donc plus possible d'augmenter la taille de l'image autour de ce défaut particulier. Par ailleurs, une analyse systématique de nos images semble indiquer que ce type de défaut est relativement rare, la plupart des images obtenues présentant des fronts d'onde parfaitement réguliers et parallèles sur toute l'image.

bonne définition spatiale des écarts à la périodicité régulière de l'ODC, que l'on cherche précisément à caractériser. Il serait donc souhaitable d'effectuer le même type d'analyse sur des images de taille beaucoup plus grande, afin d'obtenir un résultat plus précis, permettant également d'étudier le comportement des fronts d'onde loin du coeur de la dislocation. Ceci ouvre une voie à la possibilité de mesurer localement les propriétés et constantes élastiques de l'ODC, ainsi qu'à la possibilité d'étudier la nature des états électroniques au coeur de la dislocation, par STS.

Par ailleurs, une physique extrêmement passionnante que la STM permet d'aborder localement, est celle du dépiégeage de l'ODC en appliquant des contacts électriques aux bornes de l'échantillon. Cette voie a été initiée par Nomura et Ichimura (Nomura and Ichimura, 1989; Nomura and Ichimura 1990). Toutefois les résultats obtenus donnèrent lieu à des résultats controversés, comme nous l'avons discuté au chapitre 5.3.3 page 130. Cette voie mérite d'être poursuivie dans un environnement UHV, avec un STM basse température. Cela pourrait conduire à d'importantes contributions expérimentales nouvelles sur la dynamique des ODC.



## 5 Microscopie à effet tunnel de la surface (100) de NbSe<sub>3</sub> à basse température

### 5.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons tout d'abord les principales propriétés cristallographiques et physiques de NbSe<sub>3</sub> dans l'état ODC. L'état de l'art, concernant les expériences menées sur NbSe<sub>3</sub> par des techniques sensibles à la surface, principalement la photoémission, les techniques d'effet tunnel autre que le STM, puis le STM, est présenté. Les résultats expérimentaux que nous avons obtenus par UHV-LT-STM sur la surface (100) de NbSe<sub>3</sub> clivée *in-situ* dans l'UHV sont ensuite présentés dans les deux phases ODC successives (à basse température).

Dans une première partie, je montre que les résultats obtenus dans les deux phases ODC sont cohérents entre eux, et conduisent à l'observation successive de deux ODC présentes dans le plan de surface avec les valeurs suivantes pour les vecteurs d'onde  $q_1 = 0.24b^*$  et  $q_2 = 0.26b^* \pm 0.5c^*$ . Ceci montre que, contrairement au cas du bronze bleu présenté au chapitre précédent, chaque ODC de NbSe<sub>3</sub> possède localement comme vecteur d'onde, partout dans le plan de surface (100) de l'échantillon, sa valeur de volume projetée sur la surface (100). Nos mesures offrent une précision bien meilleure des vecteurs de modulation que les mesures STM précédentes (effectuées en milieu non UHV) et sont en bon accord avec les mesures d'ARPES et de diffraction de rayons X. Par ailleurs la haute résolution, l'obtention de résolution atomique de qualité, et la grande reproductibilité de nos images STM permettent l'identification des trois types de chaînes différentes (conventionnellement notées I, II, et III) existant dans la maille élémentaire de la surface (100). Ceci permet de clarifier certaines ambiguïtés soulevées par les mesures STM antérieures, en particulier concernant la question de savoir quelles chaînes sont modulées par quelle(s) ODC. En particulier, à l'inverse des mesures STM précédentes, une dépendance des images STM, à la fois vis-à-vis de l'amplitude de la tension appliquée et de la polarité de cette tension, est clairement établie. Ce phénomène donne lieu à l'observation des chaînes I, II et III pour les états inoccupés de l'échantillon, et à l'observation des chaînes I et III pour les états occupés de l'échantillon. Par ailleurs, à l'aide d'une technique d'analyse des transformées de Fourier des images STM, nos mesures montrent que l'ODC  $q_1$  est principalement développée sur les chaînes de type III, avec également une faible contribution sur les chaînes II voisines. L'ODC  $q_2$  est principalement développée sur les chaînes de type I, mais possède, de façon surprenante, une contribution importante sur les chaînes III, d'amplitude similaire à la contribution de  $q_1$  sur ces mêmes chaînes. Ces résultats seront discutés, et nous verrons qu'il existe une différence qualitative entre les résultats des mesures STM et ceux des techniques de volume, concernant la distribution de l'ODC  $q_2$  dans les différentes chaînes.

Par ailleurs, de nouvelles super-modulations, s'exprimant comme des combinaisons de  $q_1$  et  $q_2$  sont pour la première fois mises en évidence dans la phase de coexistence des deux ODC. D'une part, des tâches satellites de second ordre impliquant les deux ODC sont observées dans la transformée de Fourier des images STM aux vecteurs  $q_1 \pm q_2$ , indiquant que certains états électroniques sont modulés par les deux ODC. D'autre part, de façon très surprenante, le super-réseau associé aux pics satellites de  $q_1$ , devient à la seconde transition, un super-réseau de doublets de pics, associé aux vecteurs  $q_1$  et  $q_{2g} + q_{2d} - q_1$ , distants du vecteur  $u = 2*(0.24 - 0.26) = 0.04b^*$ . De plus, les transformée de Fourier des images STM font apparaître une nouvelle structure de pics satellites en forme de peigne, impliquant le vecteur  $u$ . L'analyse de Fourier montre que ce phénomène affecte essentiellement les chaînes III, qui sont le siège des modulations  $q_1$  et  $q_2$ , et a pour effet de donner

naissance à une modulation à grande distance de vecteur  $\mathbf{u}$  sur ces chaînes III. Ces résultats nouveaux seront discutés.

Dans une seconde partie, la dépendance en température de l'amplitude des ODC  $q_1$  et  $q_2$  sur le plan (100) de surface de NbSe<sub>3</sub> est étudiée à partir de la transformée de Fourier d'images STM. Les résultats expérimentaux montrent que l'ODC  $q_2$  révèle à la surface une transition de phase extraordinaire, dans le sens où sa température de transition est de 10 à 15K plus élevée que dans le volume ou sur une surface non libre. Le comportement de cette transition montre également des différences par rapport comportement de volume: elle ne suit pas un comportement de champ moyen et est plus abrupte en approchant de  $T_{c\_surface}$ . Au contraire, l'ODC  $q_1$ , malgré des incertitudes expérimentales plus importantes sur la valeur précise de la température de l'échantillon, montre une température de transition en accord avec les résultats obtenus par d'autres techniques expérimentales. Ces différents résultats seront discutés, et deux mécanismes simples pouvant expliquer la transition extraordinaire de l'ODC  $q_2$  seront proposés. Enfin nous concluons ce chapitre par une synthèse critique des résultats obtenus et présenterons des perspectives à ce travail dans la continuité de ce qui a été effectué.

## 5.2 Principales propriétés de NbSe<sub>3</sub>

Le trisélnure de niobium NbSe<sub>3</sub> fut synthétisé pour la première fois par Meerschaut et Rouxel en 1975 (Meerschaut and Rouxel, 1975). Il fait partie des trichalcogénures de métaux de transition de transition quasi-1D de formule MX<sub>3</sub> où M=Nb, Ta est un atome métallique du groupe V et X=Se, S. L'étude de ces composés a succédé à celle des dichalcogénures de métaux de transition de transition (MX<sub>2</sub>), composés bidimensionnels également le siège de transitions vers des états ODC, présentant une structure cristalline plus simple que celle de leurs cousins quasi-1D. Nous présentons maintenant la structure cristalline de NbSe<sub>3</sub> puis les principaux résultats physiques obtenus sur ce composé, à l'issue du très grand nombre d'études effectuées jusqu'à aujourd'hui suite sur ce matériau. La motivation initiale de la communauté provient de la grande richesse de la physique ouverte par la découverte de la possibilité de dépiéger les ondes de densité de charge dans NbSe<sub>3</sub> en appliquant un modeste gradient de champ électrique (Monceau *et al.*, 1976; Fleming and Grimes, 1979).

### 5.2.1 Propriétés structurales

Les composés MX<sub>3</sub> cristallisent sous la forme de longue fibres filiformes suivant  $\mathbf{b}$  avec une longueur pouvant aller jusqu'au cm. Les techniques de croissance de monocristaux larges et stoechiométriques sont donnés dans (Lévy and Berger, 1983). Pour NbSe<sub>3</sub>, la section de l'échantillon perpendiculairement à  $\mathbf{b}$  vaut typiquement  $50\mu\text{m}\times 10\mu\text{m}$ . Le constituant de base de tous les composés MX<sub>3</sub> est une chaîne [MX<sub>6</sub>] composée de prismes trigonaux de chalcogène dont la base triangulaire est plus ou moins isocèle. L'atome M de métal de transition se situe au centre du prisme à 6 sommets occupés par les atomes chalcogènes X. Ces prismes s'empilent les uns sur les autres le long de la direction  $\mathbf{b}$  pour former une chaîne [MX<sub>6</sub>] en partageant leur base triangulaire deux à deux. D'une chaîne à sa première voisine, les atomes sont déplacés de  $b/2$ , la demi-hauteur des prismes. La coordination des atomes M est donc 8 dans le cas des MX<sub>3</sub> alors qu'elle est de 6 dans le cas des dichalcogénures car les chaînes sont toutes au même niveau dans chaque couche (voir figure 5.1). Les composés MX<sub>3</sub> sont tous, d'autre part, organisés en bi-couches liées entre elles par des forces de type Van der Waals.

D'un composé trichalcogénure à l'autre, le nombre de chaînes inéquivalentes par maille élémentaire est différent et les distances inter-atomiques varient également. Ces composés, voisins en apparence, se sont révélés présenter des propriétés expérimentales très différentes. Par exemple  $\text{TaS}_3$  et  $\text{NbSe}_3$  possède le même groupe d'espace, le même nombre de chaînes inéquivalentes à l'intérieur d'une maille élémentaire, disposées de manière presque identiques, mais le premier devient semiconducteur après avoir subi deux transitions de Peierls successives, tandis que  $\text{NbSe}_3$  reste métallique à toute température! Il est apparu que la caractéristique essentielle de ces composés  $\text{MX}_3$  était déterminée par l'inéquivalence de la force des liaisons chalcogène-chalcogène intra-chaînes, intra-bi-couches, et inter-bi-couches, conduisant à une structure de bandes et à un remplissage de cette structure variables pour les différents composés. L'intensité du couplage transverse aux chaînes détermine le caractère plus ou moins unidimensionnel de ces structures.

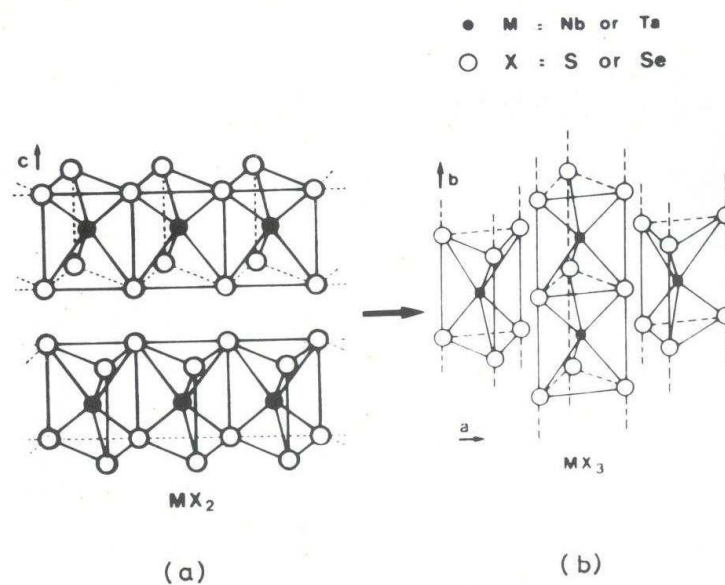


Fig 5.1: Représentation schématique de l'environnement des atomes de métaux de transition. (a) dans les quasi-2D dichalcogénures  $\text{MX}_2$ ; (b) dans les quasi-1D trichalcogénures  $\text{MX}_3$ ; dans les quasi-1D tétrachalcogénures  $(\text{MX}_2)_n\text{Y}$  (d'après Monceau, 1985).

Les études de diffraction de rayons X (Meerschaut and Rouxel, 1985; Hodeau et al., 1978) montrèrent que la maille de  $\text{NbSe}_3$  est monoclinique de symétrie  $P2_1/m$ . Les paramètres de maille sont  $a=10.006 \text{ \AA}$ ,  $b=3.478 \text{ \AA}$ ,  $c=15.626 \text{ \AA}$  et  $\beta=109.3^\circ$ . La coupe de la cellule unité dans le plan  $(a,c)$  perpendiculairement aux chaînes est représentée sur la figure 5.2. Des considérations de distances entre atomes de sélénium voisins, par rapport à la distance Se-Se dans le sélénium solide qui vaut  $2.32 \text{ \AA}$ , amènent à considérer qu'il y a trois type de chaînes inéquivalentes dans une maille élémentaire, notées conventionnellement I, II et III, induites par des liaisons iono-covalentes de force variable. La distance Se-Se la plus courte, vaut environ  $d_1(\text{Se-Se}) \sim 2.38 \text{ \AA}$  et définit la chaîne III; la seconde plus courte distance vaut environ  $d_2(\text{Se-Se}) \sim 2.50 \text{ \AA}$  et définit la chaîne I; les deux distances Se-Se immédiatement supérieures sont  $d_3(\text{Se-Se}) \sim 2.73 \text{ \AA}$  et  $d_4(\text{Se-Se}) \sim 2.92 \text{ \AA}$ ,  $d_4$  définissant la chaîne II et  $d_3$  permettant à Hodeau *et al.* de séparer l'intérieur de la maille élémentaire en 2 blocs, un premier bloc constitué de 4 chaînes fortement couplées: les chaînes I et II et un second bloc constitué des 2 chaînes III restantes. En fonction de ces distances  $d_1$ ,  $d_2$  et  $d_4$  les

chaînes III et I sont classées comme isocèles et les chaînes II comme équilatérales (Wilson, 1979; Whangbo, 1986), l'état d'oxydation du triangle  $X_3$  à la base de chaque prisme ayant comme de degré d'oxydation  $(X^{2-} + X_2^{2-})$  pour un prisme isocèle ou  $3X^{2-}$  pour un prisme équilatéral.

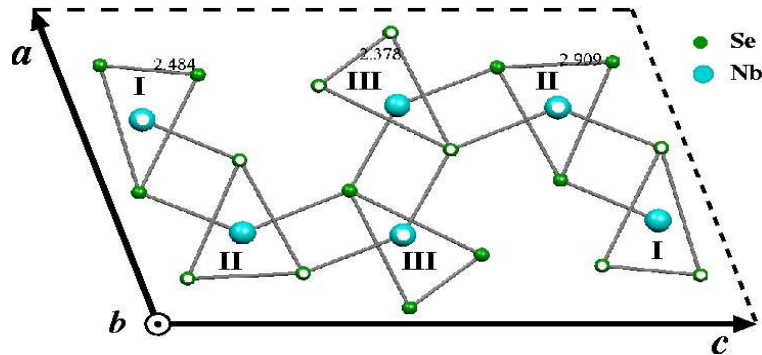


Fig 5.2: Vue dans le plan  $(a,c)$ , perpendiculairement à la direction  $b$  des chaînes prismatiques quasi-1D, de la maille élémentaire de  $NbSe_3$ . Les atomes Nb ou Se indiqués par un rond plein se trouvent dans le plan de la figure, tandis que les atomes vides au centre sont déplacés de  $\pm b/2$  suivant  $b$  perpendiculairement au plan de la figure.

Ainsi, dans la maille monoclinique  $NbSe_3$  possède 4 chaînes isocèles (III et I) et 2 chaînes équilatérales (II). La carte électronique de Nb étant  $[Kr]4d^4 5s^1$  et celle de Se  $4s^2 4p^4$ , on s'attend à avoir en suivant le raisonnement de Wilson,  $6 \times 5 = 30$  électrons de valence provenant des atomes de niobium, dont  $4 \times 4 + 2 \times 6 = 28$  électrons sont transférés vers les atomes de sélénium. Il reste donc 2 électrons d par maille élémentaire pour peupler les 8 états électroniques des 4 atomes Nb du bloc de chaînes isocèles, car les bandes d'énergie des chaînes équilatérales sont plus hautes que le niveau de Fermi. Ceci laisse donc prévoir un remplissage proche de  $1/4$  et donc une valeur du vecteur de Fermi  $k_f$  proche de  $0.25b^*$ , ce qui nous le verrons est proche des valeurs observées expérimentalement.

## 5.2.2 Transition de Peierls

### 5.2.2.1 Transport

Les propriétés de transport furent d'abord étudiées sur des monocristaux « naturels » (non traités par des étapes technologiques) et deux anomalies géantes dans la résistivité DC furent relevées à  $T_1=145K$  et à  $T_2=59K$  (Haen *et al.*, 1975; Chaussy *et al.*, 1976), analogues à celles présentées au chapitre 2 figure 2.7,  $NbSe_3$  restant métallique à basse température. Sous l'application d'un champ électrique suffisant, ces deux anomalies disparaissent (Monceau *et al.*, 1976). Par analogie avec les études précédentes des dichalcogénures conduisant à divers états ODC à basse température (Wilson, DiSalvo and Mahajan, 1975), ces deux anomalies sont interprétées en termes de transitions de Peierls successives. L'augmentation de résistivité est alors interprétée comme due à l'ouverture des deux gaps de Peierls successifs. Le pourcentage de la surface de Fermi initiale détruite par la première transition est évalué à 20%, et à 50% pour la seconde (Ong and Monceau, 1977). Des mesures d'anisotropies de la conductivité effectuées dans une cavité micro-onde indiquèrent une anisotropie transverse moyenne entre 300 et 1200 que des mesures ultérieures par la méthode de Montgomery ramenèrent à  $\sigma_b/\sigma_c \sim 10$  à 20 (Ong and Brill, 1978). Les mesures de réflectivité optique

à 300K sur un monocristal montrèrent un comportement optique caractéristique d'un semiconducteur pour une lumière polarisée perpendiculairement à  $\mathbf{b}$  et une frontière plasma fortement atténuée en-dessous de 1eV (Geserich *et al.*, 1984), compatible avec un modèle de conducteur quasi-1D. La résistivité DC à 300K est estimée à partir de ces mesures à 300  $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ . Plus récemment, les méthodes de micro- et nanofabrication appliquées aux matériaux à ODC ont permis l'étude d'effets de dimensions finies sur ces systèmes quasi-1D (pour une revue récente, voir Zaitsev-Zotov, 2004).

### 5.2.2.2 Diffraction

La confirmation qu'il s'agissait bien de transitions de Peierls, impliquant une transition structurale à  $T_1$  et à  $T_2$  vint des mesures de diffraction. Tout d'abord Tsutsumi *et al.* (Tsutsumi *et al.*, 1977) par diffraction électronique mirent en évidence l'apparition d'un super-réseau à  $T_1$ . Fleming, Moncton et McWhan (Fleming, Moncton and McWhan, 1978) confirmèrent l'existence du premier super-réseau à  $T_1$  pour le vecteur d'onde  $\mathbf{q}_1=(0,0.243\pm 0.005,0)$ , et montrèrent l'existence d'un second super-réseau à  $T_2$  pour  $\mathbf{q}_2=(0.5,0.263\pm 0.005,0.5)$ . Les tracés de l'intensité des tâches satellites en fonction de la température montre que ces deux transitions sont continues, donc du second ordre au sens de Landau. Dans l'état piégé, Fleming, Moncton et McWhan ne détectent aucune anomalie sur le comportement de la première transition à l'apparition de la seconde ODC de vecteur  $\mathbf{q}_2$ . Ce résultat est confirmé par des mesures plus récentes effectuées en utilisant un rayonnement synchrotron (Moudden *et al.*, 1990). De plus ces dernières mesures montrent que  $\mathbf{q}_1$  diminue avec la température suivant une loi d'Arrhénius avec une énergie d'activation  $\Delta E\sim 700\text{K}$ , depuis la valeur 0.2445(1) à 150K jusqu'à la valeur 0.2411(1) à 80K et ne varie plus en-dessous. Ce comportement n'est pas compris, mais est réminiscent de celui du bronze bleu (cf. chap. 4.2.4.3 page 64). Toutefois dans le cas du bronze bleu  $q_b$  évolue de 0.72 à 0.748 tandis que dans  $\text{NbSe}_3$ ,  $q_b$  s'écarte de la valeur commensurable 0.25. Rappelons que des résultats récents (Fedorov *et al.*, 2000) ont permis d'attribuer cette évolution à un changement de structure électronique dans le cas du bronze bleu.

Par ailleurs, Moudden *et al.* étudient également les fluctuations associées à  $\mathbf{q}_1$  au-dessus de  $T_1$ . Ils montrent que contrairement à ce qui était suggéré par Hodeau *et al.* (Hodeau *et al.*, 1978) les fluctuations sont bidimensionnelles (2D) dans le plan  $(\mathbf{a},\mathbf{b})$  et non  $(\mathbf{b},\mathbf{c})$  jusqu'à 180K, la plus haute température mesurée. Elles deviennent tridimensionnelles (3D) à seulement  $T_1+2\text{K}$ . Les rapports d'anisotropie des longueurs de corrélation de la phase de l'ODC, extraits des profils des pics satellites, valent  $\xi_{b^*}/\xi_{a^*} = 3.5\pm 0.5$  et  $\xi_{b^*}/\xi_{c^*} = 27\pm 2$ , ce qui montre la faible unidimensionnalité de  $\text{NbSe}_3$ . Le même type d'étude sur les fluctuations de  $\mathbf{q}_1$  et  $\mathbf{q}_2$  montre des résultats similaires à ceux de Moudden *et al.* pour les anisotropies des longueurs de corrélation de phase pour  $\mathbf{q}_1$ :  $\xi_{b^*}/\xi_{a^*} = 4$  et  $\xi_{b^*}/\xi_{c^*} = 20$ , mais une anisotropie moins marquée suivant  $\mathbf{c}^*$  pour  $\mathbf{q}_2$ :  $\xi_{b^*}/\xi_{a^*} = 3.5$  et  $\xi_{b^*}/\xi_{c^*} = 6$  (Rouzière *et al.*, 1996). Les fluctuations de  $\mathbf{q}_2$  sont 2D jusqu'à 80K, la plus haute température mesurée, et deviennent 3D à  $T_2+6\text{K}$ . Le comportement de  $\xi_{b^*}$  et  $\xi_{a^*}$  en fonction de  $T/T_c$  est le même pour  $\mathbf{q}_1$  et  $\mathbf{q}_2$  mais diffère pour  $\xi_{c^*}$ . Ces auteurs proposent d'expliquer ces résultats surprenants par le fait que dans  $\text{NbSe}_3$  les ODC se couplent fortement sur les chaînes de même type (respectivement III pour  $\mathbf{q}_1$  et I pour  $\mathbf{q}_2$ ) en optimisant leurs interaction de Coulomb, ce qui forme alors des ODC dipolaires, comme on le voit sur la figure 5.3. Les chaînes de type I sont un milieu fortement polarisable au-dessus de  $T_1$  mais pas en-dessous de  $T_1$ .

La détermination précise des distorsions de réseaux de la super-structure à 20K utilisant un rayonnement synchrotron a été faite par Van Smaalen *et al.* (Van Smaalen *et al.*, 1992). Les composantes  $q_{b1}$  et  $q_{b2}$  de  $\mathbf{q}_1$  et  $\mathbf{q}_2$  suivant  $\mathbf{b}$  valent respectivement 0.241 et 0.260. Les atomes les



plus déplacés par l'ODC  $q_1$  sont les Nb(III) avec une amplitude faible de 0.05 Å, et les Nb(I) pour l'ODC  $q_2$  avec une amplitude faible de 0.03 Å, en accord avec le modèle proposé par Wilson (Wilson, 1979).

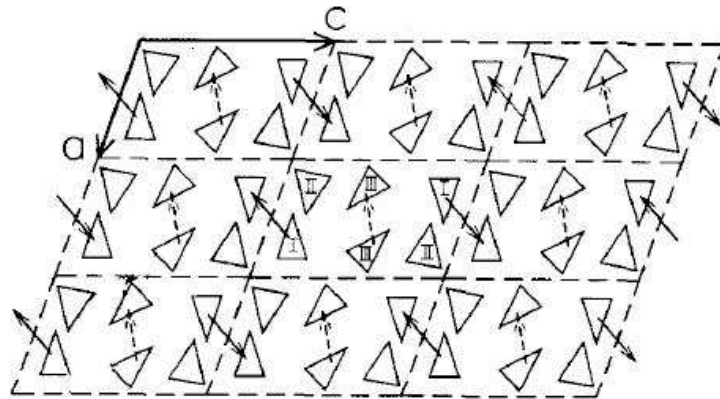


Fig 5.3: Représentation schématique des deux types d'ODC dipolaires et leur orientation dans le plan  $(a,c)$ . Les flèches solides (tiretées) symbolisent les moments dipolaires sur les chaînes de type I (type III) (d'après Rouzière *et al.*, 1996).

Des déplacements d'importance secondaire sont trouvés sur tous les atomes Se directement liés aux atomes Nb modulés précédemment mentionnés et interprétés comme résultant d'interactions élastiques inter- et intra-chaînes. Notons que cela inclut deux atomes de sélénium, Se(5) et Se(6) situés sur la chaîne II, modulés respectivement par  $q_1$  et  $q_2$ . De plus, les amplitudes de la modulation  $q_1$  sur la chaîne I et de la modulation  $q_2$  sur la chaîne III sont beaucoup petites que 0.01 Å, montrant que chacune de ces deux ODC ne s'étant pas au-delà de la chaîne voisine, qui est la chaîne II, suggérant des ODC relativement indépendantes. Le phasage des ODC  $q_1$  et  $q_2$  est le même sur les chaînes III et I, et correspond à la situation décrite plus haut favorisant les interactions de Coulomb entre chaînes du même type. Par ailleurs, notons que seuls les pics satellites de premier ordre ont été observés pour chaque ODC, suggérant des modulations sinusoïdales et donc l'absence de discommensurations. Les résultats obtenus par Van Smaalen *et al.* sont en accord avec les conclusions de Moudden *et al.* et de Rouzière *et al.*, montrant que le plan des fluctuations des ODC  $q_1$  et  $q_2$  est  $(a,c)$  et non  $(b,c)$ , et suggèrent que les phonons seront plutôt bidimensionnels dans le plan  $(a,c)$  que  $(b,c)$ <sup>21</sup>.

Le petit volume fourni par les échantillons de NbSe<sub>3</sub> empêche les expériences de diffraction élastique ou inélastique de neutrons d'être effectuées sur des monocristaux, au contraire des échantillons plus massifs comme le bronze bleu (voir chap. 4.2.4.3 page 64) ou KCP. Ces expériences sont pourtant très précieuses, car elles permettent d'identifier le spectre de phonons du cristal, et de mettre en évidence comme dans le cas du bronze bleu ou de KCP, l'anomalie de Kohn et la scission de ce mode mou de phonon acoustique en un mode de phason et un mode amplitude (cf. chap. 2.6.2 page 25). Cependant, une difficile expérience de diffraction inélastique de neutrons effectuée à 300K sur 10<sup>4</sup>-10<sup>5</sup> cristaux de NbSe<sub>3</sub> alignés suivant  $b$ , a été entreprise (Monceau *et al.*, 1987). Les résultats obtenus sont en bon accord avec une expérience récente de diffraction inélastique de rayons X, permise par l'avènement des synchrotrons de 3ème génération, sur un monocristal de NbSe<sub>3</sub> (Requardt *et al.*, 2002). Deux branches acoustiques, longitudinale et transverse, ont été mises en évidence. En accord avec les résultats présentés au paragraphe

<sup>21</sup> Nous présenterons plus loin la critique par Van Smaalen *et al.* des résultats obtenus par STM de Dai *et al.*, (Dai *et al.*, 1991).

précédent, la polarisation du mode acoustique transverse de phonon est essentiellement suivant  $\mathbf{a}^*$ . Pour des raisons de symétrie, l'anomalie de Kohn devrait se trouver sur cette branche acoustique transverse, et Requardt *et al.* ne l'observent pas, pas plus que n'est observée la branche de phasons, et ce dans la gamme de température  $T > T_{c2}$ . Ces résultats amènent ces auteurs à suggérer, que contrairement au bronze bleu dans lequel la transition de Peierls résulterait d'un couplage électron-phonon faible, la transition résulterait ici plutôt d'un couplage électron-phonon fort, tel que le pensent les défenseurs de la théorie des bipolarons dans les ODC (Aubry and Quémenerais, 1989; Aubry, Abramovici and Raimbault, 1992).

### 5.2.2.3 Résonance Magnétique Nucléaire

Les premières mesures de résonance magnétique nucléaire (RMN) des noyaux  $^{93}\text{Nb}$  furent effectuées par Devreux (Devreux, 1982) sur un pseudo-monocristal constitué d'un grand nombre de fibres de  $\text{NbSe}_3$  alignées suivant  $\mathbf{b}$ . Cet auteur mit en évidence l'existence de trois sites inéquivalents à 300K, dont deux sont affectés en-dessous de  $T_1$  puis  $T_2$ . Ces trois sites sont attribués aux trois chaînes distinctes de  $\text{NbSe}_3$ , deux chaînes étant alors supposées être successivement affectées par les transitions ODC. Cette interprétation est cohérente avec les résultats plus récents de Van Smaalen *et al.* mentionnés ci-dessus. Des mesures RMN ultérieures de Ross, Wang et Slichter (Ross, Wang and Slichter, 1986) confirmèrent les résultats de Devreux et montrèrent qu'entre 120K et 60K un modèle d'ODC  $q_1$  incommensurable est compatible avec les résultats expérimentaux, tandis qu'un modèle d'ODC présentant des discommensurations ne l'est pas. Cette conclusion est en accord avec les résultats de diffraction de rayons X précédemment mentionnés. D'autre part, un résultat important mis en évidence par ces mêmes auteurs est le rétrécissement de la largeur de raie du spectre RMN lorsqu'un champ électrique supérieur au champ seuil est appliqué aux bornes du pseudo-monocristal (motional narrowing), interprété comme une conséquence de la mise en mouvement de l'ODC dans le volume de l'échantillon, confirmant les résultats expérimentaux de transport non-linéaire. Les conclusions des mesures de RMN conduisent à avoir deux chaînes conductrices et une essentiellement isolante.

### 5.2.3 Principales propriétés physiques

Les mesures d'effet Hall permettent d'identifier les porteurs à 300K comme étant des électrons et d'évaluer leur concentration à  $1.4 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ , en accord avec le résultat obtenu par un calcul simple de 3 électrons par maille élémentaire (Ong and Monceau, 1978). La résistance de Hall présente des anomalies à  $T_1$  et  $T_2$  puis change de signe en-dessous de 15K, les porteurs devenant des trous. La dépendance du pouvoir thermoélectrique en fonction de la température présente un comportement conduisant à une interprétation différente de celle obtenue à partir de la résistance de Hall entre  $T_1$  et  $T_2$ . Il a été suggéré que ces deux techniques mesurent deux moyennes différentes de la surface de Fermi, indiquant une surface de Fermi complexe (Chaikin *et al.*, 1981). Les mesures d'oscillation de magnétorésistance (Monceau 1979; Fleming, Polo and Coleman, 1980) à  $T \ll T_2$  montrent l'existence de sections ellipsoïdales de la surface de Fermi allongés dans les directions perpendiculaires à  $\mathbf{b}$ . L'anisotropie dans le plan  $(\mathbf{b}, \mathbf{c})$  est d'environ 8 et de l'ordre de 1.4-3.4 dans le plan  $(\mathbf{a}, \mathbf{c})$ .

Les mesures de la susceptibilité magnétique  $\chi$  montre que  $\text{NbSe}_3$  est diamagnétique à toute température (Kulick and Scott, 1979). La contribution paramagnétique de la susceptibilité est environ deux fois plus faible que la partie diamagnétique due aux noyaux. A chaque transition, une

faible diminution de  $\chi$  est observée car la contribution de la partie due aux spins à la susceptibilité paramagnétique est de moins de 50%. Comme dans le cas du bronze bleu (cf. chap.4.2.4.2 page 63),  $\chi$  ne se comporte pas comme une susceptibilité de Pauli, mais décroît lorsque la température diminue, suggérant la formation d'un pseudo-gap résultant des fluctuations unidimensionnelles du paramètre d'ordre ou d'un effet de couplage fort électron-phonon (Monceau, 2006). La valeur du gap extraite de la dépendance en température de  $\chi$  est d'environ  $200 \pm 20$  meV.

La conductivité thermique (Brill *et al.*, 1981), la chaleur spécifique (Tomic *et al.*, 1981) et le module de Young (Brill and Ong, 1978) présentent également des anomalies au voisinage des transitions à  $T_1$  et à  $T_2$ . La concentration d'électrons condensés à  $T_1$  et à  $T_2$  déduite des anomalies de la chaleur spécifique vaut respectivement 25% et 30%, donc en relatif accord avec les mêmes quantités déduites des mesures de transport.

Mentionnons enfin que sous pression, les températures de transition  $T_1$  et à  $T_2$  diminuent linéairement lorsque la pression augmente (Chaussy *et al.*, 1976; Briggs *et al.*, 1980). Ceci se produit jusqu'à  $p \sim 6$  kbar où  $\text{NbSe}_3$  devient un supraconducteur de volume en-dessous de  $T_c \sim 3.5$  K. Les mesures de champ critique révèle une forte anisotropie.

#### 5.2.4 Structure de bandes

Plusieurs méthodes ont été utilisées pour calculer la structure de bandes de  $\text{NbSe}_3$ . Une méthode de Hückel étendue (méthode de type liaisons fortes) avec toutes les chaînes identiques (Hoffmann *et al.*, 1980), une méthode de pseudopotentiels chimiques (Bulett, 1979; Bulett, 1982), une méthode LCAO relativiste de champ auto-consistent (Shima, 1982; Shima, 1983), puis à nouveau une méthode de Hückel étendue mais prenant en compte la non équivalence des chaînes I, II et III (Whangbo and Gressier, 1984). Whangbo et Gressier montrent que la non équivalence des chaînes doit être prise en compte pour décrire plus précisément la position en énergie des bandes, en particulier au niveau de Fermi. Un calcul plus récent de Canadell *et al.* (Canadell *et al.*, 1990), également effectué dans le cadre de la méthode de Hückel étendue, étudie simultanément les similarités et les différences des structures de bandes de  $\text{NbSe}_3$ ,  $\text{TaS}_3$  et  $\text{TaSe}_3$ . Enfin encore plus récemment, deux calculs par la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) dans l'approximation du gradient généralisé furent effectués (Schäfer *et al.*, 2001; Machado-Charry *et al.*, 2006b).

Ces études concourent à montrer que la structure de bandes autour du niveau de Fermi est déterminée par six bandes majoritairement issues du bloc  $dz^2$  des états d des atomes de Nb, hybridés de façon non négligeable avec les états 4p les plus hauts en énergie des atomes Se. Ces bandes possèdent leur dispersion principale dans la direction des chaînes, le long de  $\mathbf{b}^*$ . Dans les directions perpendiculaires à  $\mathbf{b}$ , la dispersion est beaucoup moins importante, confirmant le caractère quasi-unidimensionnel de  $\text{NbSe}_3$ . De plus, dans le plan perpendiculaire à  $\mathbf{b}^*$ , la dispersion est plus faible suivant  $\mathbf{c}^*$  que suivant  $\mathbf{a}^*$ . Tous les modèles attribuent deux de ces six bandes aux chaînes III, à cause du caractère prédominant pour ces deux bandes, des orbitales des atomes Nb au niveau de Fermi. Il est aussi établi que parmi ces six bandes, les deux plus hautes en énergie correspondent majoritairement aux chaînes isocèles, celles de type II.

Une différence entre les différents résultats des calculs mentionnés ci-dessus concerne alors la position de ces deux bandes par rapport au niveau de Fermi. Bulett, Shima, Schäfer *et al.* et Machado-Charry *et al.* trouvent que le bas d'une de ces deux bandes coupent le niveau de Fermi, conduisant au total à cinq bandes coupant le niveau de Fermi. Au contraire, Whangbo et Gressier et

Canadell *et al.* situent la cinquième bande (dont les états à  $E_f$  correspondent majoritairement aux chaînes II) au-dessus du niveau de Fermi. Schäfer *et al.* pensent que leurs résultats permettent de trancher cette question en leur faveur sans indiquer pour quelles raisons physiques la DFT serait supérieure aux méthodes de type liaisons fortes. D'autre part, les deux bandes restantes ont pour caractère majoritaire les atomes Nb des chaînes I, et présentent une forte hybridation avec les états électroniques des chaînes II, en accord avec l'approche en deux blocs développés par Hodeau *et al.* présentée au chapitre 5.2.1. Enfin, les études de Whangbo et Gressier, Canadell *et al.*, Schäfer *et al.* et Machado-Charry *et al.* rendent compte de l'existence de 4 bandes partiellement remplies possédant des vecteurs de Fermi proches de  $0.25 \mathbf{b}^*$ . Cela suggère que chaque nesting s'effectue, comme dans le cas du bronze bleu (cf. chap.4.2.4.5 page 67), non pas de manière intra-bande mais inter-bandes, i.e. d'une bande d'un type majoritaire donné (III ou I) vers la seconde bande de même caractère. Nous présentons sur la figure 5.4 les bandes calculées par Canadell *et al.*, montrant les dispersions obtenues dans les trois directions caractéristiques du matériau. Nous présentons également le caractère orbital des états électroniques des bandes d coupant le niveau de Fermi, issu des calculs de Whangbo et Gressier, afin de souligner l'importance qualitative de l'hybridation des états électroniques entre les différentes chaînes et entre les différentes espèces atomiques (Nb principalement mais Se non négligeable). Enfin, nous présentons les surfaces de Fermi obtenues par le calcul DFT de Schäfer *et al.*, mettant en évidence le nesting inter-bandes des quatre feuillets concernés.

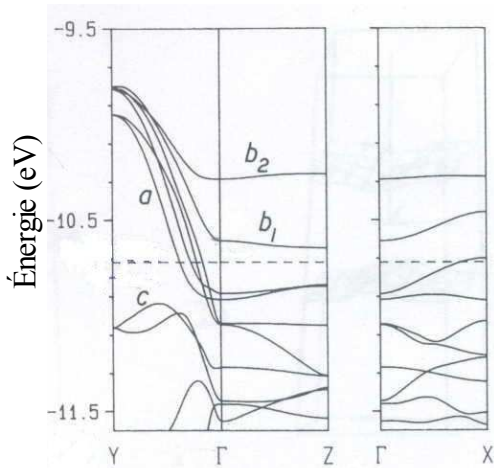


Table II. Character of the d-Block Bands of NbSe<sub>3</sub> at the Fermi Level

band	% contribn <sup>a</sup>		
	chain I	chain II	chain III
c	76.9 (61.9)	20.6 (11.9)	2.7 (0.9)
d	9.0 (4.6)	20.0 (7.9)	71.0 (51.6)
e	15.8 (7.3)	10.2 (3.3)	74.0 (53.7)
f	83.5 (62.2)	6.6 (4.4)	9.9 (7.0)

<sup>a</sup> Numbers without parentheses refer to overall chain contribution, and those in parentheses to metal contribution.

Fig 5.4: A gauche: Structure de bandes autour de  $E_f$  (indiqué en pointillé) de NbSe<sub>3</sub> calculée par la méthode de Hückel étendue. Les six bandes notées a, b<sub>1</sub>, et b<sub>2</sub> proviennent du bloc des orbitales  $d_{z^2}$  des atomes de niobium, hybridées avec les orbitales 4p des atomes de sélénium. Les quatre bandes notées a coupent le niveau de Fermi. Les quatre états correspondant d'énergie  $E_f$  ont pour caractère majoritaire respectivement ceux des chaînes I, III, III, I en allant de  $\Gamma$  vers Y. Les bandes b<sub>1</sub> et b<sub>2</sub> ne coupent pas  $E_f$  et sont de caractère orbital majoritaire II.  $\Gamma=(0,0,0)$ ,  $Y=(0,b^*/2,0)$ ,  $Z=(0,0,c^*/2)$ ,  $X=(a^*/2,0,0)$ . (d'après Canadell *et al.*, 1990).

A droite: Tableau indiquant le caractère majoritaire des états électroniques d'énergie  $E_f$  des quatre bandes coupant le niveau de Fermi, effectué d'après un autre calcul de bandes suivant la même approche de Hückel étendue. On retrouve que deux bandes ont pour caractère majoritaire ceux des atomes Nb des chaînes I, les deux autres bandes ceux des atomes Nb des chaînes de type III. On peut voir également l'importance de l'hybridation avec les états des atomes Se (d'après Whangbo and Gressier, 1984).

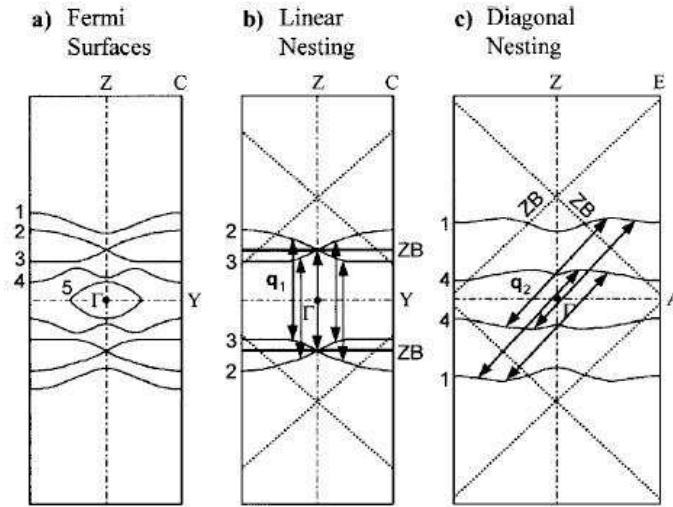


Fig 5.5: Surfaces de Fermi (FS) de  $\text{NbSe}_3$  calculées par DFT. a) Cinq FS sont visibles, issues des bandes numérotées 1, 2, 3, 4 et 5. b) Nesting de  $\mathbf{q}_1$  le long des chaînes, connectant un feuillet de la FS de la bande 2 vers le feuillet opposé de la bande 3. c) Nesting diagonal de  $\mathbf{q}_2$  connectant un feuillet de la bande 1 avec le feuillet opposé de la bande 4 (la solution miroir pour  $\mathbf{q}_2$  est également valide).  $Z=b^*/2$ ;  $Y=a^*/2$ ;  $A=a^*/2 + c^*/2$ , (d'après Schäfer et al., 2001).

Notons que les résultats de Canadell *et al.* et de Schäfer *et al.* conduisent tous deux à un nesting meilleur pour  $\mathbf{q}_1$  que pour  $\mathbf{q}_2$ , suggérant que le premier nesting est quasiment parfait et le second seulement partiel, en accord avec l'état métallique observé à basse température et les oscillations de magnéto-résistance observées. Canadell *et al.* soulignent qu'en l'absence d'un calcul précis de la polarisabilité électronique en fonction du vecteur de nesting tridimensionnel, prenant en compte la structure de bande calculée, les composantes transverses du vecteur de nesting sont difficiles à déterminer. Ceci conduit ces auteurs à proposer que les interactions de Coulomb jouent probablement un rôle essentiel, en accord avec les résultats ultérieurs de rayons X sondant les fluctuations de l'ODC, discutés précédemment. Pour Schäfer *et al.*, les valeurs de ces composantes transverses semblent évidentes car elles favorisent un meilleur nesting, bien que ces auteurs ne présentent pas de calcul de la polarisabilité électronique.

### 5.2.5 Effets du désordre

De manière générale, le désordre diminue et éventuellement supprime la transition de Peierls, s'il devient trop important. Dans les échantillons purs de  $\text{NbSe}_3$ , les résultats de diffraction de rayons X haute résolution, effectués à basse température, montrent que la largeur des réflexions satellites des ODC est ou bien limitée par la résolution instrumentale (Moudden *et al.*, 1990) ou bien par la taille du cristal dans les directions orthogonales à  $2k_f$  (Sweetland *et al.*, 1990; DiCarlo *et al.*, 1994). Des mesures récentes de diffraction de rayons X ont permis de montrer que deux types de comportements très différents pouvaient être mis en évidence en dopant le cristal avec des impuretés iso- ou non isoélectroniques. Dans le cas d'un dopage de  $\text{NbSe}_3$  au tantale à 2% (Ta, isoélectronique), le vecteur de nesting est inchangé et les résultats sont interprétés en termes de

piégeage faible (DiCarlo *et al.*, 1994; Rouzières *et al.*, 1999) au sens de Fukuyam-Lee-Rice (voir chap. 2.7 page 30). Au contraire, dans le cas d'un dopage au titane 1% (Ti, non isoélectronique), le vecteur de nesting  $2k_f$  diminue car en moyenne le nombre d'électrons de valence diminuent (Ti<sup>4+</sup> substitué à la place de Nb<sup>5+</sup>), et les résultats sont interprétés en termes de piégeage fort (Rouzières *et al.*, 1999). Dans les deux cas, la taille des domaines de cohérence diminue, et l'anisotropie des longueurs de corrélation diminue avec le dopage, plus fortement dans le cas des impuretés Ti que Ta. Notons que les asymétries d'intensité observées pour le bronze bleu pour un dopage non isoélectronique (voir chap. 4.2.4.4 page 66) ne sont pas observées pour 1% de Ti mais le sont à plus fort dopage (5%).

Mentionnons par ailleurs que contrairement au cas du bronze bleu, la formation de paire lacune-interstitiel par irradiation électronique jusqu'à une dose de  $19.10^{17} e \text{ cm}^{-2}$  ne fait pas varier les températures de transition  $T_1$  et  $T_2$  (Monceau, Richard and Lagnier, 1981). Par contre, la résistivité à basse température augmente par contre fortement avec la dose, comme avec le dopage. Certains effets de localisation de porteurs non condensés ont pu être observé (Hillenius and Coleman, 1982).

Cette courte présentation non exhaustive a permis de souligner combien la présence de défauts affecte de manière remarquable les propriétés collectives de l'ODC dans l'état piégé. C'est également le cas dans le régime de dépiégeage de l'ODC et ceci a fait l'objet de nombreuses études, mais nous n'aborderons pas ces points-ci.

## 5.2.6 Interaction entre les deux ODC de NbSe<sub>3</sub>

### 5.2.6.1 Résultats expérimentaux dans l'état piégé

De façon surprenante, il n'y a pas de résultats expérimentaux suggérant une quelconque interaction entre les deux ODC de NbSe<sub>3</sub> dans le régime statique. Pourtant, au vu de la faible unidimensionnalité de ce composé, du caractère bidimensionnel marqué des fluctuations de  $q_1$  et de  $q_2$ , de la forte hybridation des états électroniques entre les différentes chaînes I, II et III, on s'attendrait à ce que ces deux ODC si proches l'une de l'autre à l'intérieur de la maille élémentaire, ne soient pas indépendantes l'une de l'autre. Cependant, comme nous l'avons vu au chapitre 5.2.2.2 (page 119), les mesures très précises de diffraction par rayons X en rayonnement synchrotron ne détectent pas d'anomalie sur l'intensité ni sur le vecteur de  $q_1$  au voisinage de la transition  $q_2$ . D'autre part, les anomalies de résistivité ohmiques peuvent être fittées par un modèle qui utilise des fonctions de gap ODC indépendantes (Ong, 1978)... Il est vrai qu'une spécificité de NbSe<sub>3</sub>, probablement importante par rapport à cette discussion, est son état métallique à toute température, et donc la possibilité d'écranter l'effet coulombien des modulations de charge s'exerçant d'une chaîne sur l'autre. Ceci permet d'amoindrir l'interaction entre les deux ODC qui serait donc probablement plus forte si les deux transitions successives conduisaient à un état semiconducteur, i.e. en cas d'ouverture de gap complet.

### 5.2.6.2 Couplage de verrouillage de phase (phase locking) entre $q_1$ et $q_2$

Plusieurs auteurs ont remarqué indépendamment la relation suivante:

$$2(q_1 + q_2) \sim a^* + b^* + c^* \quad (5.1)$$

i.e., deux fois la somme des deux vecteurs d'onde ODC est approximativement un vecteur du réseau réciproque (Lee and Rice, 1979; Emery and Mukamel, 1979; Bruinsma and Trullinger, 1980). Lee et Rice soulignent qu'un terme provenant de l'énergie libre du système devrait tendre à bloquer les phases des deux ODC, et ceci devrait se produire au passage de la seconde transition. Emery et Mukamel construisent un modèle fondé sur une théorie de Ginzburg-Landau des transitions de phase intégrant les deux vecteurs ODC, et établissent qu'un terme de l'énergie libre couple  $q_1$  et  $q_2$  tendant à bloquer les deux ODC. Enfin, Bruinsma et Trullinger supposent qu'au vu de la dépendance en température de  $q_1$  et  $q_2$ , chacune des ODC a une faible tendance à se verrouiller individuellement (« locker ») sur le réseau, mais qu'elles ont plutôt tendance à se verrouiller l'une à l'autre par un terme du quatrième ordre en  $\Delta_1$  et  $\Delta_2$ . Les deux phases s'adaptent alors à l'aide d'un réseau de soliton composite. Toutefois, Bruinsma et Trullinger soulignent qu'au vu des résultats expérimentaux dans le régime statique cet effet doit être faible. Ces auteurs soulignent que ces effets devraient être plus visibles dans le régime dépiégé des ODC.

### 5.2.6.3 Résultats expérimentaux dans l'état dépiégé

En effet, dans le régime dynamique, des effets manifestes de couplage entre les deux ODC ont pu être observés. D'abord, des mesures de transport de Richard et Monceau, en étudiant la dépendance en température des champs seuils des deux ODC, ont montré que ceux-ci tendent à se rejoindre lorsque la température diminue au-dessous de  $T_2$  (Richard and Monceau, 1980). Des mesures plus récentes de diffraction couplées au transport non linéaire de Li *et al.* (Li *et al.*, 2001), puis de Ayari *et al.* (Ayari *et al.*, 2004) ont montré par des effets différents qu'il y a bien un couplage entre  $q_1$  et  $q_2$  dans le régime dynamique. En particulier, Ayari et al. montrent qu'à partir du seuil  $E_{t1}$  auquel  $q_1$  se dépiège, l'ODC  $q_2$  qui est déjà dépiégée se comprime ( $q_{2b}$  augmente) et  $q_1$  s'étire ( $q_{1b}$  augmente). Ce résultat est interprété à partir d'un modèle phénoménologique de S. Brazovskii de découplage des ODC induisant un transfert de charge condensées entre les deux ODC. Ce modèle suppose que les deux ODC sont déjà couplées dans le régime statique. Ces expériences effectuées à l'aide d'un rayonnement synchrotron montrent à nouveau clairement qu'il n'y a pas de transition incommensurable-commensurable ni pour  $q_1$  ni pour  $q_2$ .

## 5.3 État de l'art des techniques sensibles à la surface sur $NbSe_3$

Afin de pouvoir pleinement discuter nos résultats expérimentaux, nous présentons maintenant l'état de l'art des techniques sensibles à la surface sur  $NbSe_3$ , à savoir la photoémission, les techniques d'effet tunnel autre que le STM, et le STM/STS.

### 5.3.1 Photoémission

On peut se référer à la brève introduction aux motivations principales de cette technique appliquée aux composés quasi-1D à ODC, au chapitre 4.3.1.2 (page 69) à propos du bronze bleu. Voit *et al.* ont montré qu'une structure électronique de bandes, classiquement dérivée de l'invariance par translation d'un cristal, peut encore exister dans des systèmes présentant des potentiels périodiques incommensurables (Voit *et al.*, 2000). La première étude de spectroscopie par photoémission résolue en angle (ARPES) est récente à cause de la difficulté de préparation d'un monocristal de  $NbSe_3$  pour cette expérience (Schäfer *et al.*, 2001). Elle est réalisée en utilisant un faisceau lumineux issu d'un rayonnement synchrotron micro-focalisé de  $50\mu\text{m}$  de diamètre comme source,

d'énergie  $h\nu=100\text{eV}$ , de résolution en énergie  $\sim 50\text{meV}$  et de résolution angulaire  $\sim 0.5^\circ$ . Les échantillons sont clivés dans le vide (pression non précisée, probablement vide secondaire) suivant le plan  $(b,c)$  et les mesures sont effectuées à 300K.

### 5.3.1.1 Résultats à 300K

Ces auteurs donnent la première structure de bandes mesurée expérimentalement de  $\text{NbSe}_3$ , qu'on peut voir sur la figure 5.6 de gauche. On peut voir 2 bandes paraboliques dispersant le long Y-C suivant  $b^*$  qui coupent le niveau de Fermi. En accord avec les calculs de structures de bandes antérieurs (voir chap.5.2.4 page 122), et avec leur propre calcul DFT, elles sont attribuées essentiellement aux états Nb  $4dz^2$ . A droite, on peut voir la dispersion de ces deux mêmes bandes paraboliques mesurée le long de  $\Gamma$ -Z avec  $\Gamma=(0,0,0)$  et  $Z = b^*/2$ , dont les minima sont respectivement à 0.58eV (bande 1) et à 0.28eV (bande 2 et 3). La dispersion mesurée suivant  $c^*$  est limitée par la résolution expérimentale ( $\leq 50\text{meV}$ ) et de l'ordre de 0.1eV suivant  $a^*$ , confirmant le caractère faiblement quasi-1D de  $\text{NbSe}_3$ . Un repliement de ces bandes est observé en  $k_{\parallel} = q_1$  et attribué d'après ces auteurs aux fluctuations de l'ODC  $q_1$ .

La bande supérieure est associée aux bandes 2 et 3, dégénérées dans cette direction de l'espace réciproque, la bande inférieure à la bande 1. Or d'après leurs calculs DFT, les bandes 2 et 3 sont responsables du nesting de l'ODC  $q_1$  (voir chap.5.2.4 page 122, en particulier la Fig. 5.5). Il est raisonnable que les fluctuations de  $q_1$  affectent donc en priorité ces deux bandes, puisque c'est sur celles-ci que s'ouvrira le gap  $\Delta_1$ . Ce qui est plus surprenant, de notre point de vue, est que les fluctuations de  $q_1$  affectent également, et de manière presque aussi forte au vue de la figure de droite de 5.6, la bande analysée comme étant la n°1, dont le caractère principal correspond aux chaînes de type I. Nous analysons ce résultat comme un effet d'interaction des fluctuations de  $q_1$  sur la structure des états électroniques majoritairement localisés sur la chaîne I. De notre point de vue, ceci devrait se traduire, en-dessous de  $T_2$ , par une modulation de l'ODC  $q_1$  par l'ODC  $q_2$ .

L'observation d'effets notables attribué aux fluctuations à 300K est cohérente avec les résultats de diffusion diffuse au-dessus de  $T_1$  (Pouget *et al.*, 1983b; Moudden *et al.*, 1990; Rouzières *et al.*, 1996), les mesures du pseudo-gap  $\Delta_1$  par les expériences de jonction tunnel au-dessus de  $T_1$  (voir chapitre suivant; Haifeng and Dianlin, 1999) et les mesures récentes de réflectivité optique (Perruchi, Degiorgi and Thorne, 2004). Une brève revue récente confrontant les points de vue de couplage électron-phonon faible ou fort, est proposée par (Monceau, 2006).



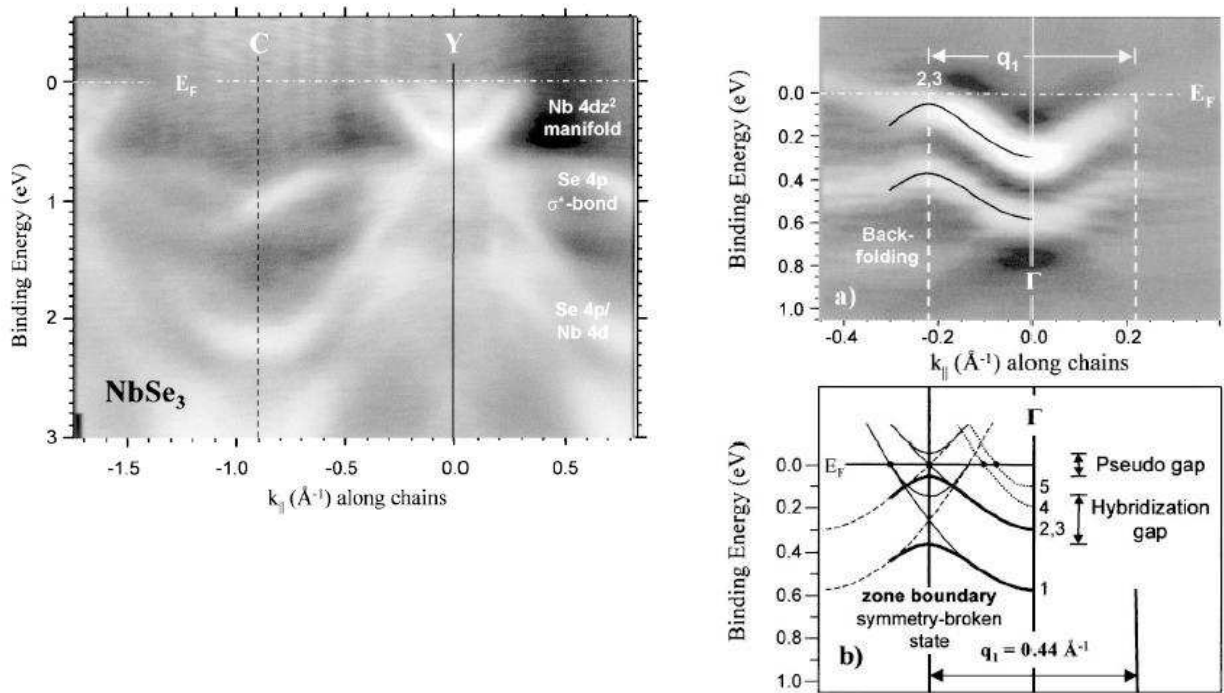


Fig 5.6: *A gauche: structure de bandes de NbSe<sub>3</sub> mesurée par ARPES le long de  $\mathbf{b}^*$  suivant Y-C. 2 bandes paraboliques sont visibles près du niveau de Fermi ( $E_F$ ), majoritairement originaires des états Nb 4d $z^2$ , et responsable des conditions de nesting des deux ODC  $Y \sim 7/2 \mathbf{a}^*$ ,  $C \sim 7/2 \mathbf{a}^* + \mathbf{b}^*/2$ . A droite: en haut, dispersion des deux mêmes bandes paraboliques mesurée par ARPES le long de  $\Gamma$ -Z avec  $\Gamma=(0,0,0)$  et  $Z = \mathbf{b}^*/2$ . En bas, diagramme de bandes obtenu par calcul DFT. Un repliement de ces bandes est observé en  $k_{\parallel} = \mathbf{q}_1$  et attribué aux fluctuations de l'ODC  $\mathbf{q}_1$  (d'après Schäfer et al., 2001).*

### 5.3.1.2 Résultats à basse température

Une seconde série d'expérience fut entreprise par le même groupe à basse température (15K), dans des conditions expérimentales similaires, mais sur un monocristal clivé dans l'UHV et avec une résolution en énergie et en angle améliorée (Schäfer *et al.*, 2003). Les principaux résultats obtenus montrent tout d'abord la mesure des gaps  $\Delta_1$  et  $\Delta_2$  aux coordonnées de nesting optimal dans l'espace réciproque, comme on le voit sur la figure 5.7.

Notons que le repliement dû à  $\mathbf{q}_1$  affectant la bande 1 à 300K est également observé à 15K et ne permet pas d'observer un effet éventuel du repliement dû à  $\mathbf{q}_2$  le long de  $\Gamma$ -Z. Les spectres observés sont représentés en fonction de l'énergie à droite sur la figure 5.7. Un pseudo-gap est observé dans les parties nestées et non nestées, d'environ 110 à 280meV pour  $\Delta_1$  et d'environ 45 à 180meV pour  $\Delta_2$ . Notons que la dérivée seconde fait apparaître la faible signature de  $\Delta_2$  à l'intérieur de  $\Delta_1$ . Les valeurs extraites de  $\Delta_1$  et  $\Delta_2$  sont en bon accord avec les valeurs mesurées par effet tunnel (voir chapitre suivant) qui sont légèrement inférieures, car moyennées dans l'espace réciproque et donc conduisent à une sous-estimation du gap (voir discussion au chap.3.3.5 page 52). Elles sont également en bon accord avec les mesures de réflectivité optique récentes en lumière polarisées, qui

donnent  $2\Delta_1 \sim 280\text{meV}$  et  $2\Delta_2 \sim 70\text{meV}$  en polarisation parallèle à  $\mathbf{b}$ ,  $136\text{meV}$  en polarisation transverse, et observent une autre absorption à  $360\text{meV}$  pouvant correspondre au gap d'hybridation visible sur la figure 5.6 à droite (Perucchi, Degiorgi and Thorne, 2004). Enfin Schäfer *et al.* notent l'apparition en-dessous de  $T_2$  d'une dispersion anormale sur une partie non nestée de bande associée à la chaîne I, provoquant un épaulement à environ  $90\text{meV}$  qu'ils pensent être connectée à l'ODC  $\mathbf{q}_2$ .

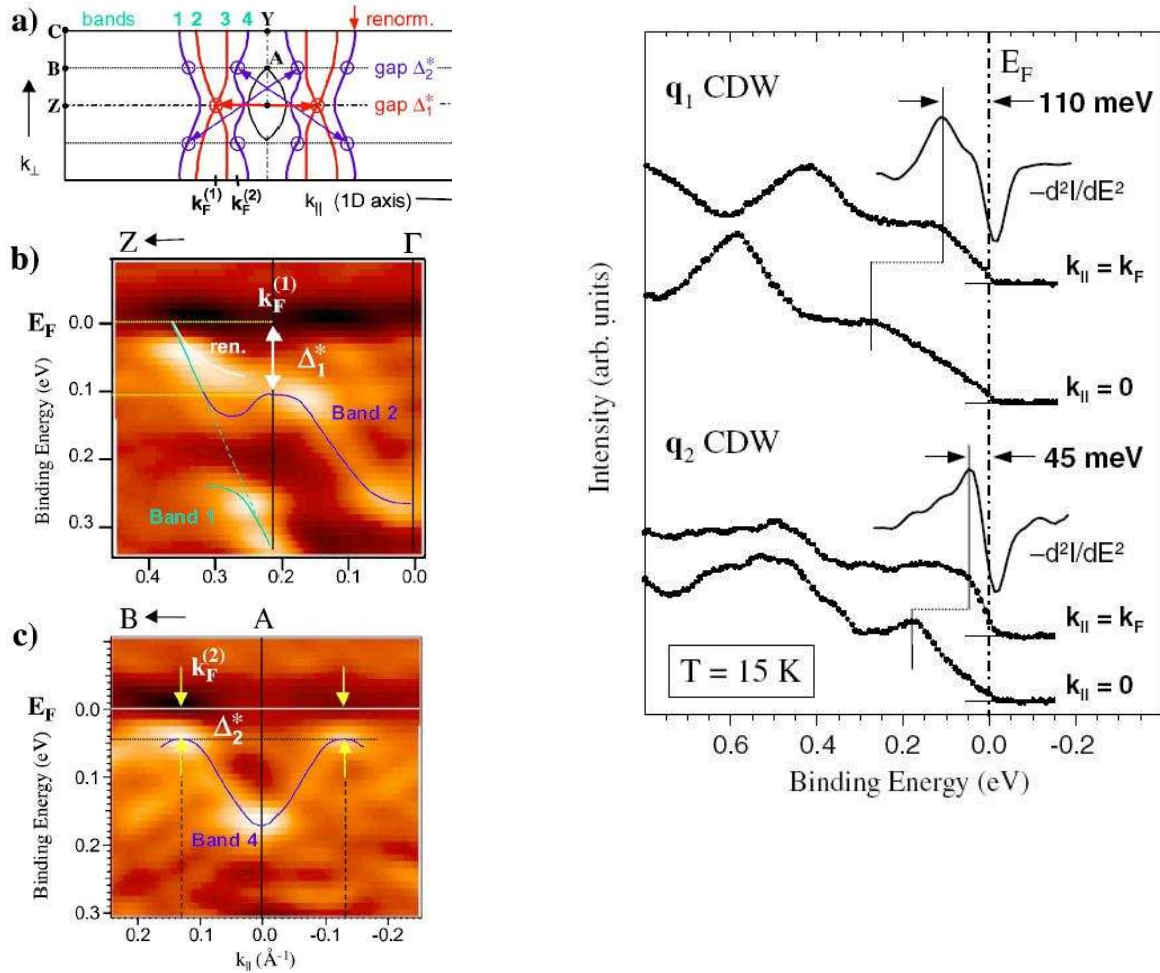


Fig 5.7: A gauche: a) Coupe de la surface de Fermi dans la première zone de Brillouin [ $Y=\mathbf{a}^*/2$ ,  $Z=\mathbf{b}^*/2$ ] indiquant les vecteurs de nesting et les conditions d'observation pour les gaps  $\Delta_1$  et  $\Delta_2$ . b) Structure de bandes le long de  $\Gamma$ -Z; le repliement à  $\mathbf{q}_1$  est observé et  $\Delta_1$  extrait ( $h\nu=52.1\text{eV}$ ). c) Idem le long de A-B avec observation du repliement dû à  $\mathbf{q}_2$  et mesure de  $\Delta_2$  ( $h\nu=34.7\text{eV}$ ). A droite: fonctions spectrales à  $\mathbf{k}_{\parallel} = \mathbf{k}_f$  et  $\mathbf{k}_{\parallel} = 0$  complémentées par les dérivées secondes (d'après Schäfer *et al.*, 2003).

### 5.3.2 Techniques d'effet tunnel autre que le STM

Les structures pour la spectroscopie tunnel sont d'un tout intérêt particulier pour sonder la structure de gap inhabituelle de ces composés, avec les effets importants des fluctuations unidimensionnelles présentes dans ces composés anisotropes, ou du couplage fort électron-phonon. Un grand avantage

de NbSe<sub>3</sub> vis-à-vis des composés quasi-1D dont le gap s'ouvre complètement à la transition (comme le bronze bleu par exemple), est qu'il reste métallique à basse température. Il n'y a donc pas de problème liés aux effets de courbure de bandes à l'interface métal-isolant-métal de la jonction tunnel (cf. chap. 4.3.1.3 page 72).

L'effet tunnel perpendiculaire à la direction **b** des chaînes quasi-1D a d'abord été étudié par tunneling à travers une couche de plomb évaporée sur une couche d'oxyde natif sur le plan (**b,c**) de NbSe<sub>3</sub> (Fournel *et al.*, 1986; Sorbier *et al.*, 1996), puis par un fil d'or ou un cristal de NbSe<sub>3</sub> posé contre un autre cristale de NbSe<sub>3</sub> formant une jonction parallèle au plan (**a,b**) ou (**b,c**) (Ekino and Akimitsu, 1987; Ekino and Akimitsu, 1994), et par un fil de niobium ou une bande d'étain posé sur le plan (**b,c**) naturellement oxydé NbSe<sub>3</sub>. A 4.2K, les pics trouvés dans la conductance tunnel se trouvent à 35mV (Fournel *et al.*, 1986), 36 et 90 mV (Ekino and Akimitsu, 1987), 37 et 100 mV (Ekino and Akimitsu, 1994) et 78 mV à 77K (Haifeng and Dianlin, 1999) pour les jonctions métal-isolant-NbSe<sub>3</sub>, ce qui est en bon accord avec les valeurs des gaps ODC  $\Delta_2 = 45\text{mV}$  et  $\Delta_1 = 110\text{mV}$  déterminées par ARPES (Schäfer *et al.*, 2003), et légèrement inférieur pour les raisons évoquées au paragraphe précédent. Les cristaux croisés NbSe<sub>3</sub>-NbSe<sub>3</sub> (Ekino and Akimitsu, 1987) montrèrent des pics à 60 et 142mV, les expériences d'effet tunnel à travers des mesa micro-usinés aux dimensions mésoscopiques montrèrent des pics à 50 et 120mV (Latyshev *et al.*, 2003; Latyshev *et al.*, 2005). Ces valeurs sont cohérentes avec les valeurs  $2\Delta_2$  et  $2\Delta_1$  attendues. Dans autre géométrie, une étude par contact ponctuel d'or sur NbSe<sub>3</sub> où le contact a lieu dans la direction des chaînes (Sinchenko *et al.*, 1999) a révélé un gap de 100mV à 77K correspondant à  $\Delta_1$ . Une étude plus générale pour trois orientations de contacts ponctuels suivant les directions cristallines **a\***, **b** et **c**, a montré qu'à basse température les spectres obtenus pour les orientations **a\*** et **b** étaient similaires, mais suggèrent une anisotropie entre **b** et **c** (Sinchenko and Monceau, 2003). Enfin, une structure tunnel constituée d'une nano-constriction usinée le long des chaînes, complétée par des mesures en technique de jonction brisée (break-junction technique) mécaniquement contrôlée (O'Neill *et al.*, 2006) montrèrent des pics à 105 et 190 mV, correspondant à  $2\Delta_2$  et  $2\Delta_1$ .

Les résultats obtenus par ces diverses techniques sont donc globalement cohérents avec ceux des obtenus par des méthodes optiques, les valeurs étant légèrement inférieures pour des raisons évoqués précédemment. Une mesure directe par ARPES de l'anisotropie des gaps seraient extrêmement utile pour préciser les résultats qualitatifs de Sinchenko et Monceau (Sinchenko and Monceau, 2003) mais n'a pas encore pu être effectuée.

Notons enfin que les résultats de Ekino and Akimitsu (1987), Sorbier *et al.*, Sinchenko et Monceau, et O'Neill *et al.* sont en accord avec un modèle de tunneling prenant en compte une dispersion transverse importante d'environ 90mV suivant **a\***, en accord avec l'ordre de grandeur prévu par les calculs de bandes et les résultats d'ARPES, ce qui suivant un modèle de Huang et Maki (Huang and Maki, 1988; Huang and Maki, 1990) peut être en partie responsable des rapports  $2\Delta_{1,2}/k_B T_{c1,2} \sim 8-14$ , au lieu de 3.52 attendu suivant la théorie BCS, observés par les techniques spectroscopiques précédentes.

### 5.3.3 Microscopie électronique à effet tunnel (STM)

#### 5.3.3.1 Introduction

Nous passons maintenant en revue les résultats obtenus par STM sur NbSe<sub>3</sub> en imagerie et en spectroscopie. A cause des petites dimensions transverses aux chaînes de ces monocristaux,

typiquement 10-100  $\mu\text{m}$  suivant  $c$  et quelques  $\mu\text{m}$  suivant  $a$ , uniquement le plan  $(b,c)$  a pu être étudié. L'essentiel des contributions provient du groupe de Lyding pour les études à température ambiante, et du groupe de Coleman pour les études à basse température, toutes effectuées entre 1988 et 1994. Ces études furent effectuées à l'air à température, ou en milieu liquide cryogénique pour la basse température. A notre connaissance, la seule étude antérieure à nos travaux, entreprise sous ultra-haut vide (UHV), est celle de Prodan *et al.* (Prodan *et al.*, 1996) à température ambiante. Aucune étude sous UHV à basse température n'avait encore été menée. D'autre part, notons que les vecteurs ODC valant respectivement à basse température,  $q_2 = 0.5a^* + 0.260b^* + 0.5c^*$ , et en-dessous de 80K,  $q_1 = 0.241b^*$  (Moudden *et al.*, 1990; van Smaalen *et al.*, 1992), la projection de ces vecteurs sur le plan  $(b,c)$  donne les composantes:

$$q_1 \cdot b = 0.241, \quad q_1 \cdot c = 0 \quad \text{et} \quad q_2 \cdot b = 0.260, \quad q_2 \cdot c = 0.5 \quad . \quad (5.2)$$

Les composantes attendues suivant  $b$  et  $c$ , dans le plan étudié, sont donc identiques aux valeurs de volume. Suivant la direction  $c$ , l'ODC  $q_1$  est en phase d'une maille élémentaire à une autre, tandis que  $q_2$  est en opposition de phase.

### 5.3.3.2 Imagerie à 300K

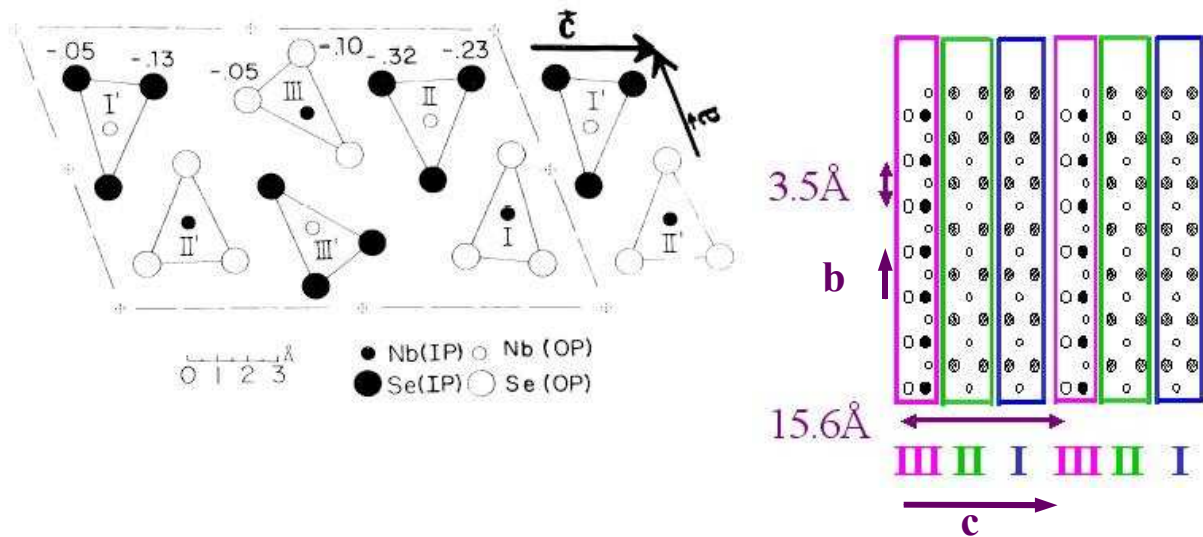


Fig 5.8: A gauche: projection de la maille élémentaire de  $\text{NbSe}_3$  dans le plan perpendiculaire aux chaînes  $(b)$ . Les atomes représentés par des ronds pleins sont dans le plan de la figure, les vides sont situés hors du plan à  $\pm b/2$ . Les chaînes I et II ont leurs atomes en phase suivant  $b$  tandis que ceux de la chaînes III sont décalés de  $b/2$ . Les nombres indiquent les charges négatives calculées (Shima, 1983), portées par les atomes Se de surface dans l'état métallique (d'après Dai *et al.*, 1991). Les atomes Se les plus hauts à la surface (respect. les plus bas parmi les Se de surface) appartiennent à la chaîne III (chaîne III également) et portent la charge -0.10 (-0.05). La différence de hauteur entre les deux est  $1.52 \text{ \AA}$ . A droite: projection dans le plan  $(b,c)$  des atomes de surface Se (grands cercles) et des Nb situés dessous (petits cercles). On retrouve que les atomes Se des chaînes I (bleues) et II (vertes) sont en phase suivant  $b$ , ceux des chaînes III (roses) étant décalés de  $b/2$ . Les Se des chaînes III représentés par des grands cercles pleins (vides) sont les plus hauts (bas) parmi les Se de surface.

Dans le plan ( $b,c$ ), la maille élémentaire de surface est rectangulaire, de paramètre  $b$  et  $c$  identiques à leur valeur de volume, et contient les trois chaînes inéquivalentes I, II et III. Comme on peut le voir sur la figure 5.8, les atomes de sélénium supérieurs sont les plus proches de la surface. La différence de hauteur entre l'atome Se de surface le plus haut (appartenant à la chaîne III) et le plus bas (appartenant aussi à la chaîne III) est d'environ  $1.52 \text{ \AA}$ . Les atomes de niobium les plus proches de la surface sont situés immédiatement sous cette couche de surface d'atomes Se, et se trouvent à des distances d'environ  $1.8$  à  $2.4 \text{ \AA}$  sous l'atome de Se de surface le plus haut.

Les études à température ambiante furent effectuées sur des surfaces (1,0,0) clivées, gravées, ou telles qu'obtenues après la synthèse (Lyding *et al.*, 1988; Gammie *et al.*, 1989; Gammie *et al.*, 1990). En conclusion de ces trois études, Gammie *et al.* (Gammie *et al.*, 1990) constatent que « la plupart du temps, les images de  $\text{NbSe}_3$  ont une basse résolution, révélant seulement la structure en chaînes du composé, mais peu de la structure atomique sous-jacente ». Ces auteurs notent également que « les cristaux sont très fragiles et facilement endommagés par la pointe ». « Les images montrent souvent des marques de rainures et de désordre, même avec des résistances de jonction plus grandes que  $10^8 \Omega$  ».

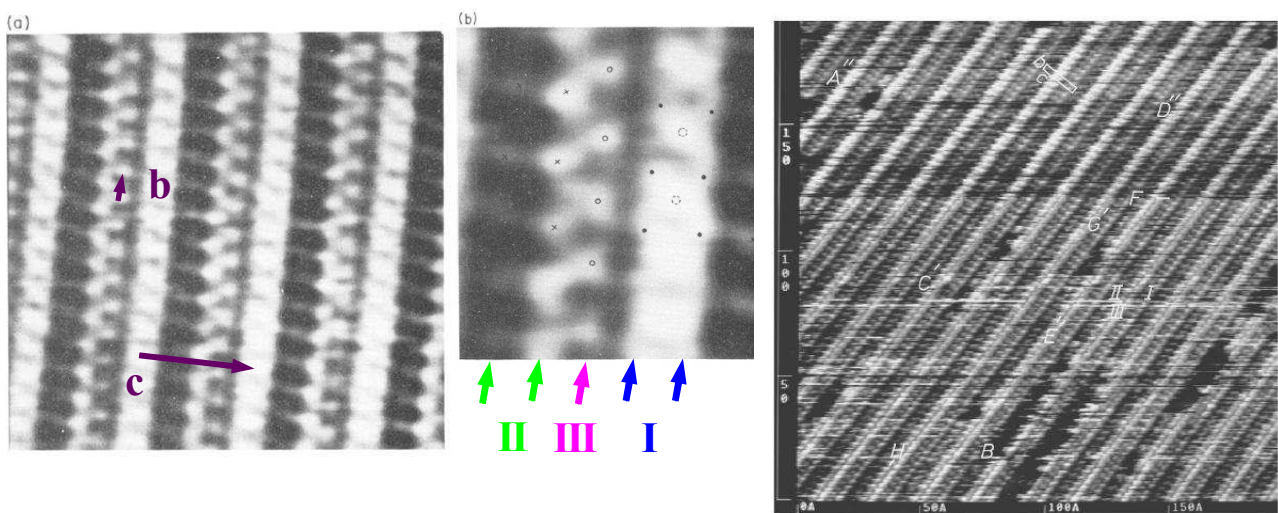


Fig 5.9: A gauche: image STM de  $5.4 \times 5.4 \text{ nm}^2$  du plan ( $b,c$ ) de  $\text{NbSe}_3$  à l'air à 300K ( $V_{\text{bias}} = -4.3 \text{ mV}$  et  $I_t = 10 \text{ nA}$ ). Plusieurs chaînes différentes sont visibles, orientées presque verticalement, les paramètres de maille observés étant en bon accord avec ceux attendus. La corrugation perpendiculaire est à  $b$  est de quelques angströms. L'image centrale montre un zoom sur une zone non précisée de l'image de gauche, les symboles indiquant les positions supposées des Se de surface. De façon surprenante, la chaîne de type III n'est pas la plus haute, suggérant la présence possible d'adsorbats sur les chaînes de type I (d'après Gammie *et al.*, 1989). A droite: image STM de  $20 \times 20 \text{ nm}^2$  du plan ( $b,c$ ) de  $\text{NbSe}_3$  clivé sous UHV à 300K ( $V_{\text{bias}} = 1 \text{ mV}$  et  $I_t = 0.5 \text{ nA}$ ). Les trois types de chaînes sont identifiées et indiquées sur l'image, de même que la maille de surface. Les chaînes III sont les plus hautes, en accord avec ce qui est attendu, et diverses liaisons Se-Se sont résolues (d'après Prodan *et al.*, 1996).

Ces auteurs notent par ailleurs avec justesse que si l'on peut s'attendre à ce que la chaîne III domine l'image STM à cause de la structure cristalline de surface précédemment évoquée, la distinction



entre les chaînes I et II ne pourra se faire que si « une véritable résolution atomique est possible, permettant de mesurer les distances Se-Se avec suffisamment de précision, et leurs positions par rapport à la chaîne III ». En effet, comme le montre la figure 5.8, les atomes Se des chaînes I et II sont déplacés suivant  $\mathbf{b}$  de  $b/2$  des atomes Se de la chaîne III. Sur la figure 5.9, on peut voir deux images à courant constant parmi les meilleures publiées par le groupe de Lyding, montrant différentes chaînes unidimensionnelles dont l'axe est quasi-vertical, la maille de surface étant en accord avec celle attendue.

L'image centrale indique par des symboles la position supposée des atomes Se de surface, et on peut voir que ceux indiqués par des ronds vides sont décalés de  $b/2$  par rapport aux atomes restants (indiqués par des croix et des points). Il ne devrait y avoir qu'un seul type de ces ronds, à l'intérieur d'une maille élémentaire, formant la chaîne III le long de  $b$ , et non deux comme on peut le voir. Ceci amène ces auteurs à conclure que sur les chaînes les plus brillantes (identifiées comme étant les types I) doit se trouver un adsorbat inconnu au centre de chaque série de quatre Se successifs. Ce cas illustre bien les difficultés inhérentes au STM effectué à l'air, sur une surface présentant donc un état mal contrôlé (voir la discussion du chapitre 2.10 page 35). Au contraire, l'image de droite de la figure 5.9 montre une image STM du même plan (1,0,0) mais sur une surface clivée dans l'UHV (Prodan *et al.*, 1996). Bien que les conditions expérimentales révèlent une petite résistance de jonction, les chaînes de types I, II et III sont identifiées. Comme on peut le voir les chaînes de type III sont les plus hautes dans l'image STM, et diverses liaisons Se-Se sont résolues selon ces auteurs. Ce résultat est plus conforme à ce que l'on attend pour cette surface.

### 5.3.3.3 Imagerie à basse température

La première série d'expériences à basse température fut menée à 77K dans l'azote liquide et ne permit pas d'identifier de sur-modulation due à l'ODC  $\mathbf{q}_1$  dans les images STM (Coleman *et al.*, 1988), indiquant une difficulté plus importante de mesurer l'ODC dans ce composé que dans les dichalcogénures étudiés antérieurement. La seconde série d'expériences (Slough *et al.*, 1989; Slough *et al.*, 1990), à nouveau menée dans l'azote liquide, permet d'identifier clairement trois chaînes par maille élémentaire. Les images STM obtenues en balayant perpendiculairement aux chaînes ne permirent pas de mesurer de sur-modulation due à l'ODC  $\mathbf{q}_1$  (voir figure 5.10) tandis que l'analyse de balayages effectués le long des chaînes permit de détecter une sur-modulation de période environ  $4b$ , principalement détectée sur une des trois chaînes uniquement, associée à l'ODC  $\mathbf{q}_1$ . Un niveau de bruit de mesure trop important par rapport à l'amplitude du signal de l'ODC n'a probablement pas permis de suivre ce signal faible de façon corrélée dans le temps en cas de balayage perpendiculaire aux chaînes. Pour une tension de polarisation pointe-échantillon de  $-70\text{mV}$  et un courant tunnel de  $5\text{nA}$ , la corrugation transverse vaut  $2\text{Å}$ ,  $1.2\text{Å}$  le long des chaînes et l'amplitude de  $\mathbf{q}_1$  environ  $0.5\text{Å}$ . En suivant la littérature, la chaîne modulée par l'ODC est identifiée comme étant de type III. La distinction entre les chaînes de type I et II est effectuée en utilisant les valeurs des charges locales calculées par Shima sur les atomes Se (voir Fig. 5.8). L'ordre de hauteur des différentes chaînes dans l'image STM est alors le suivant:  $\text{II} > \text{III} > \text{I}$ .

Une première série d'expériences est dans le même temps menée à 4K dans l'hélium liquide, toujours sur le plan  $(\mathbf{b}, \mathbf{c})$  (Slough *et al.*, 1989; Slough *et al.*, 1990). Trois chaînes différentes sont à nouveau identifiées à l'intérieur de la maille élémentaire, avec une résolution moléculaire. Une sur-modulation importante ayant la symétrie de  $\mathbf{q}_2$  est alors visible directement dans les images STM, pour des conditions d'imagerie similaires à celles utilisées à 77K. Elle affecte majoritairement un seul type de chaînes, qui se trouvent être les plus hautes dans les images STM. En suivant la littérature, celles-ci sont identifiées comme étant les types I. La sur-modulation associée à  $\mathbf{q}_1$  n'est

cependant pas visible simultanément dans les images à 4K. L'ordre de hauteur des différentes chaînes dans l'image STM à 4K n'est alors plus cohérent avec celui des mesures à 77K. Ces auteurs proposent l'ordre suivant:  $I > III > II$ , en notant qu'ils n'observent pas de changements notables de l'image en faisant varier  $V_{\text{bias}}$  entre 20mV et 100mV. Notons pourtant que  $V_{\text{bias}} \sim 20\text{mV}$  se situe dans le pseudo-gap  $\Delta_2$  et que  $V_{\text{bias}} \sim 100\text{mV}$  est de l'ordre de  $\Delta_1$  ou légèrement supérieur. Leur remarque est donc surprenante car on attendrait en principe une différence entre ces deux situations.

Une seconde série d'expérience à 4K permet l'observation, avec une résolution moléculaire, des deux ODC  $q_1$  et  $q_2$ , affectant fortement trois chaînes différentes, à l'intérieur d'une maille élémentaire (voir figure 5.10) (Dai, Slough, and Coleman, 1991). Les conditions de mesures ne sont pas précisées. L'ODC  $q_2$  affecte deux chaînes avec une amplitude presque égale d'environ  $2 \text{ \AA}$ . La troisième chaîne est principalement affectée par l'ODC  $q_1$  avec une amplitude également d'environ  $2 \text{ \AA}$ . Cette dernière est donc identifiée comme étant de type III. Les deux autres chaînes sont les types I et II, la distinction entre les deux étant faite grâce à la mesure de leur distance respective à la chaîne III (la chaîne II est plus proche de la chaîne III que la chaîne I, voir Fig. 5.8). Les modulations de  $q_2$  sont en opposition de phase sur les chaînes I et II. Ces auteurs pensent mesurer entre les chaînes III et I' une contribution de la chaîne II' située sous les chaînes III et I' (voir la structure cristalline Fig. 5.8 de gauche).

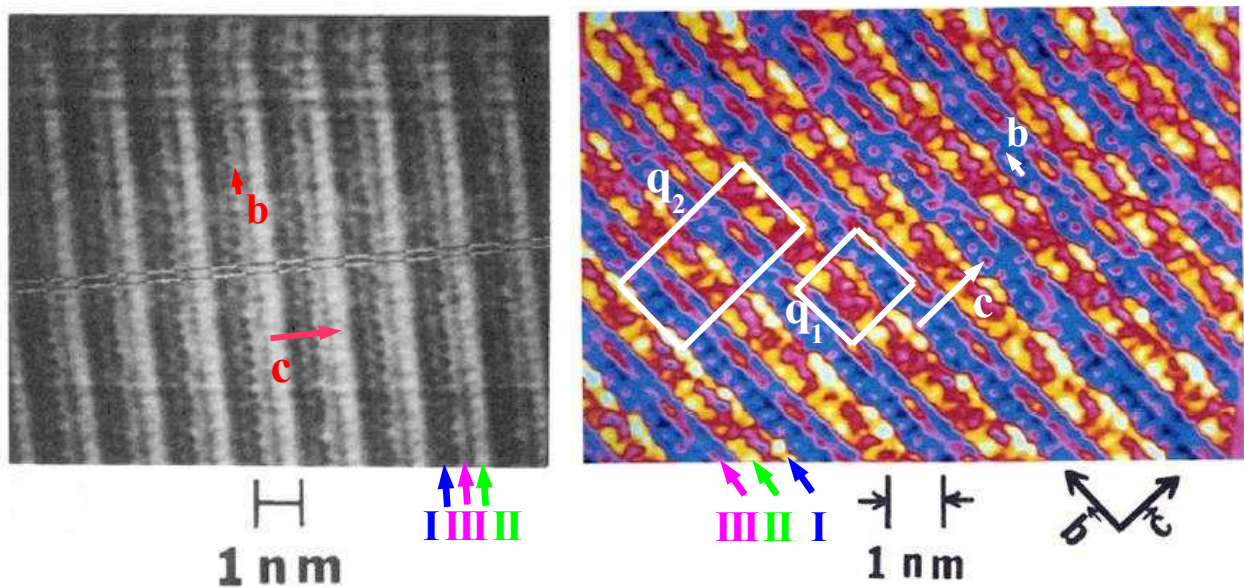


Fig 5.10: A gauche: Image STM avec résolution moléculaire à 77K (dans l'azote liquide) du plan (b,c) de  $\text{NbSe}_3$ . Trois chaînes différentes sont visibles à l'intérieur de la maille élémentaire. La modulation ODC  $q_1$  n'est pas visible dans l'image balayée perpendiculairement aux chaînes (d'après Slough et al., 1989). A droite: image STM avec résolution moléculaire à 5K (dans l'hélium liquide) de la même surface. Trois chaînes différentes sont identifiables à l'intérieur de la maille élémentaire, chacune d'elle étant fortement modulée par une sur-modulation additionnelle d'amplitude  $2 \text{ \AA}$  le long des chaînes. Les chaînes indiquées I et II sont modulées par l'ODC  $q_2$  et les chaînes III par l'ODC  $q_1$ . Les super-périodes des ODC sont indiquées par des rectangles blancs (d'après Dai et al., 1991).

Cependant l'examen de leur image montre plutôt une modulation de type  $q_1$  à cet endroit, et d'autre part les calculs ultérieurs de Ren et Whangbo (Ren and Whangbo, 1992) que nous présenterons ensuite, rendent peu probable cette hypothèse. Par ailleurs ces auteurs précisent qu'ils n'observent pas de discommensurations mais que ces deux ODC restent incommensurables, en accord avec les résultats de diffraction de rayons X et de RMN présentés dans les chapitres précédents. Enfin, l'ordre de hauteur des chaînes dans l'image de droite de la figure 5.10 est le suivant:  $I > II > III$ , ce qui n'est pas cohérent avec les résultats présentés ci-dessus, obtenus à 77K par le même groupe, comme on peut le vérifier par comparaison avec l'image de gauche.

#### 5.3.3.4 Polémique à propos des résultats de Dai et al.

Les résultats ci-dessus ont suscité un commentaire très critique de van Smaalen *et al.* (commentaire: van Smaalen *et al.*, 1991; réponse: Dai, Slough and Coleman, 1991b). La critique était centrée sur le fait que les résultats expérimentaux de RMN (Devreux, 1982; Ross, Wang and Slichter, 1986) et les résultats de diffraction de rayons X qui allaient être publiés quelques mois après par van Smaalen *et al.* (van Smaalen *et al.*, 1992), associés aux calculs de structure de bandes électroniques, montrent clairement que l'ODC  $q_1$  (respect.  $q_2$ ) a sa principale composante sur les atomes de Nb des chaînes de type III (type I), tandis que les atomes Nb des chaînes de type II ne sont affectés par aucune des deux ODC. Van Smaalen *et al.* critiquent donc fortement la conclusion de Dai *et al.*, selon laquelle les trois chaînes subissent une super-modulation d'égale amplitude, et suggèrent que la LDOS électronique sondée autour de  $E_f$  en STM représente mal la distorsion de réseau sous-jacente à  $q_2$ .

Cette polémique fut partiellement résolue par un calcul de Ren et Whangbo (Ren and Whangbo, 1992) de type liaison forte pour une bi-couche de  $NbSe_3$ , qui présente les LDOS autour de  $E_f$  des atomes de Nb et de Se. La quantité que sonde le STM dans l'approximation de Tersoff-Hamann (voir chap. 3.3.1.2 page 45) est la LDOS autour de  $E_f$  évaluée au bout de la pointe STM,  $\rho_{ech}(\mathbf{r}, E_f)$ . A cause de la profondeur des atomes Nb par rapport aux Se de surface, Ren et Whangbo considèrent que  $\rho_{ech}(\mathbf{r}, E_f)$  est uniquement déterminée par les Se de surface, bien que sur les sites atomiques la LDOS des Nb soient typiquement 5 fois plus importante que celle des Se. Les états électroniques des Se de surface de la chaîne II étant fortement hybridés avec les Se voisins de la chaîne I, ils montrent qu'il existe une contribution non négligeable des Se (II) de surface à  $\rho_{ech}(\mathbf{r}, E_f)$ , ce qui n'est pas le cas des Nb(II) dont les bandes sont vides dans leur modèle. Ceci justifie qualitativement que la conclusion des mesures STM n'est pas déraisonnable et reste cohérente avec les résultats obtenus par RMN et diffraction de rayons X, bien que la modulation observée sur la chaîne II par STM devrait être d'amplitude plus petite que celle observée sur la chaîne I et non pas comparable.

#### 5.3.3.5 Spectroscopie tunnel

Les mesures de gap par STM ont été effectuées par le groupe Coleman. Les valeurs des pics mesurées dans la conductance tunnel sont à  $\pm 35$  et  $\pm 100$  mV (Dai, Slough and Coleman, 1992), en accord avec les valeurs  $\Delta_1$  et  $\Delta_2$  des résultats spectroscopiques exposés précédemment (voir Fig. 5.11). Ces auteurs présentent également des mesures spectroscopiques sur des composés dopés, affectant les valeurs des gaps, des températures de transition, et les hauteurs des pics de conductance.



Notons que ce spectre, de même que les deux autres présentés dans l'article de Dai, Slough et Coleman (non montrés ici), est parfaitement symétrique par rapport à  $V=0$ , y compris chacune des toutes petites variations visibles (probablement du bruit), ce qui est pour le moins surprenant, pour des courbes expérimentales. Notons également qu'une remontée aussi abrupte à partir de  $V \sim 0,12V$  est en principe typique, pour le STM, d'une mauvaise barrière tunnel (voir par exemple Renner, 1995).

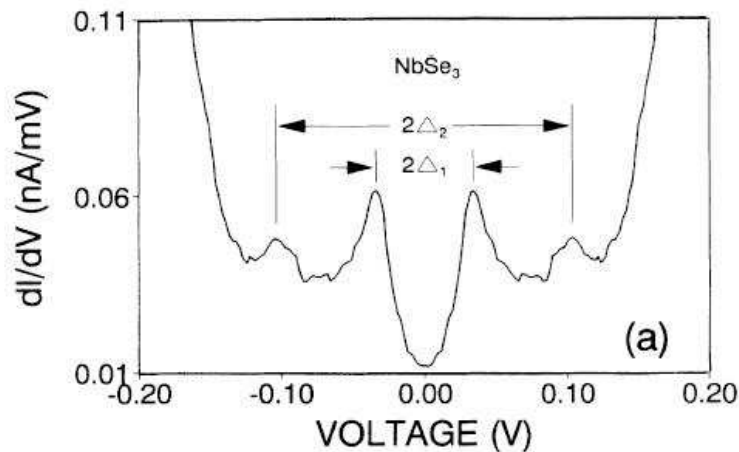


Fig 5.11: Conductance différentielle en fonction de la tension appliquée à 4.2K. Les deux gaps  $\Delta_1$  et  $\Delta_2$  sont visibles associés aux deux ODC  $q_1$  et  $q_2$  (d'après Dai, Slough and Coleman, 1992).

### 5.3.3.6 Conclusions des mesures STM antérieures

Du point de vue de la physique des ondes de densité de charge, il ressort très clairement de ces travaux que la quantité  $\rho_{ech}(\mathbf{r}, E_f)$  sondée en STM, principalement déterminée d'après Ren et Whangbo (Ren and Whangbo, 1992) par la densité des électrons de valence des atomes Se de surface de  $NbSe_3$ , diffère qualitativement des grandeurs mesurées par la plupart des autres techniques expérimentales sensibles non pas à la surface mais au volume. Les techniques de volume sondent essentiellement l'ODC ou bien via la distorsion périodique du réseau atomique (cas de la diffraction élastique ou inélastique de rayons X ou de neutron) ou bien via la structure électronique totale au niveau de Fermi (cas de la RMN, de la réflectivité optique, de la majorité des techniques de transport...) qui est majoritairement déterminée par la densité des électrons de valence des atomes Nb. Concernant les techniques sensibles à la surface, la photoémission, pour la gamme d'énergie utilisée dans les mesures rapportées précédemment, sonde typiquement les propriétés de la bi-couche complète de surface. Ceci implique également que cette technique sonde la structure électronique totale au niveau de Fermi, principalement déterminée par la densité des électrons de valence des atomes Nb. Enfin, les techniques d'effets tunnel autres que le STM, sondent également la densité d'états électroniques de surface du composé, à cause de la dépendance exponentielle du courant tunnel avec la distance. Compte tenu de la valeur typique des barrières tunnel isolantes (quelques eV) la DOS sondée devrait, comme en STM, être principalement déterminée par la DOS des atomes Se de surface.

Les résultats de STM du groupe de Coleman ont montré que les deux ODC  $q_1$  et  $q_2$  peuvent être

observées à 4K en milieu liquide sur le plan  $(b,c)$  de  $\text{NbSe}_3$ . Les valeurs mesurées pour les super-périodes dans l'espace direct sont en accord qualitatif avec les valeurs rapportées par ailleurs, la précision des mesures permettant seulement d'indiquer des valeurs d'environ  $4b$  pour la composante le long des chaînes de  $q_1$  et  $q_2$ . Concernant les mesures effectuées à 77K en milieu liquide, l'ODC  $q_1$  n'est pas visible dans les images STM les mieux résolues, bien que certains balayages parallèles aux chaînes indiquent la présence d'une sur-modulation de période environ  $4b$ . Concernant le nombre de chaînes différentes visibles dans l'image STM, les résultats du groupe de Lyding obtenus à température ambiante ont bien montré, en l'absence d'une résolution atomique de tous les atomes Se de surface, la difficulté d'assigner les chaînes observées à un type de chaînes particulier I, II ou III de  $\text{NbSe}_3$ . Cette difficulté, combinée à une précision de mesure limitée par la qualité de l'instrument et par les conditions incontrôlées de l'état de surface du composé, est l'origine des interprétations successives erronées du groupe de Coleman. Cependant, à 77K comme à 4K, trois chaînes différentes ont pu être observées à l'intérieur de la maille élémentaire  $(b,c)$ . A 4K, chaque chaîne porte une sur-modulation d'amplitude comparable, due à l'une des ODC. Deux chaînes portent la sur-modulation  $q_2$  et sont identifiées comme étant de type I et II. La troisième chaîne porte  $q_1$  et est donc identifiée comme étant de type III. La modulation observée sur les chaînes II est attribuée par Ren et Whangbo à une forte hybridation des états électroniques des atomes Se de surface, mais devrait être d'amplitude plus faible que celle observée sur les chaînes I. Aucune dépendance particulière des images STM par rapport à la valeur de la tension tunnel n'est observée dans la gamme 20-100mV. Les valeurs des gaps  $\Delta_1$  et  $\Delta_2$  mesurés par STS sont en accord avec les valeurs rapportées par les autres techniques spectroscopiques. Nous verrons dans les chapitres suivants que sur un certain nombre de points précis nos résultats, obtenus dans un environnement plus contrôlé, diffèrent de ces conclusions.

#### ***5.4 Identification des transitions $q_1$ et $q_2$ et des chaînes I, II et III par UHV-LT-STM sur la surface (100) clivée in-situ de $\text{NbSe}_3$***

Nous présentons dans ce chapitre nos mesures STM sur  $\text{NbSe}_3$ . Tout d'abord, les deux transitions  $q_1$  puis  $q_2$  sont mises en évidence et étudiées à 77K puis à 5K. Enfin, nous présentons des résultats en faveur d'une interaction existant entre  $q_1$  et  $q_2$  dans l'état piégé.

##### ***5.4.1 Préparation des échantillons et des pointes***

Le procédé de préparation des échantillons et des pointes est identique à celui utilisé pour les expériences sur le bronze bleu. On peut donc se reporter à cette partie au chapitre 4.4.1 page 76 où les informations nécessaires y sont décrites.

Les dimensions des monocristaux de  $\text{NbSe}_3$  sur lesquels nous avons travaillé sont typiquement suivant la longueur de quelques mm (le long de  $b$ ), de largeur inférieure à  $50\mu\text{m}$  (suivant  $c$ ) et d'épaisseur inférieure à  $10\mu\text{m}$  (perpendiculairement au plan  $b-c$ ). A cause des petites dimensions transverses et du caractère hautement fibreux de ces échantillons, la difficulté de préparation de la surface dans l'UHV fut beaucoup plus grande que dans le cas du bronze bleu. La technique d'éclairage axial, expliquée dans le chapitre indiqué ci-dessus, a été intensivement utilisée, en clivant plusieurs échantillons successivement, de manière à sélectionner un état de surface le plus satisfaisant possible du point de vue optique. Cependant, nous n'avons pas pu empêcher la formation de filaments flottant de  $\text{NbSe}_3$  suite au clivage. Il s'agit de morceaux d'échantillon mal clivés, dont une partie est solidaire de l'échantillon clivé et l'autre flottante, ou bien qui est

entièrement flottant. Ces filaments d'échantillon représentent un réel écueil pour les mesures STM car dans de nombreux cas, la pointe peut être définitivement contaminée par un simple contact avec un de ces filaments, ce qui s'est produit plusieurs fois au cours de nos mesures. Il y a donc eu une part d'aléas irréductibles dans la préparation de cette surface. On peut voir sur la figure 5.12 à gauche, un exemple d'échantillon clivé, illuminé sous éclairage axial dans la chambre de préparation. Des filaments sont visibles, dont un est indiqué par une flèche rouge. A droite, le même échantillon se trouve maintenant dans la tête STM pendant l'approche de la pointe de la surface, et le même filament est à nouveau indiqué.

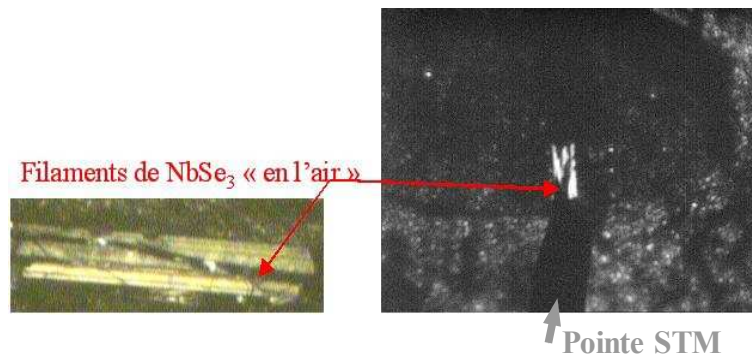


Fig 5.12: Photo d'un échantillon clivé de  $\text{NbSe}_3$ . A gauche: dans la chambre de préparation. A droite: dans la tête STM. Les flèches rouges indiquent des filaments flottants à la surface de l'échantillon.

Comme dans le cas du bronze bleu, l'échantillon est clivé à température ambiante puis refroidit dans la tête STM à une vitesse de refroidissement inférieure à 1K/min. Des pointes en tungstène aussi bien que des pointes en Pt/Ir ont été utilisées pour l'étude de la surface de  $\text{NbSe}_3$ , menant à des résultats comparables. Sur de nombreux échantillons, il a été possible de trouver de grands plans atomiques, de dimensions au moins microniques où effectuer les mesures.

#### 5.4.2 Identification de la première transition de l'ODC $q_1$

Les résultats que nous présentons maintenant ont été obtenus à 77K, ou bien en refroidissant le système depuis la température ambiante, ou bien en le réchauffant depuis 4K, et ne montrent pas de dépendance particulière à un cycle thermique.

Tout d'abord, à l'inverse des résultats STM antérieurs, nos mesures montrent sur tous les échantillons étudiés, avec une pointe W ou Pt/Ir, une claire dépendance des images STM à la fois vis-à-vis de l'amplitude de la tension appliquée sur l'échantillon, i.e. vis-à-vis de la gamme d'énergie sondée, et vis-à-vis de la polarité de cette tension.

##### 5.4.2.1 Dépendance des images STM vis-à-vis de la polarité

A tension  $V_{bias}$  positive, donc en imageant les états inoccupés de l'échantillon, trois chaînes différentes sont visibles à l'intérieur d'une maille élémentaire. L'observation de l'ODC  $q_1$ , majoritairement développée sur une seule de ces chaînes, combinée à l'analyse des distances mutuelles entre ces trois chaînes, permet l'identification reproductible des trois chaînes avec les

chaînes de type I, II et III de  $\text{NbSe}_3$ . Au contraire, à tension  $V_{bias}$  négative, donc en sondant les états occupés de l'échantillon, deux chaînes seulement sont visibles à l'intérieur d'une maille élémentaire, dont l'analyse montre qu'il s'agit des chaînes III et I. L'origine de cet effet surprenant sera discutée plus loin. Notre étude montre qu'il se produit de façon visible dès que l'amplitude de la tension appliquée est supérieure à environ 100mV pour une résistance de jonction typiquement de l'ordre du  $\text{G}\Omega$ . Pour des amplitudes de tension inférieures à 100mV, une contribution des trois chaînes est décelable dans les deux polarités. De plus, l'analyse des fronts d'onde de l'ODC à  $V_{bias} > 0$  montrent qu'ils sont déphasés de  $\pi$  par rapport aux fronts d'onde à  $V_{bias} < 0$ . Cet effet, d'origine électronique, peut se comprendre très facilement à partir de la description des fonctions d'onde électroniques d'électrons presque libres perturbées par un faible potentiel périodique unidimensionnel (voir par exemple Ashcroft and Mermin, 1976 au chapitre 7). On montre alors simplement que les états électroniques dont l'énergie est située juste sous le gap sont spatialement déphasés de  $\pi$  par rapport aux états électroniques d'énergie juste supérieure au gap. Cet effet a été déjà observé par STM dans de nombreux systèmes présentant un potentiel de sur-modulation périodique, dont les systèmes à ODC (voir par exemple Carpinelli et al., 1996; Mallet *et al.*, 1999; Mallet *et al.*, 2001).

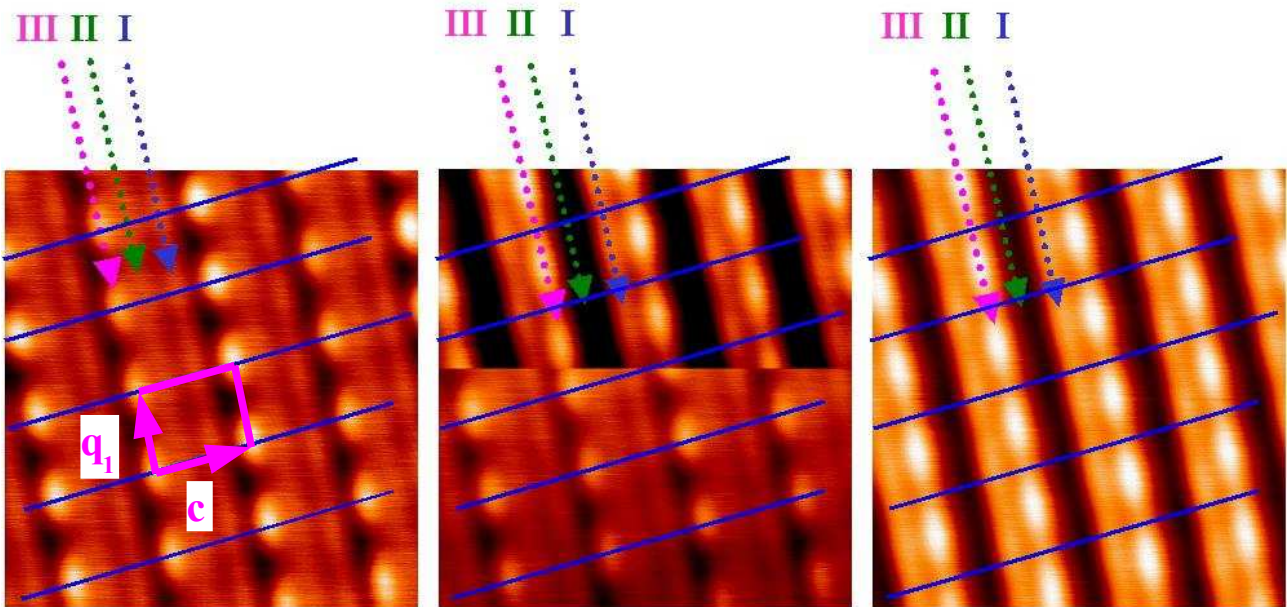


Fig 5.13: Images STM brutes à courant constant de  $7 \times 7 \text{nm}^2$  du plan  $(b,c)$  de  $\text{NbSe}_3$  à 77K. Les trois images sont balayées dans la même zone avec  $I_t = 100 \text{pA}$  et illustrent la dépendance par rapport à la polarité de l'image STM. A tension positive  $V_{bias} = +200 \text{mV}$  (image de gauche), trois chaînes sont visibles et identifiées aux chaînes I, II et III, la chaîne III portant très clairement la modulation de l'ODC  $q_1$ . A tension négative  $V_{bias} = -200 \text{mV}$  (image de droite), seules les chaînes I et III sont visibles. L'image centrale permet de suivre le changement de polarité sur la même image. De plus, les fronts d'onde présentent un déphasage de  $\pi$  entre les deux polarités, attendu pour un système unidimensionnel. La corrugation transverse vaut environ  $\Delta_{zL} \sim 0.2 \text{Å}$  pour  $V_{bias} = +200 \text{mV}$ ,  $\Delta_{zL} \sim 0.4 \text{Å}$  pour  $V_{bias} = -200 \text{mV}$  et dans ces deux cas, la corrugation de l'ODC mesurée par STM vaut environ  $\Delta_{z_{ODC}} \sim 0.1 \text{Å}$  (pointe W).

Pour des systèmes électroniques bidimensionnels, les déphasages des fronts d'onde peuvent être plus complexes et requièrent une connaissance précise de la structure de bandes (voir par exemple le cas de NbSe<sub>2</sub>: Mallet *et al.*, 1996; Sacks, Roditchev, and Klein, 1998). Les résultats énoncés ci-dessus sont illustrés sur la figure 5.13, les chaînes étant quasiment verticales.

Notons que tout au long du texte, nous utilisons le code de couleur initié sur la figure 5.8 page 131: rose pour indiquer les chaînes de type III, bleu pour celles de type I et vert pour celle de type II. Trois images à courant constant sont balayées successivement (de la gauche vers la droite) dans une même zone de  $7 \times 7 \text{ nm}^2$ . Les conditions de mesure sont  $I_t = 100 \text{ pA}$  pour les trois images, et  $V_{bias} = +200 \text{ mV}$  pour l'image de gauche, pour l'image centrale  $V_{bias} = +200 \text{ mV}$  dans la moitié basse puis  $-200 \text{ mV}$  dans la moitié haute, et pour l'image de droite  $V_{bias} = -200 \text{ mV}$ . La période  $q_I$  de l'ODC est indiquée, de même que le vecteur transverse  $c$ . Les fronts d'onde correspondant à  $V_{bias} = +200 \text{ mV}$  sont indiqués par des lignes parallèles bleues sur chaque image. La corrugation transverse vaut environ  $\Delta_{z\perp} \sim 0.2 \text{ \AA}$  pour  $V_{bias} = +200 \text{ mV}$ ,  $\Delta_{z\perp} \sim 0.4 \text{ \AA}$  pour  $V_{bias} = -200 \text{ mV}$  et dans ces deux cas, la corrugation de l'ODC mesurée par STM vaut environ  $\Delta_{z,ODC} \sim 0.1 \text{ \AA}$ . Notons qu'ici, la période  $b$  du réseau atomique n'est pas observée le long des chaînes, la corrugation le long de  $b$  étant dominée par l'ODC.

Nous verrons plus loin des exemples où le réseau atomique et le super-réseau de l'ODC sont résolus simultanément. Ceci est dû à la structure électronique de l'extrémité de la pointe STM, qui n'est sensible ici qu'aux « grandes » longueurs d'onde spatiales (ce qui correspond à une pointe de type s au sens de Tersoff et Hamann, voir chap. 3.3.1.2 page 45), et a été fréquemment observé pour des résistances de jonction tunnel typique de l'ordre du  $G\Omega$ .<sup>22</sup> Ce type d'image ne permet pas de caractériser avec précision la valeur de  $q_I$ , mais nous montrerons plus loin que les images avec résolution atomique mettent en évidence que  $q_I \sim 0.24b^*$ . Notons par ailleurs que la chaîne II est également modulée par l'ODC  $q_I$ , son amplitude étant environ trois à cinq fois plus faible que celle de la chaîne III. Ces deux modulations ODC sont sur III et I. Ce résultat est en accord avec les résultats de diffraction de rayons X montrant que l'atome de Se, appartenant à la chaîne II et le plus proche de la chaîne III, est modulé par  $q_I$  (van Smaalen *et al.*, 1992; van Smaalen, 2006). Le phasage nul entre l'ODC sur les chaînes III et II suggèrent un mécanisme d'hybridation des états électroniques des atomes Se voisins de ces deux chaînes.

#### 5.4.2.2 Dépendance des images STM vis-à-vis de l'énergie

La dépendance des images STM vis-à-vis de l'amplitude  $|V_{bias}|$  de la tension appliquée se manifeste par un changement de contraste des images en fonction de la gamme d'énergie sondée, ceci se produisant pour les deux polarités possibles. A basse énergie, la chaîne I est la plus haute dans l'image STM, tandis qu'à énergie plus élevée, c'est la chaîne III qui devient la plus haute. La valeur de l'énergie pour laquelle s'opère ce changement à 77K est d'environ 150-200mV, soit proche de  $2\Delta_1$ . Cet effet est illustré sur la figure 5.14 pour deux énergies différentes:  $\pm 100 \text{ mV}$  pour les deux images de gauche et  $\pm 250 \text{ mV}$  pour celles de droite.

L'image centrale permet de suivre le changement de polarité de +100mV dans le bas de l'image vers -100mV dans la partie médiane puis à nouveau +100mV dans le haut de l'image. Notons que les trois images de gauche sont balayées exactement dans la même zone, un défaut étant visible au centre de l'image. Les deux images de droite sont décalées par rapport aux trois précédentes, mais le

<sup>22</sup> Notons la présence d'un décalage d'environ  $1 \text{ \AA}$ , observé de manière tout à fait reproductible, dans la distance entre les chaînes I et III à  $V_{bias} < 0$  par rapport au cas  $V_{bias} > 0$ . Nous pensons que cet effet est très vraisemblablement d'origine électronique, et nécessiterait une connaissance très précise de la structure électronique pour être élucidé.



défaut est commun aux deux séries d'images. Les corrugations et tensions appliquées sont notées à côté de chaque image. Notons que la dépendance des images vis-à-vis de la polarité est à nouveau clairement visible et possède les mêmes caractéristiques que celles mentionnées au paragraphe précédent. La dépendance en énergie, illustrée ci-dessus, est parfaitement reproductible en différents endroits de l'échantillon, d'un échantillon à l'autre, et pour les deux types de pointes utilisées.

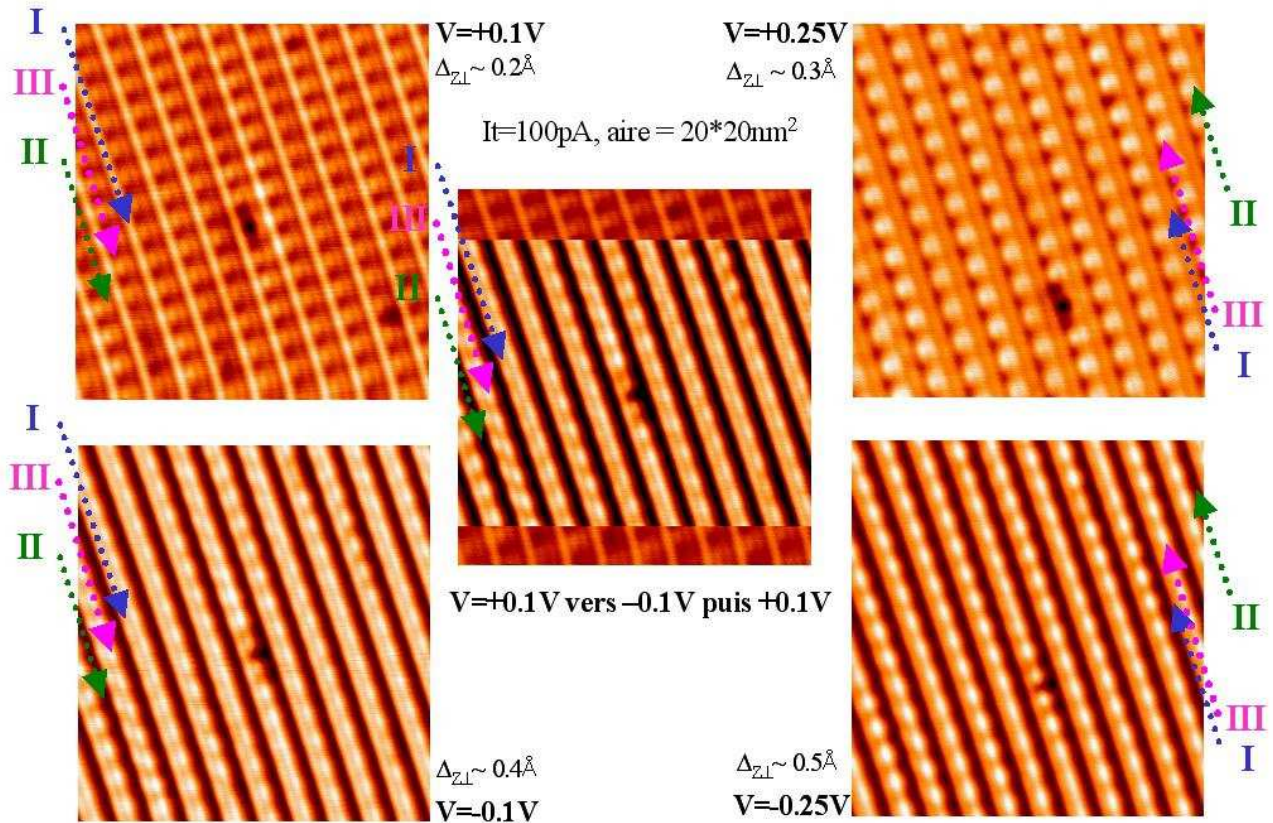


Fig 5.14: Images STM brutes à courant constant de  $20 \times 20 \text{nm}^2$  du plan (b,c) de  $\text{NbSe}_3$  à 77K. Ces cinq images illustrent la dépendance de l'image STM vis-à-vis de l'énergie sondée: à  $V_{\text{bias}} = \pm 100 \text{mV}$ , la chaîne I est la plus haute, tandis qu'à  $V_{\text{bias}} = \pm 250 \text{mV}$ , la chaîne III est devenue la plus haute. Ce dernier cas est celui attendu pour des raisons de structure cristalline et électronique de la surface de  $\text{NbSe}_3$  (pointe W).

Notons par ailleurs, qu'un maximum de l'ODC à  $V_{\text{bias}} = +250 \text{mV}$  se place exactement sur le défaut visible dans l'image. Au contraire, les maxima de l'ODC des états occupés, visibles pour  $V_{\text{bias}} = -250 \text{mV}$ , se placent de par et d'autre du défaut, et sont plus resserrés autour du défaut que plus loin du défaut ou sur les chaînes voisines. Ceci est une manifestation locale dans l'espace direct de l'interaction d'un défaut ponctuel avec une ODC, complémentaire à ce qui a été étudié par diffraction de rayons X sur ces systèmes (voir chap. 5.2.5 page 124). Nous verrons plus loin un cas où un déphasage local de  $\pi$  de la phase de l'ODC autour du défaut peut être extrait des profils mesurés par STM le long des chaînes, pouvant être interprété comme un cas de piégeage fort.

### 5.4.2.3 Mesure du vecteur de modulation $q_1$

Nous présentons maintenant une mesure du vecteur  $q_1$  en utilisant la même méthode que dans le cas du bronze bleu (voir chap. 4.4.4.3 page 86), ce qui consiste à effectuer le rapport du vecteur  $q_1$  sur le vecteur  $b^*$  à partir de la transformée de Fourier bidimensionnelle des images STM avec résolution atomique.

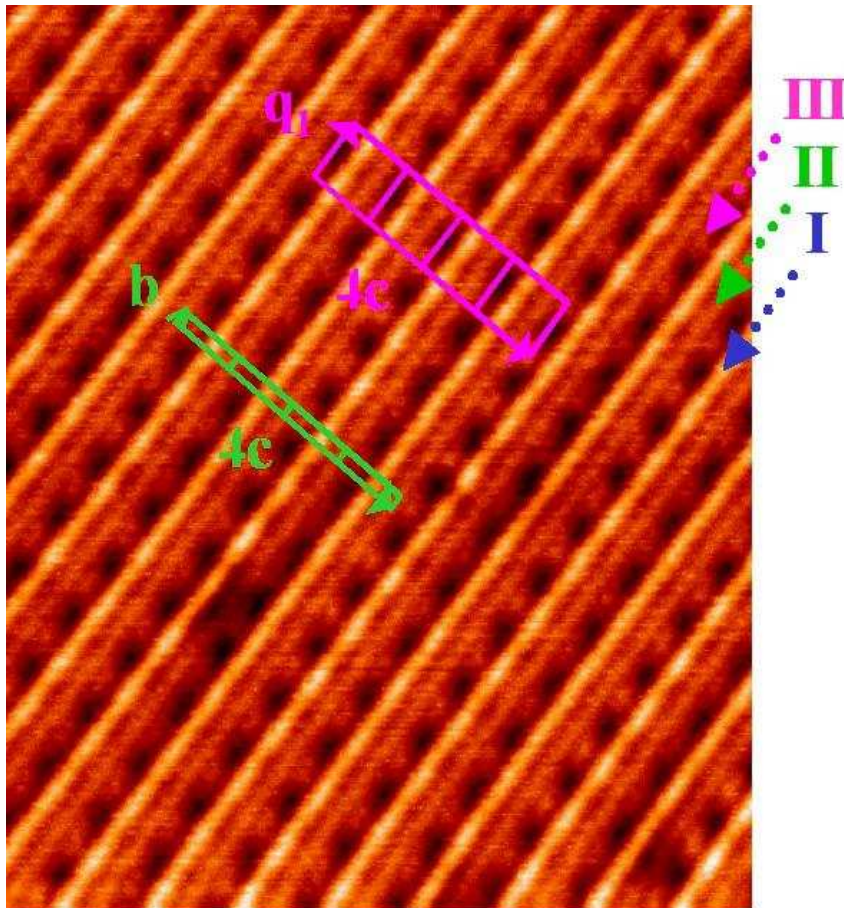


Fig 5.15: Image STM brute à courant constant avec résolution atomique de  $20 \times 20 \text{ nm}^2$  du plan  $(b, c)$  de  $\text{NbSe}_3$  à 77K ( $V_{bias} = +100 \text{ mV}$ ,  $I_t = 1 \text{ nA}$ ). Les périodes  $b$  et  $c$  du réseau atomique,  $q_1$  de l'ODC, ainsi que les trois types de chaînes observées sont indiquées (pointe Pt/Ir).

Une image à courant constant de  $20 \times 20 \text{ nm}^2$  dans les conditions  $V_{bias} = +100 \text{ mV}$  et  $I_t = 1 \text{ nA}$  est visible sur la figure 5.15. Cette image, fut mesurée une pointe Pt/Ir tandis que les images présentées précédemment étaient mesurées avec une pointe W. Notons le bon accord entre cette image et l'image en haut à gauche de la figure 5.14 (observée dans les mêmes conditions de tension), la chaîne I dominant l'image STM dans cette gamme d'énergie. De plus cette image révèle une résolution atomique, légèrement « floue », mais bel et bien visible sur la chaîne II. Les périodes  $b$  et  $c$  du réseau atomique et  $q_1$  de l'ODC sont indiquées. La transformée de Fourier 2D de cette image est montrée sur la figure 5.16. Les pics de Bragg  $b^*$  et  $c^*$  associés au réseau atomique sont indiqués. Autour de chacun de ces pics de Bragg, des pics de sur-structure de vecteur  $q_1$  sont visibles et

indiqués. Notons par ailleurs la présence de pics satellites de plus faible amplitude, de vecteur  $\mathbf{q}_2 = 0.26\mathbf{b}^* \pm 0.5\mathbf{c}^*$ , uniquement présents autour du pic central. Nous avons étudié en détail ce phénomène et reviendrons dessus plus loin dans le texte.

Dans le cas d'une expérience de diffraction, l'intensité des pics de Bragg sera toujours beaucoup plus grande que celle des pics satellites.

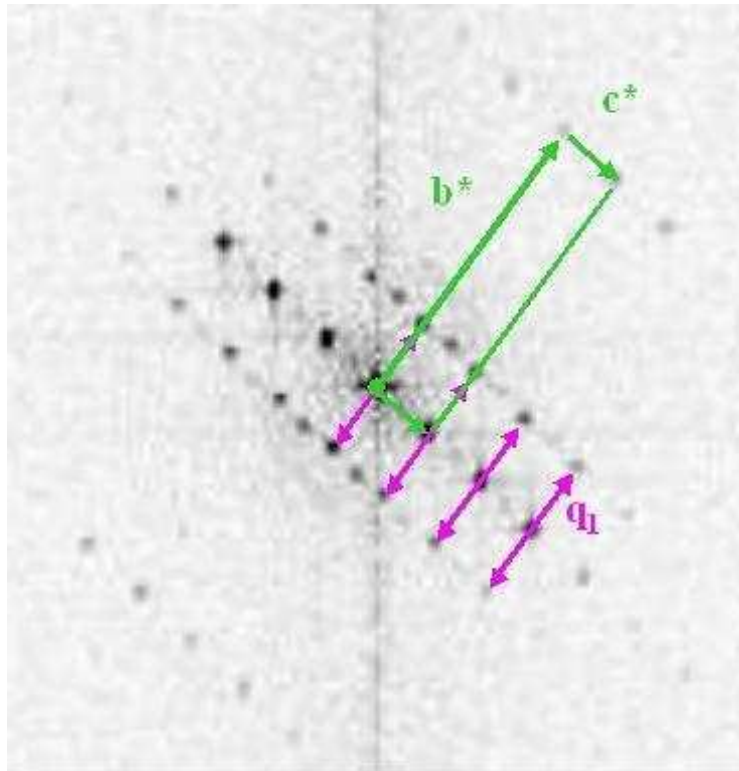


Fig 5.16: Transformée de Fourier 2D de l'image STM de la Fig. 5.15 précédente. Les pics de Bragg du réseau atomique et les pics de sur-structure de l'ODC  $\mathbf{q}_1$  sont visibles et indiqués. L'image révèle  $\mathbf{q}_1 = 0.24 \mathbf{b}^*$ .

Dans le cas du STM, ce rapport d'amplitude dépend directement de la valeur mesurée de la corrugation suivant  $\mathbf{b}$  du réseau atomique par rapport à celle de l'ODC. Or ces deux corrugations dépendent de la combinaison de plusieurs facteurs. Comme les périodicités  $b \sim 3.5 \text{ \AA}$  et  $\lambda_f/2$  sont dans un rapport environ 4, nous savons que celles-ci ne seront pas sondées de la même manière par la pointe STM, à cause du rôle prépondérant de la symétrie des états électroniques de l'extrémité de la pointe participant à l'effet tunnel, par rapport à la symétrie et la périodicité des états que l'on veut sonder (voir chapitre 3.3.1.2 page 45 et suivantes). Lorsque l'extrémité de la pointe STM varie, ce changement de structure électronique peut entraîner une forte variation de la mesure du rapport des corrugations, et ce pour les mêmes conditions de tunneling (les images présentées précédemment représentent le cas extrême puisque la pointe permet de résoudre l'ODC mais pas du tout le réseau atomique). De plus le rôle de la valeur de la résistance de jonction est également à prendre en compte, car on sait que les corrugation associées aux périodicités  $b \sim 3.5 \text{ \AA}$  et  $\lambda_f/2$ , ne décroissent pas avec la même distance caractéristique perpendiculairement à la surface (distance beaucoup plus rapide pour  $b$  que pour  $\lambda_f/2$ ). Enfin, un dernier aspect important à prendre en compte, est le



caractère plus ou moins localisé des états électroniques eux-mêmes entre les atomes, le long des chaînes de l'échantillon. Un état fortement métallique donnera naissance à des états fortement délocalisés entre les atomes, et donc une corrugation atomique faible et peu marquée. Au contraire, un état semiconducteur à basse température, comme celui du bronze bleu, donnera naissance à des états plus localisés sur les sites atomiques, et moins délocalisés entre les atomes, et donc à une corrugation atomique plus marquée et plus importante.

Dans le cas de l'image 5.16, la corrugation du réseau atomique est plus faible que celle de l'ODC. La valeur du vecteur  $q_I$  mesuré par cette méthode donne  $q_I = 0.24 b^* \pm 0.02b^*$ . La précision sur le vecteur d'onde est essentiellement déterminée par la taille de l'image et la période  $b$  du réseau atomique (voir l'annexe 1 pour plus de détails sur la résolution spatiale des transformées de Fourier des images STM). Pour des tailles d'images plus grandes, nous avons trouvé que le vecteur d'onde s'exprimait toujours sous la forme  $0.24 b^* \pm x b^*$ , où  $x$  est l'incertitude correspondante. Par ailleurs, nous avons également vérifié que cette valeur est indépendante de la gamme d'énergie sondée autour de  $E_f$ , ce qui est attendu puisque nous sommes en présence d'un nouveau potentiel périodique cristallin dû à la distorsion de réseau.

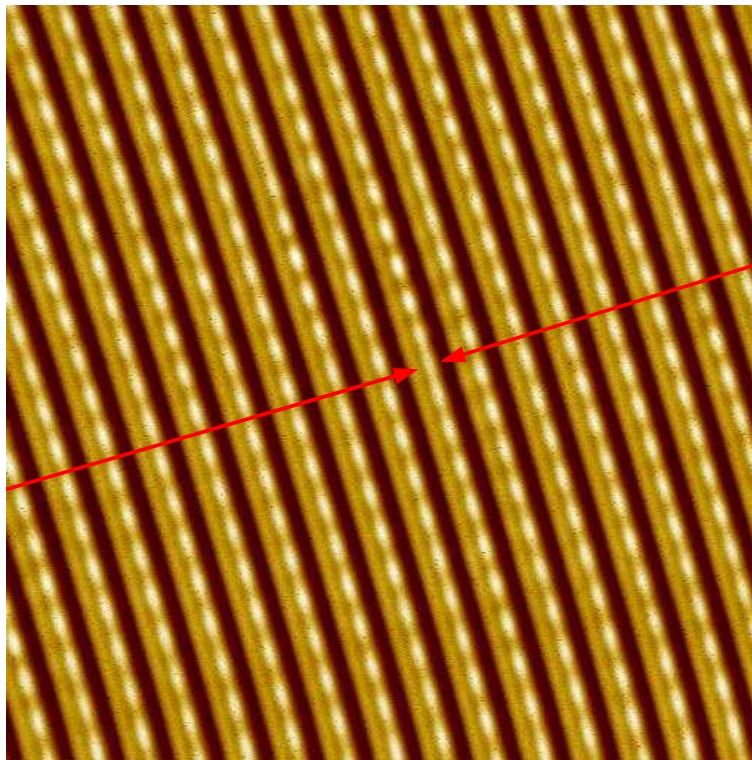
#### 5.4.2.4 Exemple de piégeage fort et d'oscillation de Friedel

Nous présentons ici un exemple de piégeage fort de l'ODC  $q_I$ , mesuré localement par STM. Comme on peut le voir sur la figure 5.17, il y a une période supplémentaire observée sur la chaîne III indiquée en rouge, par rapport aux autres chaînes voisines. Ceci correspond à un déphasage de  $2\pi$  des maxima de l'ODC de part et d'autre du défaut, le long de la chaîne indiquée, brisant complètement la cohérence de l'ODC. Le défaut est indiqué par les flèches rouges, parallèles aux fronts d'onde de l'ODC et situées dans les minima de l'ODC des chaînes ne portant pas le défaut. On peut voir qu'au niveau du défaut, l'ODC est déphasé de  $\pi$  par rapport à la position des fronts d'onde situés sur toutes les autres chaînes de l'image. Ceci est montré également sur les profils tracés le long de la chaîne présentant le défaut (en rouge) et sur une des deux chaînes voisines (en vert). L'endroit du défaut est indiqué par une flèche rouge. En environ 5 périodes de chaque côté du défaut, l'ODC semble retrouver une amplitude et une phase comparable à celle développées sur les chaînes voisines. Les chaînes III premières voisines semblent très peu affectées par la présence du défaut sur la chaîne centrale. Ces observations suggèrent une situation de piégeage fort de l'ODC au niveau du défaut. D'après l'étude théorique de ce cas de figure par Tütto et Zawadowski (Tütto and Zawadowski, 1985), si au niveau de l'impureté, le potentiel dû au défaut est plus important que le gap de l'ODC (environ 200mV pour  $2\Delta_I$ ), l'oscillation de Friedel autour du défaut (Friedel, 1954; 1958) doit exister et coexister avec l'ODC. Ceci doit être le cas pour une situation de piégeage fort typique, vu la petite valeur des gaps ODC. De plus, la phase de l'ODC et de l'oscillation de Friedel doivent, dans cette situation, être piégée au niveau de l'impureté. C'est ici ce qu'on observe, le maximum de l'oscillation de Friedel se trouvant en opposition de phase avec les maxima de l'ODC visibles sur les chaînes voisines. Ces auteurs prévoient précisément dans cette situation, que le couplage entre l'ODC et l'oscillation de Friedel n'est pas trop fort et qu'il doit exister une paire d'états liés dans le gap ODC. Le comportement habituel d'une oscillation de Friedel dans un métal normal, observée expérimentalement par STM (voir par exemple Crommie *et al.*, 1993), est de posséder une queue d'oscillations périodiques à  $\lambda/2$  à longue distance, à cause du continuum d'états disponibles au niveau de Fermi. Dans l'état ODC, Tütto et Zawadowski montrent que la présence du gap de Peierls  $2\Delta_I$  introduit une coupure dans l'oscillation à longue distance des oscillation de

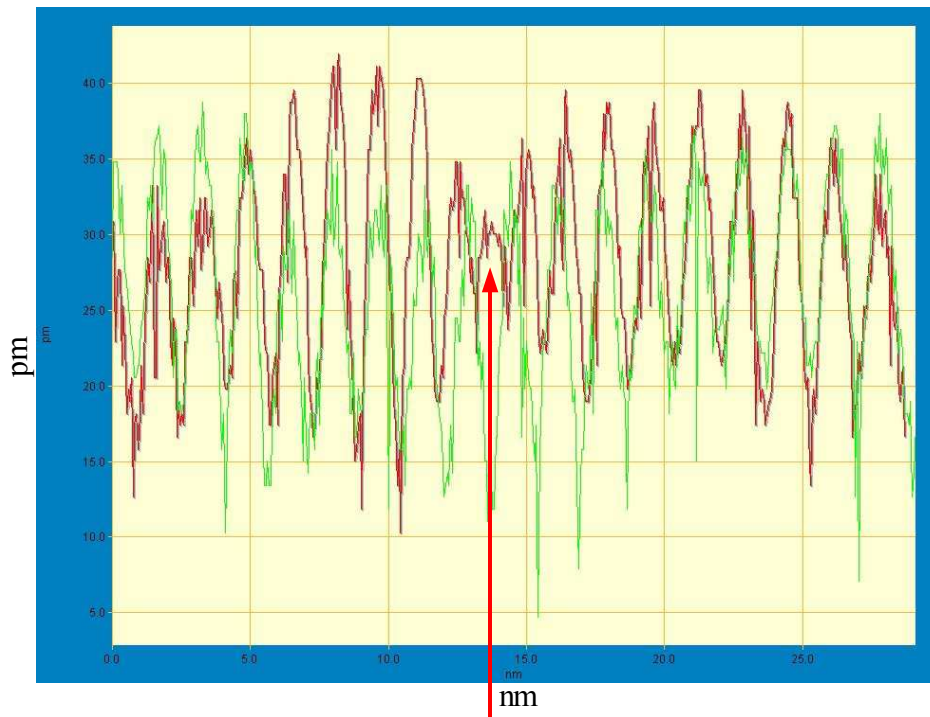
Friedel, au-delà de la longueur de cohérence de l'amplitude du paramètre d'ordre,  $\xi_0 = \frac{\hbar v_f}{\pi \Delta}$ . A

partir des paramètres expérimentaux connus,  $\xi_0 \sim 6$  nm (Grüner, 1994), ce qui correspond environ à quatre périodes de l'ODC  $q_1$ , et correspond donc assez bien avec la distance sur laquelle l'ODC retrouve une phase et une amplitude similaires à celles des chaînes III voisines.

Pour un métal normal, une valeur de  $2\pi$  du déphasage au niveau du défaut correspondrait à l'écrantage d'une charge  $2e$  exactement, sur la zone affectée par le défaut (Friedel, 1954; 1958). Ce centre de piégeage porterait donc une charge  $+2e$ . Dans le cas d'un système à ODC, la situation est plus complexe. On doit prendre en compte le fait que la phase de l'oscillation de Friedel loin de l'impureté doit relaxer élastiquement vers celle de l'ODC à cause des interactions transverses entre chaînes (Ravy and Pouget, 2006). Notre résultat indiquerait donc plutôt un déphasage de  $\pi$  au niveau du défaut, et deux autres déphasages de  $\pi/2$  (plus loin du défaut) de part et d'autre du défaut, dû aux interactions transverses précédemment mentionnées. Le fait qu'au niveau du défaut, le profil indique que le maximum soit plus bas qu'en dehors du défaut, semble indiquer la présence d'un effet topographique se sur-ajoutant à l'oscillation de Friedel<sup>23</sup>. On attendrait en effet le contraire, dû à un potentiel de défaut plus fort que la valeur du gap, puisque l'oscillation de Friedel semble s'être développée. Ceci pourrait être compatible avec la présence d'une lacune de sélénium, par exemple, expliquant à la fois le signe de la charge du défaut ( $+e$ ) et l'effet topographique. En effet, comme nous l'avons vu au chapitre 5.2.1 page 116, les atomes de sélénium des chaînes III et I portent ou bien une charge  $-2e$  ou une charge  $-e$ . L'ODC est ici principalement développée sur la chaîne III, donc la présence d'un défaut sous-jacent de charge  $+e$  est compatible avec une lacune du complexe  $\text{Se}_2^{2-}$  (i.e. un parmi les deux atomes de sélénium), qui se trouve être précisément la base isocèle de la chaîne III située en surface du composé (voir Fig. 5.2 page 118), et qui contribue de manière effective à la ILDOS mesurée par STM.



<sup>23</sup> Il pourrait aussi se faire que l'amplitude du paramètre d'ordre de l'ODC soit localement diminuée par la présence de l'ODC. Ceci témoignerait d'une interaction forte entre l'ODC et l'oscillation de Friedel, ce qui ne semble pas être le cas ici, car l'oscillation de Friedel et l'ODC sont exactement en opposition de phase (Tütto and Zawadowski, 1985).



*Fig 5.17: Exemple de piégeage fort mesuré localement par STM. De part et d'autre de la chaîne portant le défaut, un déphasage de  $2\pi$  est observé sur 8 à 10 périodes de l'ODC. La cohérence de phase de l'ODC est donc brisée. Au niveau du défaut, la valeur de ce déphasage vaut environ  $\pi$  et correspondrait exactement à l'écrantage d'une charge  $+e$  par l'oscillation de Friedel développée sur ce défaut, coexistant avec l'ODC. Le profil rouge est tracé le long de la chaîne portant le défaut. L'endroit du défaut est indiqué en rouge. Le profil vert indique le profil typique des chaînes premières voisines de même type (i.e. de type III), essentiellement non affectées par ce défaut. En quelques périodes de l'ODC de part et d'autre du défaut, le déphase s'annule, et la phase de l'ODC retrouve sa valeur nulle, en phase avec les fronts d'onde des chaînes voisines, à cause des interactions transverses entre chaînes. L'analyse révèle que ce défaut est compatible avec une lacune de sélénium.*

Ces résultats semblent en accord avec la description du piégeage fort, en termes d'oscillation de Friedel autour du défaut, observé par diffraction de rayons X sur des composés dopés avec des impuretés non-isoélectroniques (voir chap. 5.2.5 page 124). Nos résultats suggèrent que les chaînes immédiatement voisines de même type (i.e. III) ne sont essentiellement pas affectées par ce défaut. L'oscillation de Friedel doit en réalité se développer de manière tridimensionnelle en fonction du couplage transverse entre les chaînes. Toutefois, un facteur 10 à 20 existe typiquement entre l'intégrale de transfert le long des chaînes et l'intégrale de transfert suivant  $c$ . L'extension totale de la perturbation autour du défaut suivant  $b$  s'étend sur environ 10 périodes de l'ODC  $q_1$ , soit environ 14nm. Ainsi, en suivant Tütto et Zawadowski, l'anisotropie du couplage tunnel inter-chaînes suggère que dans la direction transverse  $c$ , l'extension de la perturbation devrait être de l'ordre de  $14/20 \sim 0.7\text{nm}$  à  $14/10 \sim 1.4\text{nm}$ .

Ces longueurs sont bien inférieures à  $c \sim 1.6\text{nm}$ , ce que nous observons expérimentalement, puisque les chaînes premières voisines de même type que celle portant le défaut (de type III) semblent ne

pas être affectées. Notons que nous avons rarement observé ce type de défaut à la surface de NbSe<sub>3</sub>, ce qui est attendu pour un composé pur!

#### 5.4.2.5 Discussion des résultats

La valeur de  $q_I$  mesurée par STM est en très bon accord avec la valeur de volume  $0.241 \mathbf{b}^*$  à l'état de l'art mesurée par rayons X (van Smaalen *et al.*, 1992), et avec la valeur de surface  $0.24 \mathbf{b}^*$  mesurée par photoémission (Schäfer *et al.*, 2001; Schäfer *et al.*, 2003). Elle est également en accord avec les valeurs qualitatives obtenues par le groupe de Coleman lors des mesures STM antérieures. Cette modulation est principalement mesurée sur la chaîne identifiée comme étant de type III, avec une petite contribution en phase sur la chaîne II à  $V_{bias} > 0$ .

D'autre part, à l'inverse des mesures STM antérieures, nos mesures établissent clairement une dépendance des images STM à la fois vis-à-vis de la polarité et de l'énergie sondée.

Il semble que la dépendance des images vis-à-vis de la polarité puissent être expliquée de la manière simple suivante:

Du point de vue de la structure cristalline et électronique, Ren et Whangbo (Ren et Whangbo, 1992) ont montré que dans l'approximation de Tersoff et Hamann, les chaînes III devait dominer la LDOS autour du niveau de Fermi car leurs atomes extérieurs Se sont les plus hauts en surface (cf. chap. 5.3.3 page 130). Nos résultats à tension  $V_{bias} \geq 2\Delta_1 \sim |150|-|200|$  mV sont donc cohérents avec les résultats des calculs de Ren et Whangbo, et avec ceux des calculs DFT récents du groupe de Canadell non encore publiés (Machado-Charry *et al.*, 2006b). Nous pensons que pour les énergies sondées inférieures à environ  $2\Delta_1$ , les chaînes III sont en-dessous des chaînes I à cause de l'ouverture du gap de Peierls  $2\Delta_1$  au niveau de Fermi, affectant principalement les chaînes III. Cette échelle d'énergie  $2\Delta_1$  pour retrouver une domination de la chaîne III dans l'image STM, n'est alors pas déraisonnable car la redistribution de DOS aux énergies  $E \geq |\Delta_1|$  s'effectue justement principalement sur une échelle d'énergie d'environ  $\Delta_1$  (voir par exemple Grüner, 1994).

Nous discutons maintenant la dépendance des images STM vis-à-vis de la polarité. Nos résultats montrent que pour des résistances de jonction typiques de  $100 \text{ M}\Omega - 3 \text{ G}\Omega$ , sur la chaîne identifiée comme étant la chaîne II, il existe une contribution remarquable à la ILDOS détectée par STM dans les cas  $V_{bias} \geq 0$  et  $0 \leq V_{bias} \leq -100 \text{ mV}$ . Cette contribution donne naissance un signal corrugué sur cette chaîne dans la direction  $c$ , permettant de la visualiser et de l'identifier par rapport aux deux autres chaînes voisines I et III. Au contraire, pour  $V_{bias} \leq -100 \text{ mV}$ , cette contribution diminue par rapport à celles des chaînes voisines I et III qui augmentent, et ne donne plus naissance à un signal corrugué sur cette chaîne dans la direction  $c$ : elle n'est plus visible. Une hypothèse simple que nous proposons, en accord avec Machado-Charry, Ordejon et Canadell (Machado-Charry, Ordejon and Canadell, 2006), serait que la structure de bandes serait du type décrit par Canadell *et al.* (Canadell *et al.*, 1990), représentée sur la figure 5.18 ci-dessous, mais avec une des deux bandes vides (notée  $b_I$ ) affleurant légèrement au-dessous du niveau de Fermi.

Une structure de bandes de ce type pourrait être responsable de l'effet que nous observons puisque dès que la tension appliquée  $V_{bias}$  sera plus grande que le minimum de la bande  $b_I$  (qui serait en-dessous de  $E_f$  et de l'ordre de quelques dizaine de mV) des électrons pourront « tunneler » de la pointe vers ces états vides, et donner une contribution supplémentaire à la ILDOS mesurée en STM au niveau des chaînes de type II. Cette contribution ne serait pas permise pour des tensions  $V_{bias}$  inférieures au minimum de la bande  $b_I$ .

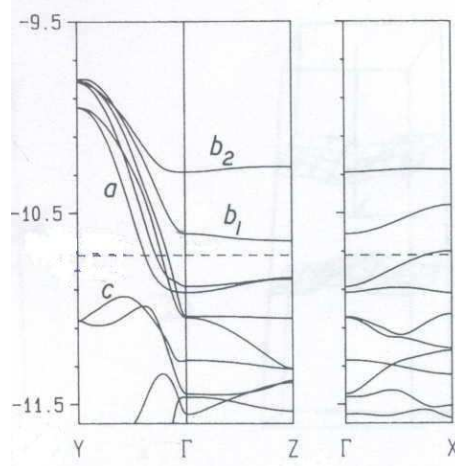


Fig 5.18: Structure de bandes autour de  $E_f$  (indiqué en pointillé) de  $\text{NbSe}_3$  calculée par la méthode de Hückel étendue. Les six bandes notées  $a$ ,  $b_1$ , et  $b_2$  proviennent du bloc des orbitales  $dz^2$  des atomes de niobium, hybridées avec les orbitales  $4p$  des atomes de sélénium. Les quatre bandes notées  $a$  coupent le niveau de Fermi. Les quatre états correspondant d'énergie  $E_f$  ont pour caractère majoritaire respectivement ceux des chaînes I, III, III, I en allant de  $\Gamma$  vers Y. Les bandes  $b_1$  et  $b_2$  ne coupent pas  $E_f$  et sont de caractère orbital majoritaire II.  $\Gamma=(0,0,0)$ ,  $Y=(0,b^*/2,0)$ ,  $Z=(0,0,c^*/2)$ ,  $X=(a^*/2,0,0)$  (d'après Canadell et al., 1990).

D'autre part, le déphasage spatial de  $\pi$  des fronts d'onde correspondant aux états de quasi-particules de type électrons et trous que nous avons observé pour  $q_1$  est cohérent avec ce qui est attendu pour un système unidimensionnel.

Enfin, les résultats et interprétations que nous venons de proposer sont cohérents avec les résultats que nous avons obtenus à des température plus basses ou plus élevées.

#### 5.4.3 Identification de la seconde transition de l'ODC $q_2$

Les résultats que nous présentons maintenant ont été obtenus à 5K, en refroidissant le système depuis la température ambiante ou depuis 77K. Ces résultats ont été reproduits sur de nombreux échantillons différents, avec des pointes W ou Pt/Ir, et conduisent à des résultats similaires. Ces résultats sont concordants avec les résultats obtenus à 77K, en particulier en ce qui concerne l'identification des chaînes I, II, III et la dépendance vis-à-vis de la polarité et de l'énergie des images. Par rapport à la mesure STM, on s'attend à ce que la transition  $q_2$  affecte principalement la chaîne I, et dans une moindre mesure la chaîne II (voir les résultats de STM antérieurs et discussion attenante au chap. 5.3.3 page 130). C'est ce que nous avons observé et que nous allons montrer maintenant. Toutefois, par rapport aux résultats obtenus à 77K où les images sont relativement directes à interpréter, à 5K les images STM sont complexes et l'analyse de Fourier montre la présence d'un grand nombre de fréquences spatiales. L'analyse de Fourier et le recours au filtrage de Fourier s'est avéré nécessaire pour comprendre la distribution de ces fréquences spatiales dans l'image. Ceci permet de montrer que le super-réseau de l'ODC  $q_1$  possède le même type de caractéristiques à 5K qu'à 77K, et que le super-réseau de l'ODC  $q_2$  affecte principalement la chaîne I, mais aussi les chaînes II et III dans une moindre mesure. C'est une surprise en ce qui concerne la



modulation  $q_2$  présente sur la chaîne III. Ce phénomène a pour effet d'être principalement responsable d'un « battement » entre les périodes des deux ODC se produisant sur la chaîne III. Cette analyse est importante car elle permet de comprendre pourquoi dans les deux polarités, le super-réseau associé à l'ODC  $q_1$  n'est plus visible directement dans les images STM à 5K, comme il l'était si clairement à 77K (voir par exemple les figures 5.13 et 5.15), et pourquoi l'image possède cet aspect complexe. Ces résultats sont ensuite discutés. Nous laissons pour le chapitre suivant l'analyse des contributions spectrales autres que celles du réseau atomique, de  $q_1$  et de  $q_2$ , dont nous pensons qu'elles traduisent une forme d'interaction entre les deux ODC et contribuent également à l'aspect complexe des images STM.

#### 5.4.3.1 Mesure des vecteurs de modulation $q_1$ et $q_2$

La figure 5.19 ci-dessous montre une image STM à courant constant avec résolution atomique de  $30 \times 30 \text{nm}^2$  dans les conditions  $V_{\text{bias}} = +200 \text{mV}$ ,  $I_t = 150 \text{pA}$ .

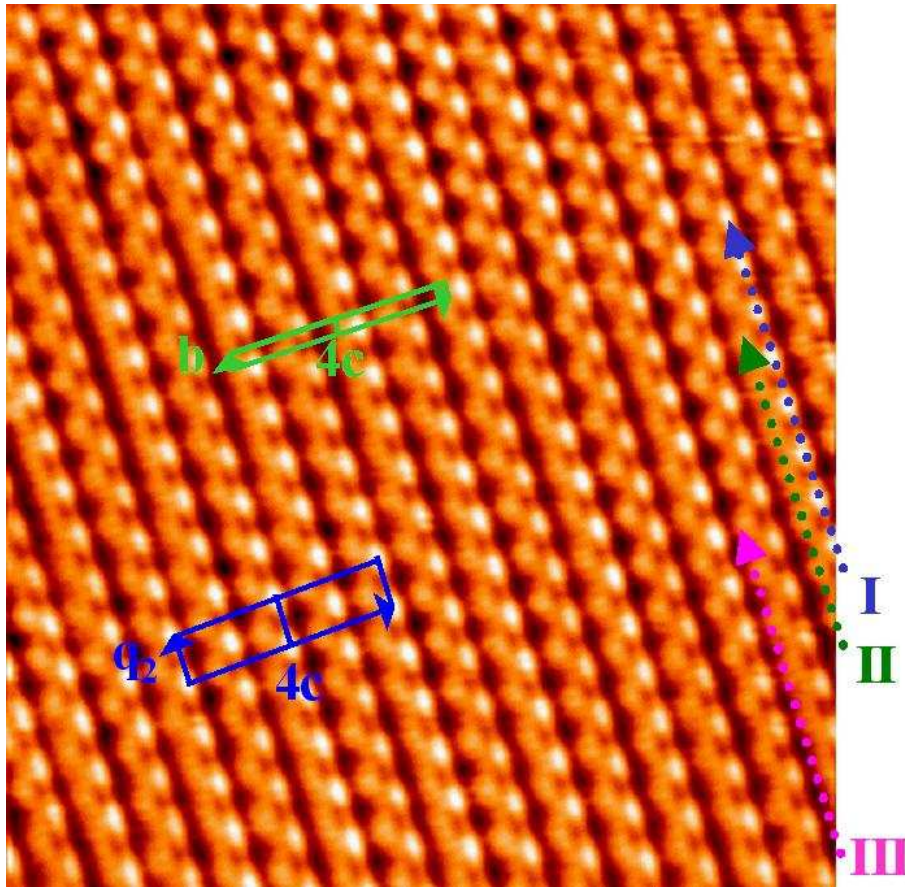


Fig 5.19: Image STM brute à courant constant avec résolution atomique de  $30 \times 30 \text{nm}^2$  du plan  $(b,c)$  de  $\text{NbSe}_3$  à 5K ( $V_{\text{bias}} = +200 \text{mV}$ ,  $I_t = 150 \text{pA}$ ). Les périodes  $b$  et  $c$  du réseau atomique,  $q_2$  de la seconde ODC, ainsi que les trois types de chaînes observées sont indiquées. Notons l'apparition très nette de l'ODC  $q_2$  principalement sur les chaînes I, et avec une amplitude deux à trois fois plus faible sur les chaînes II. Les corrugations perpendiculaire et le long de l'ODC  $q_2$  valent respectivement  $\Delta Z_{\perp} \sim 0.3 \text{\AA}$  et  $\Delta Z_{\text{ODC}_q2} \sim 0.20 \text{\AA}$ . (pointe W)

L'ODC  $q_2$  est très visible dans l'image, et la maille correspondant à son super-réseau est indiquée en bleu. La maille du réseau atomique est indiquée en vert. Comme pour les résultats présentés à 77K, trois chaînes différentes sont visibles pour  $V_{bias} \geq 0$ . Celle sur laquelle l'ODC  $q_2$  est majoritairement développée est identifiée comme étant la chaîne I.

L'analyse des distances mutuelles entre les différentes chaînes observée permet ensuite d'identifier la chaîne II de la chaîne III. Notons que les chaînes III sont plus difficiles à visualiser dans cette gamme d'énergie pour  $V_{bias} > 0$  à 5K qu'à 77K. Ceci est dû à l'apparition d'un battement entre plusieurs périodicités sur les chaînes III, sur lequel nous reviendrons plus loin. Nos mesures montrent clairement que la chaîne II porte également une modulation de l'ODC  $q_2$ , mais d'une amplitude deux à trois fois plus faible que celle développée sur la chaîne I (Brun, Wang, and Monceau, 2005). Ceci est en accord avec les observations qualitatives de Dai *et al.* (Dai *et al.*, 1991), et avec les résultats des calculs plus quantitatifs de Ren et Whangbo (Ren and Whangbo, 1992) (voir chap. 5.3.3 page 130 et suivantes).

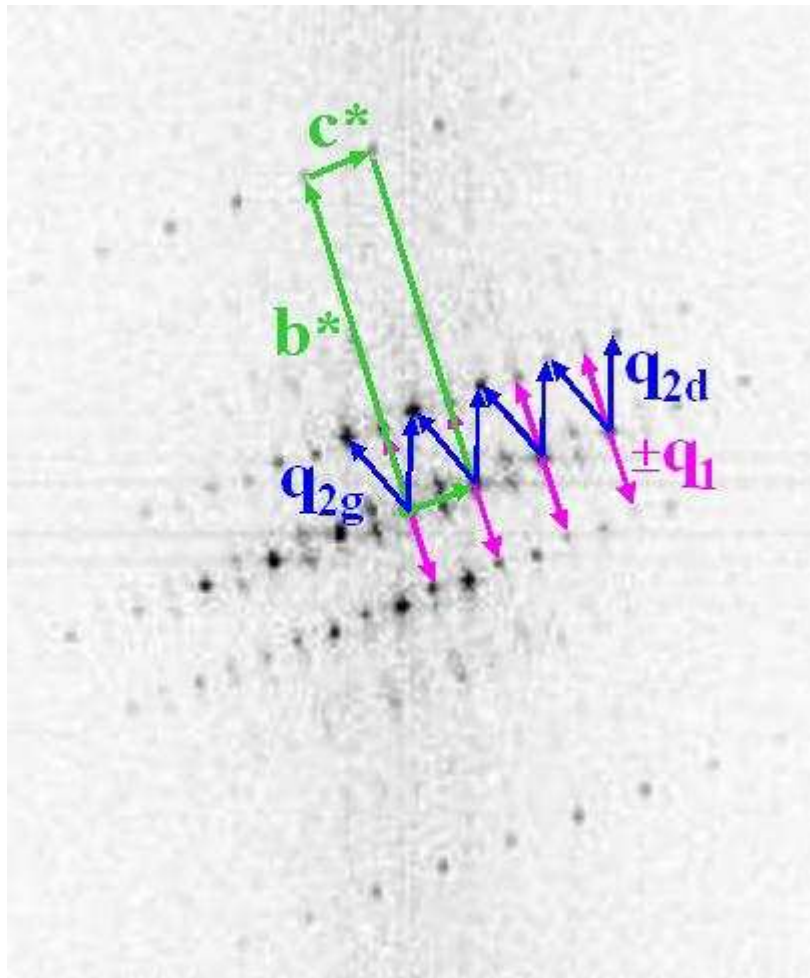


Fig 5.20: Transformée de Fourier 2D de l'image STM de la Fig. 5.19 . Les pics de Bragg du réseau atomique et les pics de sur-structure des ODC  $q_1$  et  $q_2$  sont visibles et indiqués. L'image révèle  $q_{2g} = 0.26 b^* - 0.5 c^*$ ,  $q_{2d} = 0.26 b^* + 0.5 c^*$ , et  $q_1 = 0.24 b^*$ .

Ce résultat est également en bon accord avec les résultats de diffraction de rayons X caractérisant la distorsion de réseau à basse température (van Smaalen *et al.*, 1992). Les modulations de l'ODC  $q_2$  sont en opposition de phase sur les chaînes I et II immédiatement voisines, comme on le voit très clairement sur la figure 5.19. Les corrugations perpendiculaire et le long de l'ODC  $q_2$  valent respectivement  $\Delta Z_{\perp} \sim 0.3 \text{ \AA}$  et  $\Delta Z_{\text{ODC}, q_2} \sim 0.20 \text{ \AA}$ . La transformée de Fourier (TF) de cette image est montrée sur la figure 5.20 ci-dessus.

Les pics de Bragg  $b^*$  et  $c^*$  associés au réseau atomique sont indiqués. Autour de chacun de ces pics de Bragg, des pics de sur-structure de vecteur  $q_1$  et  $q_2$  sont visibles et indiqués, formant deux super-réseaux de pics satellites. Les valeurs des vecteurs d'onde mesurés par cette méthode sont  $q_1 = 0.24 b^* \pm 0.01 b^*$ ,  $q_{2d} = 0.26 b^* \pm 0.01 b^* + 0.5 c^*$ , et  $q_{2g} = 0.26 b^* \pm 0.01 b^* - 0.5 c^*$  (voir annexe 1 pour les incertitudes de mesure de ces rapports). On peut voir que sur cette taille d'image typique, la précision de mesure des vecteurs d'onde est suffisante pour mettre en évidence la petite différence de commensurabilité entre chacune des composantes de  $q_1$  et  $q_2$  suivant  $b^*$ . Les remarques mentionnées lors de la mesure de  $q_1$  à 77K s'appliquent également ici (voir paragraphe 5.4.2.3 page 142). Pour des tailles d'images plus grandes, nous avons trouvé que les composantes suivant  $b^*$  des vecteurs d'onde s'exprimaient toujours sous la forme  $0.24 b^* \pm x b^*$ , et  $0.26 b^* \pm x b^*$  où  $x$  est l'incertitude correspondante. Par ailleurs, nous avons également vérifié que ces valeurs étaient indépendantes de la gamme d'énergie sondée autour de  $E_i$ , ce qui est attendu puisque nous sommes en présence de deux nouveaux potentiels périodiques cristallins dûs à deux distorsions de réseau. L'intensité des pics satellites de  $q_2$  est plus importante que celle des ordres correspondant de  $q_1$ , typiquement d'un facteur deux à trois pour ces conditions de mesure. Nous avons également observé la présence d'harmoniques de  $q_1$  et de  $q_2$  d'ordre 2 et 3, d'intensité nettement plus faible que celle des premiers ordres, montrant que ces deux modulations ne sont pas purement sinusoïdales (des harmoniques d'ordre 2 sont visibles sur l'image 5.20)<sup>24</sup>. Notons par ailleurs la présence de pics satellites supplémentaires proches de  $(N \pm 0.5) c^*$ , où  $N$  est un entier relatif, situés de part et d'autre de l'axe  $b^* = 0$ . Ces pics sont des combinaisons de  $q_1$  et de  $q_2$  sur lesquels nous reviendrons plus loin dans le texte.

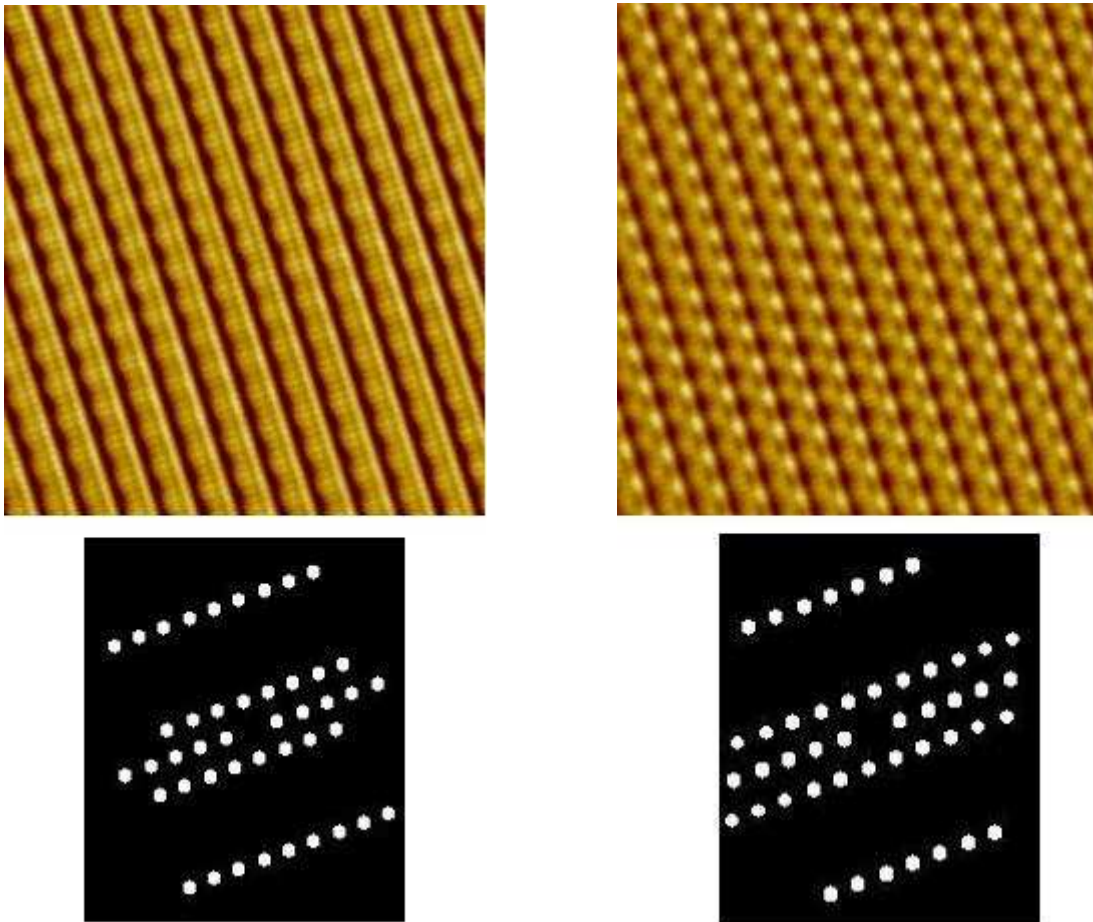
Afin d'analyser plus en détail les contributions des différentes composantes spectrales aux images STM, nous avons effectué un filtrage des transformées de Fourier des images pour ne garder que les composantes à étudier. Une transformée de Fourier inverse (TFI) du plan de Fourier ainsi filtré permet alors de voir la contribution des composantes spectrales sélectionnées à l'image STM d'origine, en utilisant la linéarité de la TF et TFI (voir par exemple Russ, 1999). Le résultat est montré sur la figure 5.21 ci-dessous pour l'image 5.19 précédente, à partir de la TF 5.20. Le filtre effectué est indiqué en-dessous de chaque image. L'image obtenue par TFI, à partir de l'image brute 5.19 ainsi filtrée, se trouve au-dessus du filtre correspondant. A gauche, le filtrage conserve le réseau atomique (pics de type  $nb^* + mc^*$ , où  $n$  et  $m$  entiers relatifs) et le super-réseau associé à  $q_1$ . La TFI montre de façon plus visibles les trois chaînes I, II et III. On voit que l'ODC  $q_1$  affecte principalement les chaînes III, avec une amplitude de modulation d'environ  $0.1 \text{ \AA}$  en accord avec les résultats obtenus à 77K dans les mêmes conditions de mesure. De plus, cela montre que les chaînes II sont également modulées par  $q_1$  avec une amplitude environ 3 à 4 fois plus faible que celle des chaînes III, ce qui est également cohérent avec les résultats obtenus à 77K. D'autre part, ceci permet de voir que l'ODC  $q_1$  ne module quasiment pas la chaîne I (modulation de l'ordre du pm).

A droite le filtrage conserve à nouveau le réseau atomique et cette fois le super-réseau associé à  $q_2$ . Cela montre de façon plus claire ce que nous avons annoncé plus haut: l'ODC  $q_2$  module principalement la chaîne I avec une amplitude d'environ  $0.20 \text{ \AA}$ , et avec une amplitude environ trois

<sup>24</sup> Typiquement l'amplitude des seconds ordres est dans un rapport 5 à 10 par rapport à celle des premiers ordres et le même type de rapport est observé entre les seconds et les troisièmes ordres.



plus faible la chaîne II voisine, ces deux modulations étant en opposition de phase. Ceci montre par ailleurs que chaîne III subit une modulation de la part de  $q_2$  qui n'est pas négligeable puisqu'elle est typiquement d'amplitude légèrement inférieure à celle de  $q_1$  sur cette même chaîne. Ceci a pour conséquence importante de produire systématiquement cet effet de battement dont nous avons parlé plus haut, des composantes  $0.26b^*$  de  $q_2$  et  $0.24b^*$  de  $q_1$  sur la chaîne III. Ce phénomène est responsable de cet aspect inattendu des chaînes III qui présentent une pseudo-périodicité à longue distance correspondant à la différence de commensurabilité entre les deux ODC. Les distances entre chaînes premières voisines, à l'intérieur de la maille élémentaire, étant d'environ 4, 5 et 6 Å, il nous semble que cet effet résulte bien des propriétés électroniques de la surface et non d'un artefact de mesure, dû par exemple à un "élargissement" de mesure de la pointe qui localement au-dessus d'une chaîne donnée sonderait aussi les voisines. Deux arguments convaincant vis-à-vis d'une telle objection, semble-t-il, est d'abord le fait sur les chaînes I et II premières voisines, la modulation  $q_1$  est clairement en opposition de phase dans l'image brute. Ensuite, le cas de l'analyse de  $q_1$  par filtrage de Fourier (à gauche sur la figure 5.21), montre que la chaîne I n'est quasiment pas modulée, tandis que la chaîne III voisine l'est fortement.



*Fig 5.21: Images STM obtenues à partir de Transformées de Fourier inverses de l'image brute de la Figure 5.19, filtrée dans le plan de Fourier en appliquant les filtres indiqués sous chaque image. Ces filtres sélectionnent le réseau atomique et l'ODC  $q_1$  (à gauche) ou l'ODC  $q_2$  (à droite), et mettent en évidence les composantes spectrales spatiales de l'image d'origine.*

#### 5.4.3.2 Dépendance des images STM vis-à-vis de la polarité

Nous montrons maintenant la dépendance des images STM vis-à-vis de la polarité, à 5K. Sur l'image de gauche de la figure 5.22 (environ  $7 \times 7 \text{ nm}^2$ ), le bas de l'image est balayé avec  $V_{\text{bias}} = +200 \text{ mV}$  et la moitié haute avec  $V_{\text{bias}} = -200 \text{ mV}$ . Comme nous l'avons montré à 77K, tandis que la chaîne II est visible dans le premier cas, elle ne l'est pas dans le second<sup>25</sup>. L'image de droite montre la même zone de l'échantillon que celle balayée sur l'image de la figure 5.19, mais avec  $V_{\text{bias}} = -200 \text{ mV}$ . Cette image est typique des résultats obtenus à 5K dans ces conditions de mesure. Les modulations ODC développées sur les chaînes I et III dominent l'image, la chaîne II n'étant plus visible. Là encore, comme pour de l'image figure 5.19, l'aspect de l'image est complexe et seule la modulation de l'ODC  $q_2$  sur les chaînes I est facilement identifiable et indiquée.

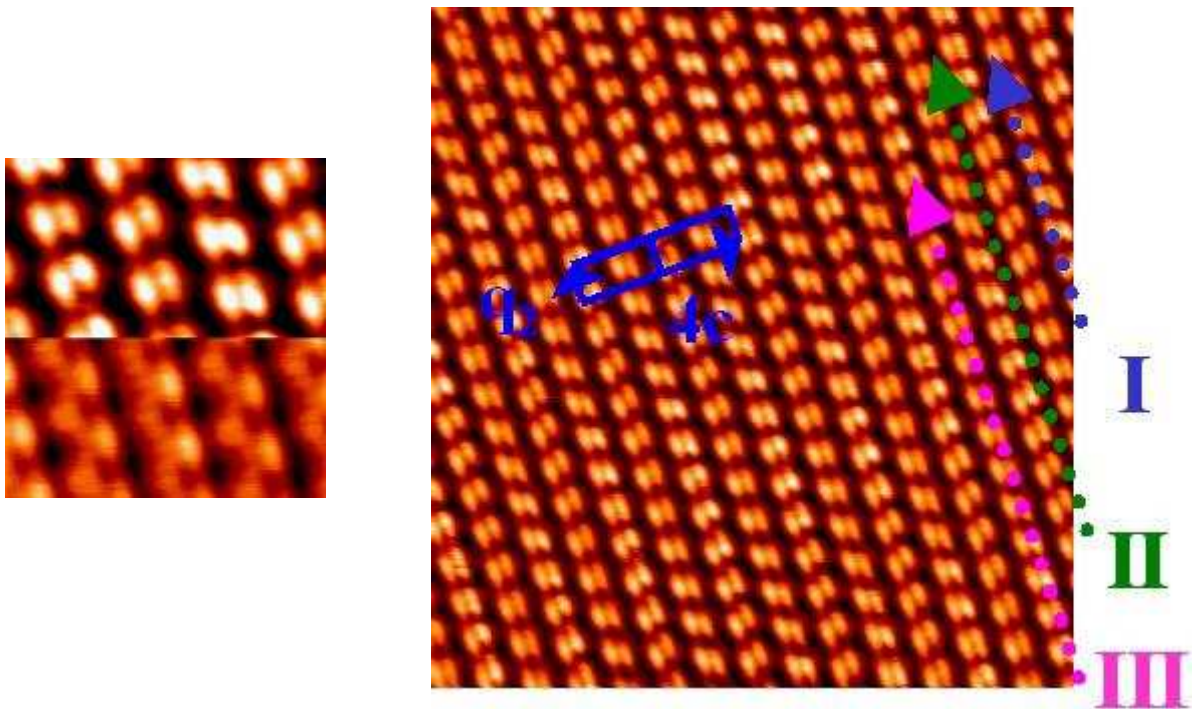


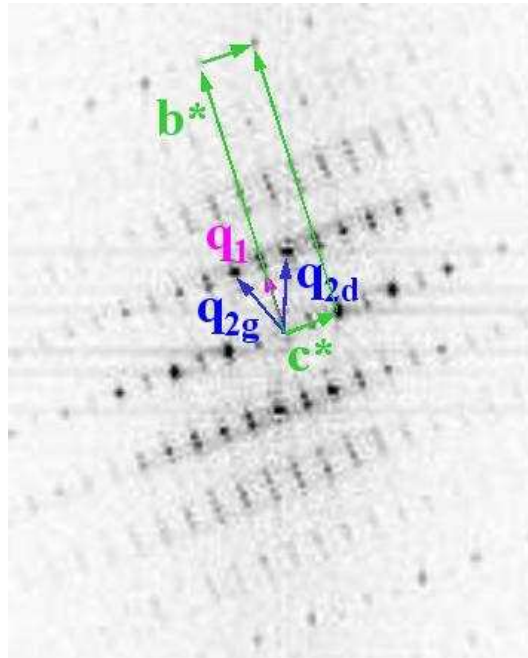
Fig 5.22: Images STM brutes à courant constant ( $I_t = 150 \text{ pA}$ ) du plan  $(b,c)$  de  $\text{NbSe}_3$  à 5K. L'image de gauche (environ  $7 \times 7 \text{ nm}^2$ ) illustre la dépendance par rapport à la polarité de l'image STM. Pour  $V_{\text{bias}} = +200 \text{ mV}$  (moitié basse de l'image), trois chaînes sont visibles et identifiées aux chaînes I, II et III. Pour  $V_{\text{bias}} = -200 \text{ mV}$  (moitié haute), seules les chaînes I et III sont visibles. L'image de droite est balayée dans la même zone  $30 \times 30 \text{ nm}^2$  que l'image de la Fig. 5.19 mais avec  $V_{\text{bias}} = -200 \text{ mV}$  ( $\Delta Z_r \sim 0.4 \text{ \AA}$ ). La maille du super-réseau associée à  $q_2$  est indiquée sur les chaînes I.

La transformée de Fourier de l'image de droite 5.22 est montrée sur la figure 5.23. Les pics de Bragg associés au réseau atomique ainsi que les vecteurs définissant les super-réseaux  $q_1$  et  $q_2$  sont indiqués. On peut noter l'existence d'harmoniques du second et du troisième ordre de  $q_1$  et  $q_2$ . D'autres composantes spectrales sont manifestement présentes, nous y reviendrons plus loin. Comme précédemment, le recours au filtrage de Fourier permet d'analyser le contenu de l'image,

<sup>25</sup> Un décalage d'environ  $1 \text{ \AA}$  entre les chaînes I et III entre  $V_{\text{bias}} > 0$  et  $V_{\text{bias}} < 0$  est toujours observé à 5K également, voir note page 140.

i.e. d'isoler les composantes spectrales et d'analyser leurs contributions aux images STM.

A gauche sur la figure 5.24, le réseau atomique et l'ODC  $q_1$  sont sélectionnés. La chaîne principalement modulée est la chaîne III avec une amplitude typique de l'ordre de  $0.1 \text{ \AA}$ . La chaîne I n'est presque pas modulée (amplitude de l'ordre du pm). Ces résultats sont en bon accord avec les résultats obtenus à 77K. A droite sur la figure 5.24, le réseau atomique et l'ODC  $q_2$  sont sélectionnés. L'ODC  $q_2$  affecte principalement la chaîne I avec une amplitude typique de  $0.2 - 0.3 \text{ \AA}$ , mais également la chaîne III avec une amplitude importante typiquement d'environ  $0.1 \text{ \AA}$ . Ceci est comparable à l'amplitude de  $q_1$  sur cette même chaîne. Cela montre donc que cette chaîne est le siège d'un battement entre les deux périodicités  $0.26b^*$  de  $q_2$  et  $0.24b^*$  de  $q_1$ , expliquant cet aspect surprenant des chaînes III dans les images typiques de la figure 5.22, où le super-réseau  $q_1$  n'est pas du tout discernable.



*Fig 5.23: Transformée de Fourier de l'image de droite de la figure 5.22. Les pics de Bragg associés au réseau atomique ainsi que les vecteurs définissant les super-réseaux  $q_1$  et  $q_2$  sont indiqués. Notons l'existence d'harmoniques du second et du troisième ordre de  $q_1$  et  $q_2$ . D'autres composantes spectrales sont manifestement présentes.*

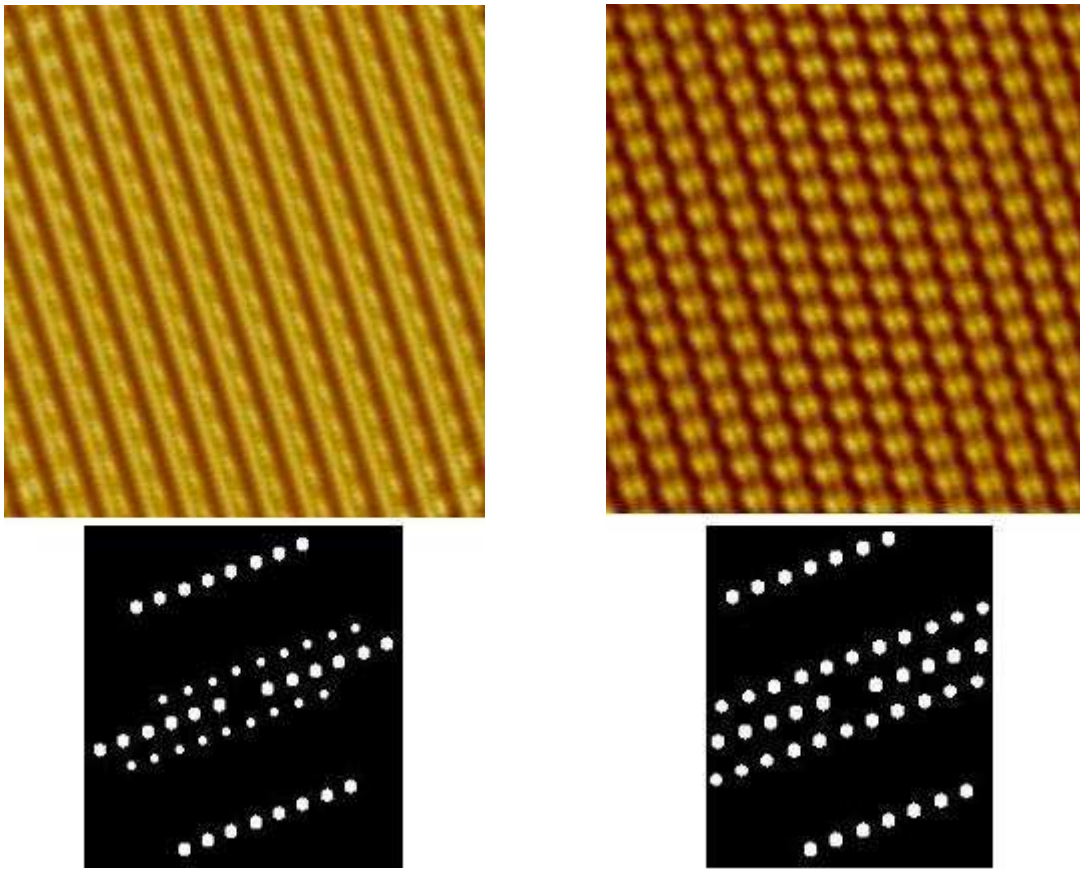


Fig 5.24: Images STM obtenues à partir de Transformées de Fourier inverses de l'image brute de la Figure 5.22, filtrée dans le plan de Fourier en appliquant les filtres indiqués sous chaque image. Ces filtres sélectionnent le réseau atomique et l'ODC  $q_1$  (à gauche) ou l'ODC  $q_2$  (à droite), et mettent en évidence les composantes spectrales spatiales de l'image d'origine.

#### 5.4.3.3 Résolution atomique

Des images obtenues avec une vraie résolution atomique, pour une gamme d'énergie située dans le pseudo-gap des ODC  $q_1$  et  $q_2$ , montrent que notre interprétation concernant les différentes chaînes observées par STM est bien correcte. La figure 5.25 ci-dessous montre deux images d'environ  $10 \times 10 \text{ nm}^2$ , à gauche avec  $V_{bias} = -20 \text{ mV}$  à droite avec  $V_{bias} = -50 \text{ mV}$ . On peut voir que deux atomes constituant les chaînes II sont résolus, attribuables aux deux atomes de sélénium de surface constituant ces chaînes (voir Figures 5.26 à droite ci-dessous et 5.8 page 131). Un seul atome est résolu au niveau des chaînes III, attribuable à l'atome de Se de la chaîne III le plus haut en surface de  $\text{NbSe}_3$ . Sur les chaînes I, la forte modulation ODC  $q_1$  masque le réseau atomique sous-jacent. Les distances mutuelles mesurées entre les chaînes I, II et III ainsi déterminées, sont en très bon accord avec les distances correspondantes, définies par les positions cristallines de volume attendues pour les atomes de sélénium de surface. En effet, comme on le voit très clairement sur ces images, la chaîne III est beaucoup plus proche de la chaîne II que de la chaîne I, ce qui est attendu pour les Se de surface de ces chaînes (voir Figures 5.26 à droite ci-dessous et 5.8 page 131).



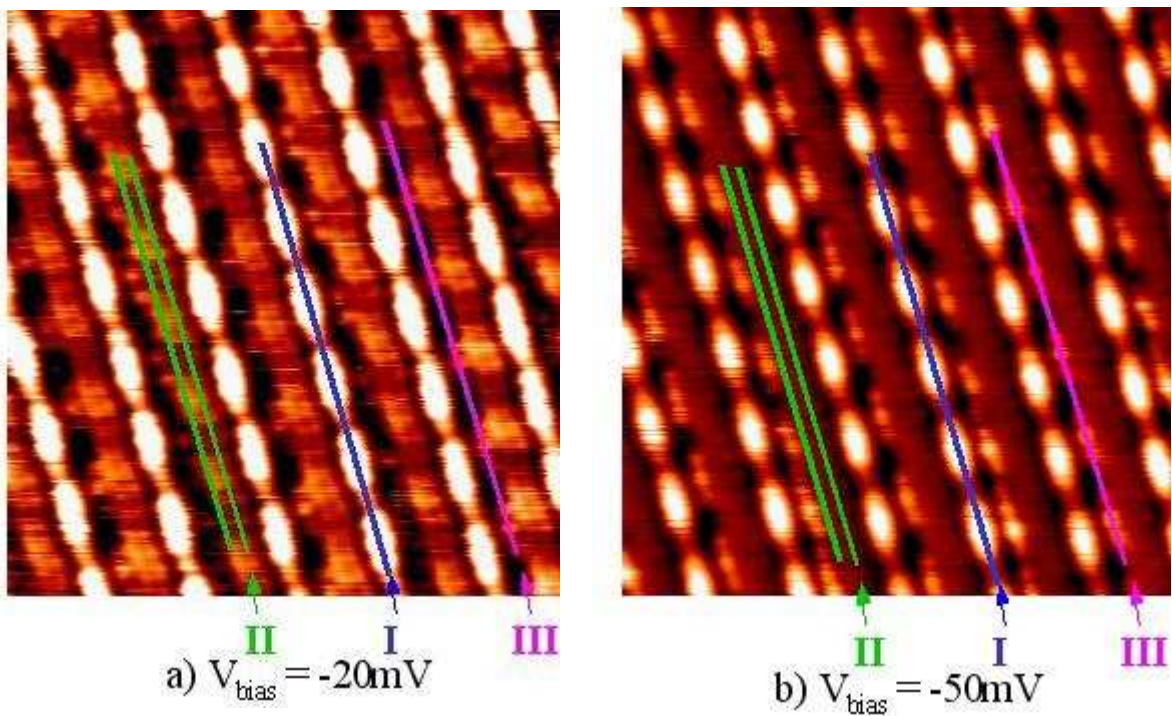


Fig 5.25: Images STM brutes à courant constant ( $I_t = 150\text{pA}$ ) de  $10\times 10\text{nm}^2$  du plan (b,c) de  $\text{NbSe}_3$  à 5K. La gamme d'énergie sondée se trouve à l'intérieur des pseudo-gaps des ODC  $q_1$  et  $q_2$ . La haute résolution atomique obtenue sur les chaînes I, II et III permet de conforter l'interprétation proposée pour les différentes chaînes mesurées dans les images STM, et d'attribuer les atomes résolus aux atomes de sélénium de surface de ces différentes chaînes.

Enfin, dans le cristal, les atomes de sélénium des chaînes III sont décalés de  $b/2$  suivant  $\mathbf{b}$  par rapport aux atomes Se des chaînes II et I qui sont en eux phase le long de la direction  $\mathbf{c}$ . C'est précisément ce que nous observons sur les deux images ci-dessus, ce que la TFI des pics du réseau atomique de l'image de gauche de la figure 5.25, permet de rendre plus apparent, comme on le voit sur la figure 5.26, en éliminant les autres fréquences spatiales dues aux ODC.

Par ailleurs, mentionnons que la dépendance en énergie des images STM est également observée, en accord avec les résultats obtenus à 77K: à énergie suffisamment élevée, les chaînes III dominent l'image STM et sont les plus hautes, tandis qu'à plus basse énergie, ce sont les chaînes I qui se trouvent plus hautes que les chaînes II et III. Les images présentées dans cette partie attestent de cela, ainsi que celles qui seront présentées par la suite.

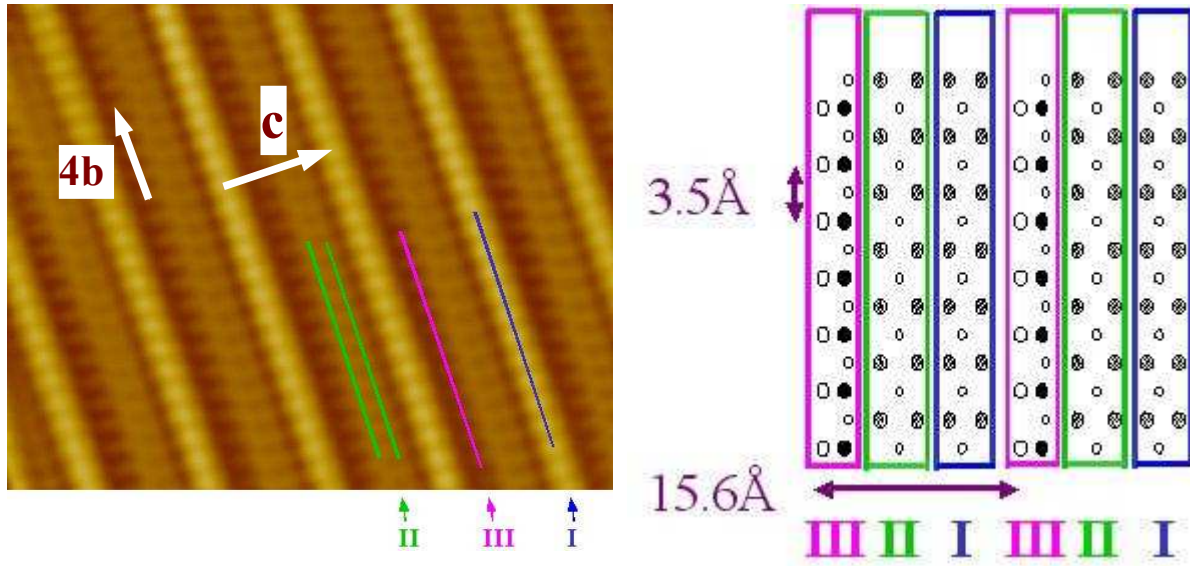


Fig 5.26: Image STM obtenue à partir de la transformée de Fourier inverse du réseau atomique de l'image de gauche de la figure 5.25. Le résultat montre clairement ce que l'on devine dans l'image originale: les chaînes III sont décalées de  $b/2$  suivant  $b$  par rapport aux chaînes I et II, qui sont elles en phase suivant  $c$ . Le schéma de droite donne la position des atomes Se de surface (gros ronds) et Nb sous-jacents (petits ronds) projetés dans le plan ( $b$ - $c$ ). Ceci montre clairement que les deux types d'atomes Se de surface de la chaîne II sont résolus, tandis que pour la chaîne III, seul l'atome Se le plus haut à la surface est résolu (les ronds noirs sur le schéma). Les deux atomes Se de surface de la chaîne I ne sont pas résolus individuellement, mais contribuent à un doublet dans l'image STM.

#### 5.4.3.4 Discussion des résultats obtenus

Les valeurs de  $q_1$  et  $q_2$  mesurées par STM à 5K sont en très bon accord avec les valeurs de volume à l'état de l'art, projetées sur la surface,  $0.241b^*$  et  $0.260b^* + 0.5c^*$  et mesurée à basse température par rayons X (van Smaalen *et al.*, 1992). C'est en bon accord également avec les valeurs de surface  $0.24b^*$  et  $0.26b^* + 0.5c^*$  mesurée à basse température par photoémission (Schäfer *et al.*, 2003). Ces valeurs sont également en accord avec les valeurs qualitatives obtenues lors des mesures STM antérieures (Dai *et al.*, 1991). La valeur de  $q_1$  mesurée à 5K est, par ailleurs, cohérente avec celle mesurée à 77K.

La mise en évidence de la dépendance des images STM vis-à-vis de la polarité et de l'énergie est observée à 5K de manière tout à fait concordante avec les résultats obtenus à 77K, et autres températures étudiées dans la gamme 20K - 140K.

L'analyse de nos images STM à 5K montre que la modulation  $q_1$  affecte principalement la chaîne identifiée comme étant de type III avec une amplitude typique d'environ  $0.1\text{\AA}$ , et avec une petite contribution en phase sur la chaîne II à  $V_{bias} > 0$ . Ces résultats sont tout à fait analogues à ceux obtenus à 77K, dans l'état où seule l'ODC  $q_1$  est développée, et en accord avec ce que l'attend d'après les études de rayons X (van Smaalen *et al.*, 1992) et de RMN (Devreux, 1982; Ross, Wang

and Slichter, 1986).

La modulation  $q_2$  affecte principalement la chaîne identifiée comme étant de type I, avec une amplitude typique d'environ  $0.2\text{\AA}$ . L'ODC  $q_2$  affecte également la chaîne II avec une amplitude deux à trois fois plus faible. De façon plus surprenante, elle affecte également la chaîne III avec une amplitude comparable à celle de l'ODC  $q_1$  sur cette même chaîne. Sur les images STM, ceci est responsable d'un phénomène de battement des périodes légèrement différentes des deux ODC le long des chaînes III, dans la gamme d'énergie typique sondée de quelques centaines de mV, et pour les deux polarités. Ce résultat, concernant la distribution de  $q_2$  dans les trois chaînes est qualitativement différents des résultats des études de rayons X (van Smaalen *et al.*, 1992) et de RMN (Devreux, 1982; Ross, Wang and Slichter, 1986). Nous pensons que cela vient de ce que le STM sonde la ILDOS des atomes de Se de surface (voir paragraphe suivant), et non des Nb sous-jacents que l'ODC affectent plus fortement mais différemment. Il est possible alors que cette distribution surprenante de  $q_2$  dans les trois chaînes, soit due d'une part à la forte hybridation des états électroniques des atomes Se des chaînes I avec ceux des chaînes voisines, et d'autre part au fait que ces états sont transversalement plus délocalisés que ceux provenant des chaînes III, (voir chap. 5.2.4 page 122), donnant lieu à des propriétés électroniques des atomes Se qualitativement différentes de celles des Nb sous-jacents des mêmes chaînes. Le fait que dans les images la modulation  $q_2$  soit en phase sur les trois chaînes, dans l'ordre I-III-II semble soutenir cette hypothèse.

Enfin, le problème de l'identification correcte des différentes chaînes de  $\text{NbSe}_3$ , par rapport à la structure cristalline sous-jacente, est un point délicat. Nous pensons que la cohérence et la reproductibilité de nos mesures aux différentes températures étudiées, dans les différentes gammes d'énergie sondées, ajoutées à l'obtention d'une résolution atomique de haute qualité à 5K permettant de résoudre certains atomes individuellement, montre que pour des résistances de jonction typiques de  $100\text{M}\Omega$  à quelques  $\text{G}\Omega$ , le STM sonde essentiellement la ILDOS associée aux atomes Se de surface. Ce résultat serait en accord avec l'hypothèse de Ren et Whangbo (Ren and Whangbo, 1992). Cette conclusion permet de plus, de mieux comprendre l'origine possible des résultats qualitativement différents obtenus par la technique de STM, concernant les chaînes affectées par l'ODC  $q_2$ .

#### 5.4.4 Interaction entre $q_1$ et $q_2$

Nous rapportons maintenant l'observation de nouveaux pics satellites, autres que les pics  $q_1$  et  $q_2$ , qui sont des combinaisons linéaires de ceux-ci. Sur la figure 5.27 ci-dessous, nous montrons à nouveau une transformée de Fourier typique d'une image STM à 5K, représentant les états occupés de l'échantillon dans une gamme d'énergie de quelques centaines de mV. Notons la présence d'harmoniques d'ordre 3 en  $q_1$  et  $q_2$ , et de nombreux autres pics. Dans le cadre de droite est montré un agrandissement de la partie centrale de la TF de gauche. Les vecteurs  $q_1$  et  $q_2$  sont indiqués.

Parmi ces nouveaux pics satellites, les pics satellites les plus intenses sont d'amplitude légèrement inférieure à celle de  $q_1$ , et s'expriment sous la forme  $(mc^* + q_{2g} + q_{2d} - q_1)$ , où  $m$  est un entier relatif. On observe qu'ils forment un « doublet » parallèle à  $b^*$  avec les pics satellites  $q_1$ , desquels l'analyse montre qu'ils sont toujours situés à  $u = (q_{2g} + q_{2d} - q_1) - q_1 = q_{2g} + q_{2d} - 2q_1 \sim 2 \times (0.26 - 0.24) b^* \sim 0.04b^* (\pm 0.02b^*)^{26}$ , au pixel près. Cette quantité représente environ deux fois la différence de

26 L'incertitude sur  $u$  est la somme des incertitudes sur  $q_1$  et  $q_2$ . On peut améliorer celle-ci en effectuant la mesure de sur les seconds ordres de la figure 5.27 (voir annexe 1).

commensurabilité entre les deux ODC. Le pic plus intense de ce type est indiqué en bordeaux sur la figure de droite de 5.27. On peut voir qu'aux incertitudes de mesure près, ces pics sont symétriques des pics  $q_1$  par rapport à la ligne rouge passant par les pics  $q_2$  situés à 0.26 suivant  $b^*$ .

On est alors frappé, en analysant la position des autres nouvelles tâches satellites, de voir que la périodicité  $u$  de ce doublet, détermine une structure en peigne suivant  $b^*$ , séparant ces autres pics. En particulier, deux bandes formées par ces pics satellites restants sont clairement visibles, parallèles à la direction  $c^*$ .

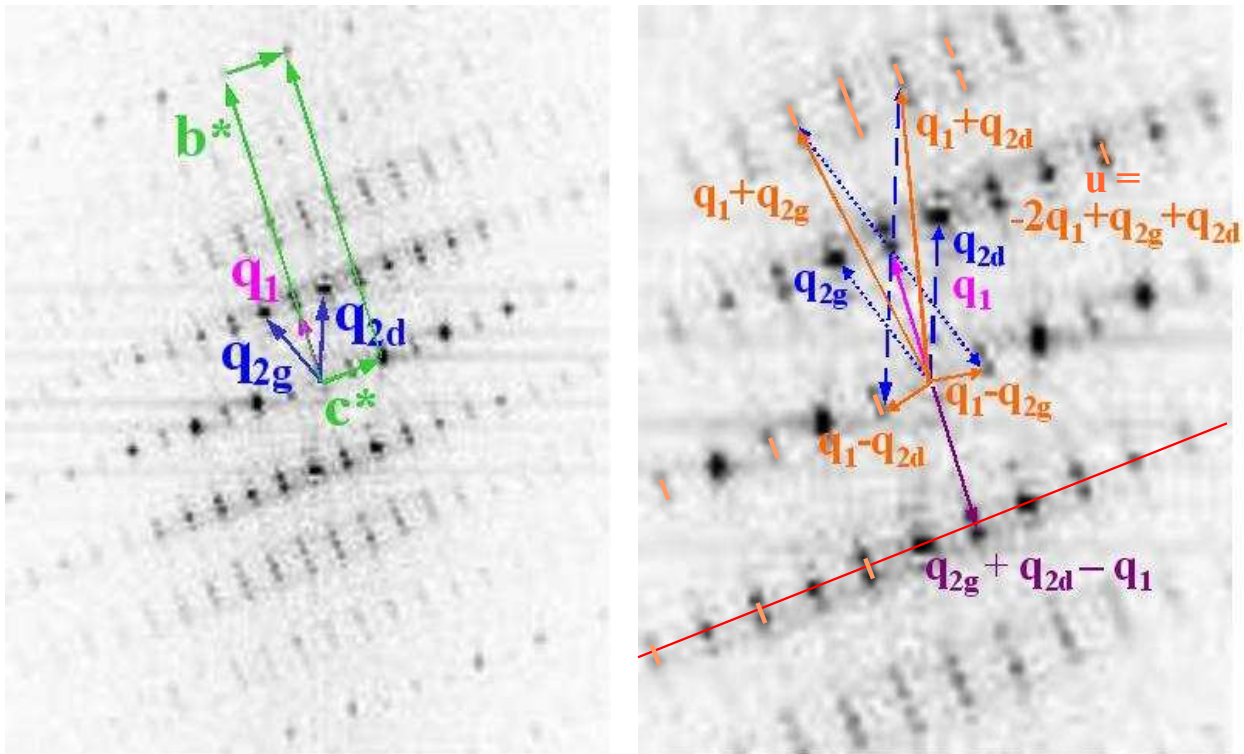


Fig 5.27: A gauche: transformée de Fourier typique d'une image STM  $30 \times 30 \text{ nm}^2$  sondant le plan  $(b-c)$  de  $\text{NbSe}_3$  à 5K. Les vecteurs du réseau réciproque du réseau atomique, et des ODC  $q_1$  et  $q_2$  sont indiqués. Notons la présence d'harmoniques d'ordre 3 en  $q_1$  et  $q_2$ . A droite: agrandissement de la partie centrale de la TF. Les vecteurs  $q_1$  et  $q_2$  sont indiqués. De nombreux nouveaux pics satellites sont visibles, formant une structure en peigne. Les plus intenses sont d'amplitude inférieure à celle de  $q_1$ , et s'expriment sous la forme  $(mc^* + q_{2g} + q_{2d} - q_1)$ . Un de ces pic est indiqué en bordeaux. On voit, au niveau de la ligne rouge, qu'ils forment un « doublet » avec les pics  $q_1$ , de vecteur  $u = q_{2g} + q_{2d} - 2q_1$ , indiqué par un tiret orange. Deux bandes, formées de pics approximativement espacés de  $u$  sont également visibles. Une première bande se situe au niveau des pics  $q_1 - q_{2d}$  et  $q_1 - q_{2g}$  (indiqués en orange), correspondant aux positions  $(mc^* + q_1 - q_{2d})$  et  $(mc^* + q_1 - q_{2g})$ . La seconde bande se trouve au niveau des pics  $q_1 + q_{2d}$  et  $q_1 + q_{2g}$  (indiqués en orange). Des séries de 3 à 4 pics espacés de  $u$  sont clairement visibles, s'indexant tous la forme  $(mc^* + nq_1 + pq_2 + ru)$ .



La première bande est visible le long des pics  $mc^*$  (où  $m$  entier relatif). Les nouveaux pics satellites correspondant s'indexent sous la forme  $(mc^* + q_1 - q_{2d})$  et  $(mc^* + q_1 - q_{2g})$ <sup>27</sup> (indiqués en orange sur la figure 5.27). Le doublet  $u$  séparant ces pics, de part et d'autre de l'axe  $c^*$ , est indiqué en orange sur la gauche de l'image. La deuxième bande se situe au niveau des pics satellites de second ordre, dont certains s'indexent sous la forme  $(mc^* + q_1 + q_{2d})$  et  $(mc^* + q_1 + q_{2g})$  et sont indiqués en orange sur la figure 5.27. On observe des séries régulières de trois ou quatre pics, approximativement espacés de  $u$  suivant  $b^*$ , au-dessus des pics  $q_1$  et au-dessus des pics  $q_2$ . De manière générale, les pics de cette deuxième bande peuvent être indexés par  $(mc^* + nq_1 + pq_2 + ru)$ , où  $m, n, p, r$  sont quatre entiers relatifs. Leur intensité est typiquement comparable aux harmoniques du second ordre de  $q_1$  et  $q_2$ . Parmi les pics formant cette deuxième bande, se trouvent les seconds ordres de  $q_1$  et  $q_2$  (non indiqués sur la figure, pour ne pas alourdir).

Aucun de ces pics apparaissant comme des combinaisons multiples des vecteurs  $q_1$  et  $q_2$ , aux incertitudes de mesure près, n'ont été rapportés par les expériences de diffraction de rayons X ou de diffraction électronique. Nous avons vérifié que la position de ces pics ne dépendait pas de la gamme d'énergie sondée autour du niveau de Fermi, dans un intervalle de  $\pm 400$  mV. Les études de dépendance en température que nous avons faites, montrent que cette structure en peigne apparaît bien en-dessous de 60K, lorsque le super-réseau  $q_2$  est déjà bien développé. Par ailleurs, le STM sonde la ILDOS de l'échantillon évaluée au niveau de la pointe. Le STM permet de sonder le super-réseau des ODC  $q_1$  et  $q_2$  parce la DOS locale de toute la bande d'énergie est modulée par  $q_1$  et  $q_2$ . Une hypothèse naturelle pour expliquer l'existence de pics en  $q_1 \pm q_2$  (ceux indiqués en orange sur la figure 5.27) est de proposer que la densité électronique locale sondée est, de même, modulée par les vecteurs  $q_1 \pm q_2$ . Ceci traduirait l'influence d'un potentiel périodique de sur-structure, sur le second déjà existant. Il nous semble qu'un résultat expérimental témoignant de ce fait là, a été obtenu par Schäfer *et al.* (Schäfer *et al.*, 2001; Schäfer *et al.*, 2003). En effet, nous avons détaillé au chapitre 5.3.1 page 126 ces résultats de photoémission. Un repliement des bandes 2 et 3, dont le caractère orbital principal est celui des chaînes III, est provoqué par les fluctuations (à 300K) puis le développement du potentiel périodique  $q_1$  (à basse température). Mais ces auteurs ont également souligné qu'un gap d'hybridation repliait la bande 1, associée principalement aux états électroniques des chaînes I, au même vecteur  $q_1$  (à 300K et à basse température). Ce qui veut dire que ces états électroniques principalement modulés par l'ODC  $q_2$  à basse température, sont également modulés par l'ODC  $q_1$ . Ce résultat semble en accord avec l'existence de pics en  $q_1 \pm q_2$  que nous observons. Cependant, cette interprétation ne nous permet pas de comprendre la structure générale en peigne qui est visible dans la TF, qui possède comme nouvelle périodicité interne, le vecteur  $u = q_{2g} + q_{2d} - 2q_1$ . Nos résultats suggèrent que  $u$  provient du doublet formé par les nouveaux pics satellites les plus intenses, i.e. de vecteur de vecteur  $q_{2g} + q_{2d} - q_1$ , avec les vecteurs  $q_1$ , dont ils sont situés juste au-dessus suivant  $b^*$ .

L'analyse d'image typique de plus grande échelle, conservant la résolution atomique (par exemple typiquement de  $40 \times 40$  nm<sup>2</sup>) confirme que ce vecteur  $u$  est devenu une nouvelle « super-super-période » du système, i.e. formant un super-réseau de second ordre du système, formant cette structure en peigne, en modulant les positions des pics satellites de premier ordre et de second ordre. Ceci est illustré sur la figure 5.28 ci-dessous.

<sup>27</sup> Nous avons noté comme précédemment  $q_{2g} = 0.26 b^* - 0.5 c^*$  et  $q_{2d} = 0.26 b^* + 0.5 c^*$ . La TF possédant un centre de symétrie, les pics satellites restants le long de l'axe  $c^*$ , sont identiques à ceux indiqués.

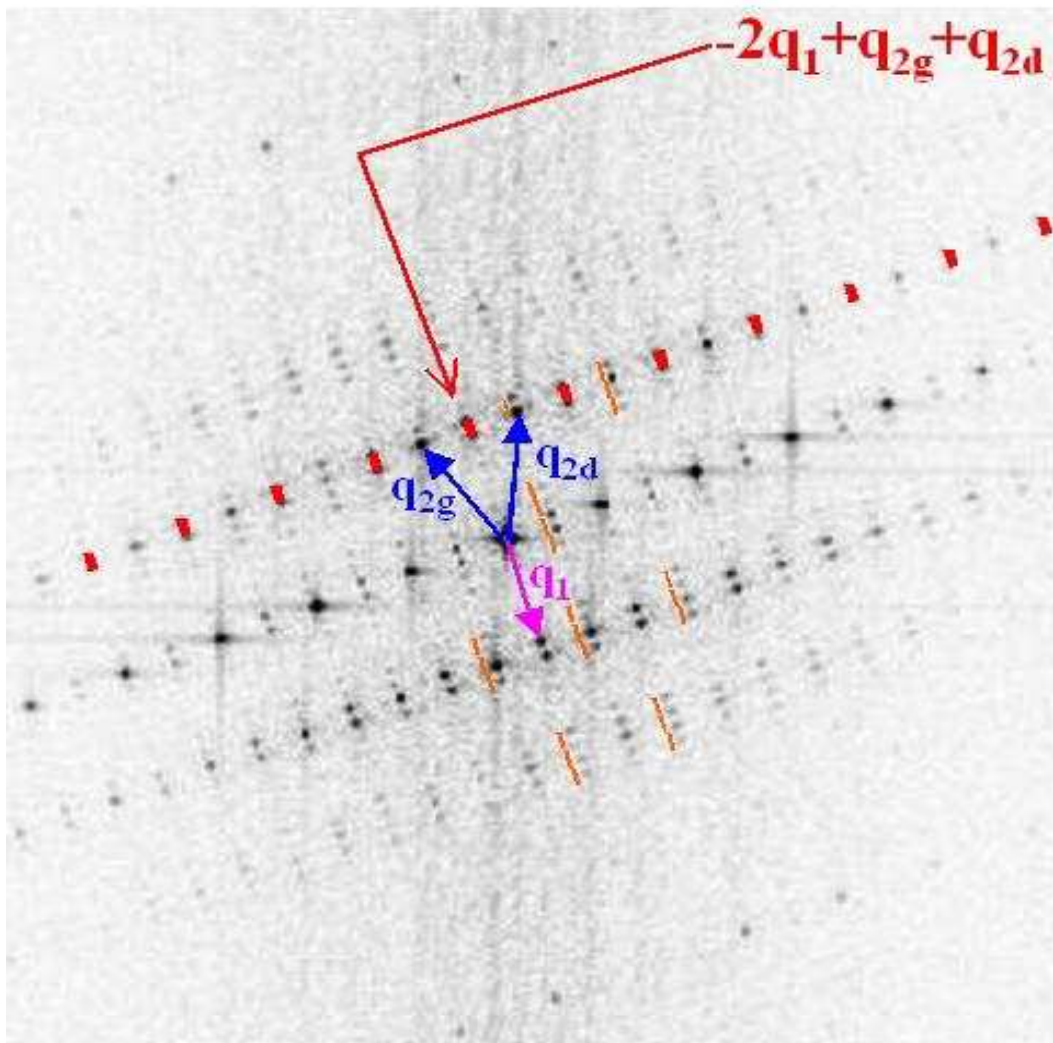
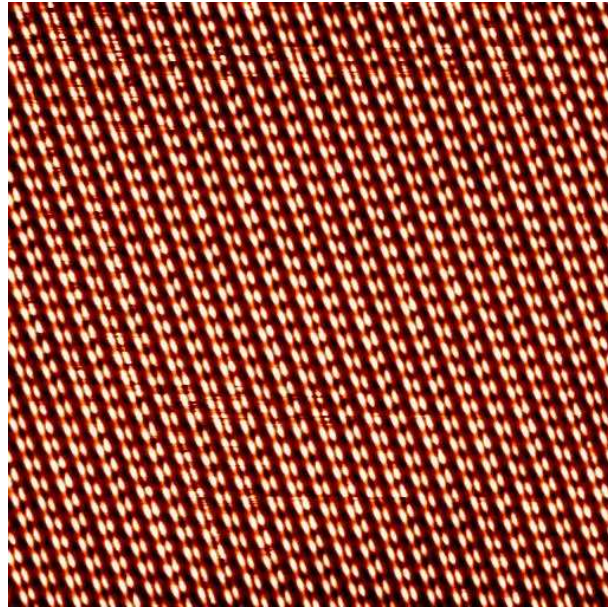


Fig 5.28: Image STM  $40 \times 40 \text{ nm}^2$  ( $-0.3 \text{ V}$ ,  $150 \text{ pA}$ ). La transformée de Fourier de l'image montre la nouvelle structure générale en peigne, avec comme nouvelle périodicité interne, le vecteur  $\mathbf{u} = \mathbf{q}_{2g} + \mathbf{q}_{2d} - 2\mathbf{q}_1$ , représenté en rouge au niveau des pics satellites de premier ordre, et en orange au niveau de certains pics de second et de troisième ordre.

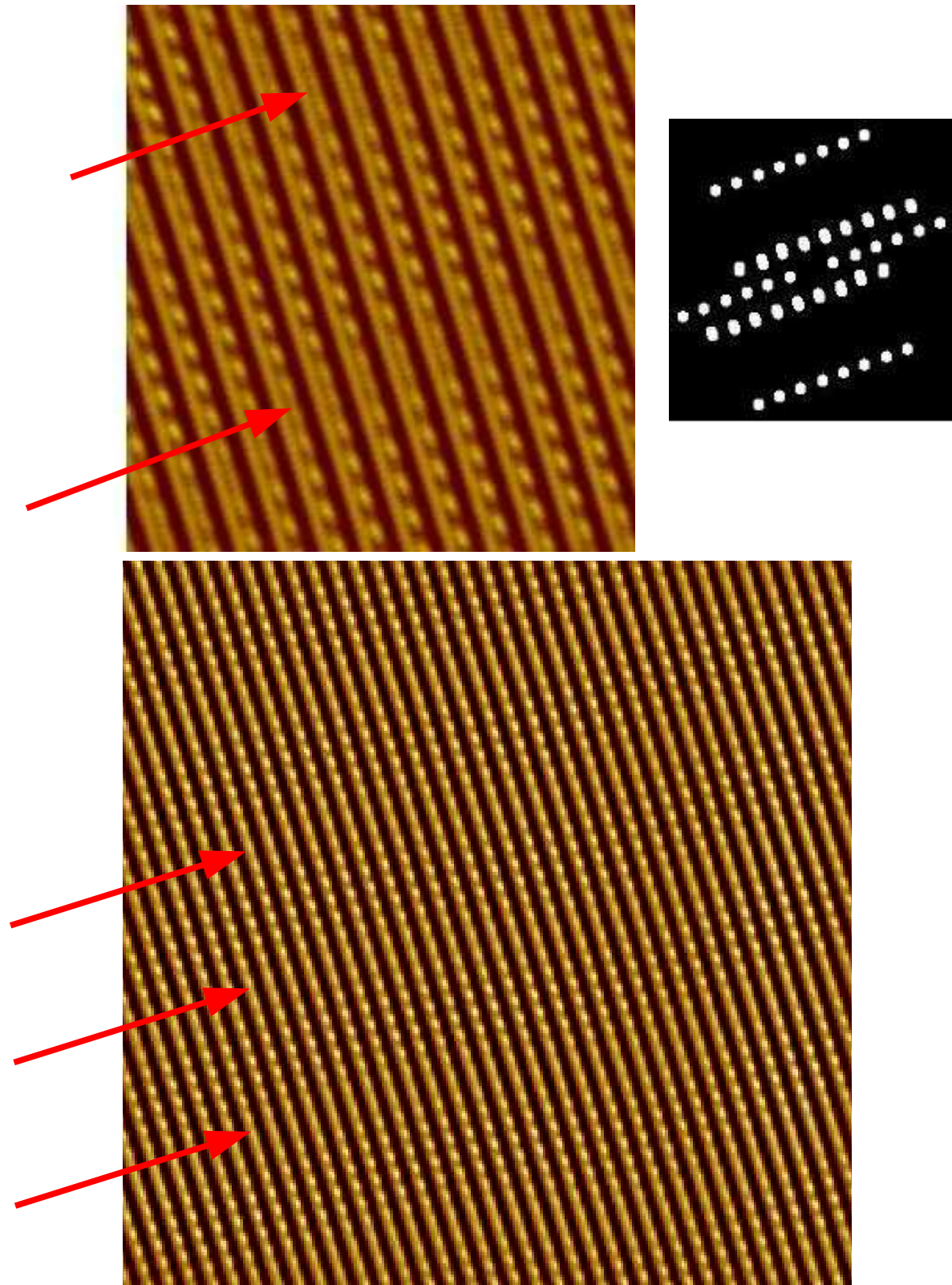


Fig 5.29: Images STM d'environ  $20 \times 20 \text{ nm}^2$  et  $60 \times 60 \text{ nm}^2$  obtenues à partir des transformées de Fourier inverses des images brutes des figure 5.22 et 5.34, filtrées en appliquant le filtre indiqué en haut à droite. Celui-ci sélectionne le réseau atomique et le doublet de pics satellites formé par les vecteurs  $\mathbf{q}_1$  et  $\mathbf{q}_{2g} + \mathbf{q}_{2d} - \mathbf{q}_1$ . Le résultat met en évidence l'apparition de domaines, entre les flèches rouges, affectant principalement les chaînes III, dont la longueur correspond à environ deux fois la différence de commensurabilité entre les ODC  $\mathbf{q}_1$  et  $\mathbf{q}_2$ .

L'étude qualitative de la dépendance en température de l'intensité de ces nouveaux pics montre que les plus intenses (de vecteur  $\mathbf{q}_{2g} + \mathbf{q}_{2d} - \mathbf{q}_1$ ) apparaissent lorsque les pics du super-réseau  $\mathbf{q}_2$  eux-mêmes sont condensés (voir figure 5.34 page 172, image à 62K), donc au voisinage de la transition  $\mathbf{q}_2$ . Par contre, comme nous l'avons noté plus haut, la structure en peigne semble se développer à une température bien inférieure à la température de transition de  $\mathbf{q}_2$ .

De plus, l'analyse par la technique du filtrage de Fourier de ce type d'image, montre que le super-réseau de doublets de pics  $\mathbf{q}_1$  et  $\mathbf{q}_{2g} + \mathbf{q}_{2d} - \mathbf{q}_1$ , affecte principalement les chaînes III. On peut voir ceci sur la figure 5.29, sur deux images de taille  $20 \times 20 \text{ nm}^2$  et  $60 \times 60 \text{ nm}^2$ . Dans l'image réelle, il donne naissance à une structure en domaines, développée sur les chaînes III. Ces domaines sont perpendiculaires aux chaînes, de période suivant  $\mathbf{b}^*$  approximativement égale à  $7 (\pm 1)$  périodes de  $\mathbf{q}_1$ , correspondant approximativement au vecteur  $\mathbf{u} = 0.04\mathbf{b}^* (\pm 0.02\mathbf{b}^*)$ . Cette valeur de  $u$  étant incommensurable avec les modulations  $0.24\mathbf{b}^*$  et  $0.26\mathbf{b}^*$ , qui comme nous l'avons affectent toutes les deux les chaînes III, la quasi-périodicité commune à ces trois périodes est alors leur plus petit multiple commun:  $(0.26 - 0.24)\mathbf{b}^* \sim 0.02\mathbf{b}^* \sim u/2$ .

La présence de ces nouveaux pics satellites, et en particulier de cette structure en peigne impliquant le vecteur  $\mathbf{u}$ , n'a pas été rapportée par les expériences de diffraction. Il est donc possible que cet effet soit spécifique à la DOS des atomes de sélénium et ne soit pas présent sur les atomes Nb sous-jacents, qui sont les plus distordus par les ODC  $\mathbf{q}_1$  et  $\mathbf{q}_2$  (voir chap. 5.2.2.2 page 119). Ceci pourrait se produire parce que les états électroniques des Nb sont beaucoup moins hybridés, entre atomes de type différent (I, II et III), que ceux des atomes Se. Ou bien cet effet peut exister sur les atomes Nb, mais être d'amplitude très faible, à cause de leur faible couplage mutuel, et être très difficile à détecter expérimentalement. Toutefois, le facteur de structure des atomes Nb et Se n'étant pas très différent, le signal plus faible issu des atomes Se, portant ces nouvelles modulations, pourrait quand même donner une petite contribution détectable, par diffraction de rayons X. De même, la RMN des atomes de sélénium pourrait révéler également l'existence de ce couplage. Ces études seraient souhaitables pour confirmer dans le volume, l'existence d'un tel couplage entre  $\mathbf{q}_1$  et  $\mathbf{q}_2$ .

La structure en peigne obtenue dans les transformées de Fourier des images STM, en présence de valeurs incommensurables pour  $\mathbf{q}_1$  et  $\mathbf{q}_2$ , égales aux valeurs de volume projetées sur la surface, aux incertitudes expérimentales près, est réminiscente d'un cas assez rare semble-t-il, celui du tétrachalcogénure  $\text{NbTe}_4$ . A température ambiante, ce composé non quasi-unidimensionnel possède une distorsion de réseau incommensurable. Il est le siège autour de 150K, d'une transition de phase incommensurable-incommensurable (I-I) puis autour de 50K, d'une transition de phase incommensurable-commensurable (I-C) (par exemple Prodan and Boswell, 1987; Walker and Morelli, 1988; Morelli and Walker, 1989). La transition I-I est caractérisée dans les clichés de diffraction de rayons X, par l'apparition d'une structure en peigne, orientée suivant l'axe des chaînes autour des positions des pics satellites. Elle est interprétée comme étant due à l'apparition de discommensurations périodiques, séparant des zones où la modulation est devenue commensurable. Cette phase a lieu avant de transiter autour de 50K vers un état commensurable. On peut voir sur la figure 5.30 ci-dessous, l'emplacement des tâches de diffraction mesurées dans le cas de  $\text{NbTe}_4$ . La structure en peigne est reconnaissable ici par des blocs périodiques de tâches très resserrées le long de l'axe  $\mathbf{c}^*$  (vertical sur la figure), semblables à de petits bracelets de perles suspendus verticalement. La cellule unité de la structure incommensurable est  $(\mathbf{a}^*, \mathbf{a}^*, \mathbf{c}^*)$  (respectivement  $(\mathbf{a}_L^*, \mathbf{a}_L^*, \mathbf{c}_L^*)$  pour la structure commensurable). Repérée dans la cellule  $(\mathbf{a}^*, \mathbf{a}^*, \mathbf{c}^*)$ , chaque bloc de tâches multiples est presque centré en  $\mathbf{q} = (0.5\mathbf{a}^*; 0; \pm 1/3 + N\mathbf{c}^*)$  ou  $\mathbf{q} = (0; 0.5\mathbf{a}^*; \pm 1/3 + N\mathbf{c}^*)$  (où N est un entier relatif), qui est la valeur commensurable à basse température, indiquée sur la figure. A l'intérieur de chaque bloc, la périodicité  $0.022\mathbf{c}^*$  est l'écart à la commensurabilité, qui sépare les tâches multiples.

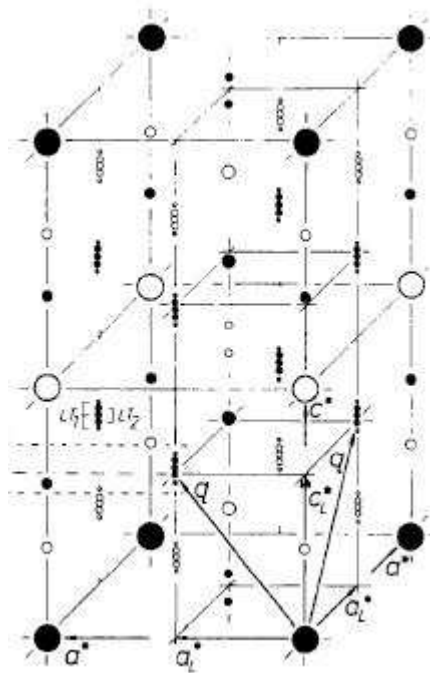


Fig 5.30: Emplacement des tâches de diffraction mesurées dans le cas de  $\text{NbTe}_4$ . Une structure en peigne, signature de discommensurations, est formée de blocs de tâches resserrées le long de l'axe  $c^*$  (vertical sur la figure). La cellule unité de la structure incommensurable est  $(a^*, a^*, c^*)$  (respectivement  $(a_L^*, a_L^*, c_L^*)$  pour la structure commensurable). Repérée dans la cellule  $(a^*, a^*, c^*)$ , chaque bloc de tâches multiples est presque centré en  $\mathbf{q} = (0.5a^*; 0; \pm 1/3 + Nc^*)$  ou  $\mathbf{q} = (0; 0.5a^*; \pm 1/3 + Nc^*)$  (où  $N$  est un entier relatif), qui est la valeur commensurable à basse température, indiquée sur la figure. A l'intérieur de chaque bloc, la périodicité  $0.022c^*$  est l'écart à la commensurabilité, qui sépare les tâches multiples (d'après Prodan and Boswell, 1987).

Dans le cas de  $\text{NbSe}_3$ , les résultats de diffraction de rayons X montrent que les deux modulations ODC restent incommensurables jusqu'aux plus basses températures étudiées, et aucune transition incommensurable-commensurable n'est observée. Aux incertitudes expérimentales près, nos mesures pour la surface sont en accord avec ces résultats pour le volume. En suivant l'interprétation des résultats obtenus sur  $\text{NbTe}_4$ , ainsi que l'analyse par filtrage de Fourier de nos images STM, nos résultats suggéreraient l'existence de discommensurations sur les chaînes III, séparant des zones de périodicité proche de  $\mathbf{q}_1$ , périodicité naturelle de ces chaînes. La périodicité des domaines observés est environ de fréquence  $u = 0.04 b^*$ . Les discommensurations pourraient alors correspondre aux zones indiquées par les flèches rouges sur la figure 5.29, les zones de périodicité proche de  $\mathbf{q}_1$  étant situées entre ces flèches rouges. Dans le cas de  $\text{NbTe}_4$ , les discommensurations apparaissent comme un état intermédiaire entre un état vraiment incommensurable et un état commensurable. Dans le cas de  $\text{NbSe}_3$ , l'apparition de ces discommensurations semblent être de nature différente. Notre analyse semble suggérer qu'elles sont intimement liées à l'existence inattendue des deux modulations incommensurables  $0.24 b^*$  et  $(0.26 b^* \pm 0.5 c^*)$  sur les chaînes III. Ces discommensurations permettraient alors d'accommoder ces deux périodicités différentes, sur une distance totale de fréquence  $0.26 - 0.24 b^* \sim 0.02 b^*$ . Un point surprenant est alors, puisque la périodicité des domaines observés est environ de fréquence  $u = 0.04 b^*$ , que cette accommodation va se faire en incorporant deux domaines, donc deux discommensurations successives (donc séparées par une zone

de vecteur proche de  $q_1$ ), plutôt qu'en utilisant une seule discommensuration de vecteur  $0.02 \mathbf{b}^*$ . Il est possible qu'énergétiquement il soit plus favorable de créer deux telles discommensurations de vecteur  $\mathbf{u} = 0.04 \mathbf{b}^*$ , plutôt qu'une seule de vecteur  $0.02 \mathbf{b}^*$ , à cause des interactions existant entre les modulations  $q_1$  et  $q_2$ . Il est possible que la structure adoptée résulte également de contraintes concernant les propriétés de symétries compatibles avec celles de  $q_1$  et de  $q_2$ , qu'il faut analyser par exemple en termes de groupe de super-espace adéquats (de Wolff, Janssen and Janner, 1981).

Enfin, notons que notre analyse ne semble pas montrer de connexion de ces nouveaux phénomènes avec le lock-in de la phase en  $2q_1 + 2q_2 \sim \mathbf{K}^*$ , où  $\mathbf{K}^*$  est un vecteur du réseau réciproque, que nous avons rappelé au chapitre 5.2.6.2 page 125, et plus généralement avec une commensurabilité quelconque au réseau atomique sous-jacent. En effet, le super-réseau de doublets de pics satellites observé se développe de part et d'autre de la valeur  $0.26\mathbf{b}^*$ , et non  $0.25\mathbf{b}^*$ , aux incertitudes expérimentales près, ce qui est certes une surprise, mais suggère qu'une interaction « directe » entre les ODC  $q_1$  et  $q_2$ , sans passer par le réseau atomique, est bien à l'origine des phénomènes observés.

## 5.4.5 Spectroscopie locale

### 5.4.5.1 Technique de mesure

Nous présentons ici des résultats de spectroscopie locale obtenus sur le plan  $(\mathbf{b}, \mathbf{c})$  de  $\text{NbSe}_3$ . Nous avons utilisé des pointes Pt/Ir et W. Rappelons que nous testons l'état de notre pointe sur une couche métallique d'or déposée dans l'UHV (voir chap. 4.4.1 page 76). Ceci nous permet de vérifier que la caractéristique  $I(V)$  de la pointe est linéaire. Si elle ne l'est pas, cela signifie que la pointe n'a pas une caractéristique de DOS plate autour de  $E_f$ . Comme pour avoir des informations spectroscopiques nous avons en général besoin d'une pointe présentant une DOS la plus plate possible, sur un intervalle d'énergie de l'ordre de un volt autour de  $E_f$ , nous effectuons des pulses de tension, en situation tunnel, afin d'arracher, sous l'effet du fort champ électrique, des amas d'atomes au bout de la pointe. Nous appliquons jusqu'à +10V, la valeur limite de notre source de tension. Dans le cas de  $\text{NbSe}_3$ , il y a comme nous l'avons montré, de nombreux filaments flottants, en surface du composé (voir chap. 5.4.1 page 137). Ainsi, faire des pulses de tension directement sur l'échantillon, comme c'est d'ordinaire pratiqué dans la communauté du STM, présente un risque assez important de contaminer la pointe par un filament de  $\text{NbSe}_3$  résiduel, dont on n'arrivera pas à se débarrasser ensuite. Nous avons toujours préféré effectuer ces pulses sur la couche métallique prévue à cet effet.

Nous avons effectué des spectroscopies dans deux modes différents. Le premier s'appelle « point-mode », i.e. au-dessus d'un endroit fixe défini sur l'échantillon, et à une distance constante de celui-ci. Dans ce cas, une spectroscopie s'effectue après avoir interrompu le balayage, en boucle ouverte, i.e. la boucle de contre-réaction n'asservissant plus la position de la pointe à courant constant. Une rampe de tension est alors appliquée aux bornes de l'échantillon, correspondant à la gamme d'énergie à sonder. Les valeurs prises par le courant sont enregistrées simultanément. Nous avons également utilisé un voltmètre à détection synchrone, afin d'avoir directement accès au signal  $dI/dV$  ( $V_{\text{bias}}$ ) par la technique de lock-in (voir chap. 3.2.2 page 43). L'appareil utilisé est de marque EG&G Princeton applied research, modèle 5209. La constante de temps  $\tau$  définie entre deux points de mesure successifs doit être cohérente avec la constante de temps du filtre du lock-in. Typiquement nous avons utilisé  $\tau \sim 10 - 20$  ms pour une constante de temps de 30ms pour le lock-in. La fréquence de modulation typique utilisée se situe autour de 1kHz. Le second mode utilisé est le mode d'imagerie spectroscopique CITS (voir chap. 3.2.2 page 43). En chaque point de la grille spectroscopique, une



spectroscopie est effectuée en suivant la même procédure que celle utilisée pour une spectroscopie isolée en « point-mode », décrite ci-dessus. Dans le cas de la CITS, la vitesse de balayage utilisée est très lente, typiquement de quelques  $\text{nm.s}^{-1}$ , de manière à ce que l'image à courant constant présente le moins de discontinuités possible, dues aux interruptions périodiques fréquentes du balayage. Enfin, la stabilité du système est telle, qu'à basse température la durée d'une spectroscopie unique peut être d'au moins 20 à 30s, le changement de la distance pointe-échantillon à l'issue de la spectroscopie étant négligeable.

Par ailleurs, nous avons systématiquement vérifié que les spectres  $I(V)$  mesurés passaient bien par le point de consigne  $I_0(V_0)$ , correspondant au point de consigne définissant la distance pointe-échantillon avant chaque spectroscopie. A cet effet, lorsque c'est possible, il est préférable de choisir la valeur  $V_0$  telle qu'elle se trouve parmi les dernières valeurs balayées par la rampe de tension  $[-V_1; V_1]$ , afin de détecter au mieux un éventuel changement de la distance pointe-échantillon qui se manifestera par un écart au point de consigne. D'autre part, pour vérifier que lors de nos spectroscopies nous sommes bien en situation d'effet tunnel, avec une pointe dans un état métallique correct, i.e. conservant un travail de sortie quasiment constant d'une valeur typique d'environ 5eV pour les deux types de pointes utilisées, nous avons systématiquement vérifié que nos spectres ne dépendaient pas de la distance pointe-échantillon, et que nous pouvions les normaliser de manière raisonnable (voir par exemple Renner, 1993; Renner and Fischer, 1995). Nous présentons maintenant nos objectifs de mesure.

#### 5.4.5.2 Objectifs

Notre premier objectif était d'abord d'obtenir un signal spectroscopique propre et reproductible autour de  $E_f$ , en bénéficiant de la bonne stabilité du système à basse température, afin de pouvoir extraire les gaps  $\Delta_1$  et  $\Delta_2$  des ODC  $q_1$  et  $q_2$ , et de les comparer aux nombreux résultats spectroscopiques existants, que nous avons présentés au chapitre 5.3.2 (page 129), ainsi qu'aux résultats de photoémission et aux calculs de structure de bandes. Par ailleurs, nous avons souhaité compléter les résultats obtenus par nos images à courant constant à différentes températures, par des mesures spectroscopiques fiables aux températures de référence suivantes 77K, 63K et 5K, en particulier pour suivre l'évolution spectrale des transitions. Enfin, nous avons tenté d'obtenir une signature spectrale des différentes chaînes identifiées à l'intérieur de la maille élémentaire. En effet, comme nous l'avons vu, les chaînes I, II et III possèdent des caractéristiques propres, et sont présentées dans la littérature comme respectivement attachées à la transition  $q_1$  pour les chaînes III, à la transition  $q_2$  pour les chaînes I, et comme restant métalliques et non impliquées dans les transitions ODC, pour les chaînes II. Il était donc extrêmement intéressant de voir si les chaînes de type différent présentait un comportement spectral lui aussi différent, et si c'était le comportement attendu ou non, par des spectroscopies locales sur chaque type de chaîne. Disons tout de suite que, si nous avons réussi à obtenir des spectres caractéristiques reproductibles et cohérents avec nos résultats d'imagerie à 77K, 63K et 5K, nous n'avons, par contre, pas réussi à mettre en évidence de différence qualitative entre les spectres locaux mesurés sur les chaînes de type différent. Nous pensons que ceci est dû au fait, confirmé expérimentalement, que le STM sonde principalement la LDOS des atomes Se et non des Nb sous-jacents. Or comme nous l'avons déjà souligné à maintes reprises, les états électroniques des atomes Se sont beaucoup plus hybridés entre atomes de type différent que les atomes Nb des chaînes correspondantes (5.2.4 page 122). Il semble qu'une conséquence directe de cela, est alors une perte de signature spectroscopique spécifique de chaque chaîne, au profit de caractéristiques spectrales qualitativement communes. La délocalisation transverse aux chaînes (suivant l'axe  $c$ ) importante des états électroniques associés à la transition  $q_2$ , joue également dans le même sens. Nous pensons par contre que ces signatures spectroscopiques

devraient être beaucoup plus marquées sur les Nb sous-jacents, qui ne sont pas accessibles à la LDOS sondée en STM dans les conditions typiques de tunneling. Du reste, ces résultats sont cohérents avec les résultats d'imagerie que nous avons présentés précédemment, concernant la distribution des ODC dans les différentes chaînes I, II et III, aux différentes températures.

#### 5.4.5.3 Résultats et Discussion

Les spectres que nous présentons sont des résultats moyens d'un grand nombre de spectroscopies locales du plan (*b,c*) de NbSe<sub>3</sub>, obtenus par dérivation numérique ou technique de détection synchrone. Nous présentons tout d'abord sur la figure les spectres obtenus à température ambiante sur la couche d'or et sur NbSe<sub>3</sub>.

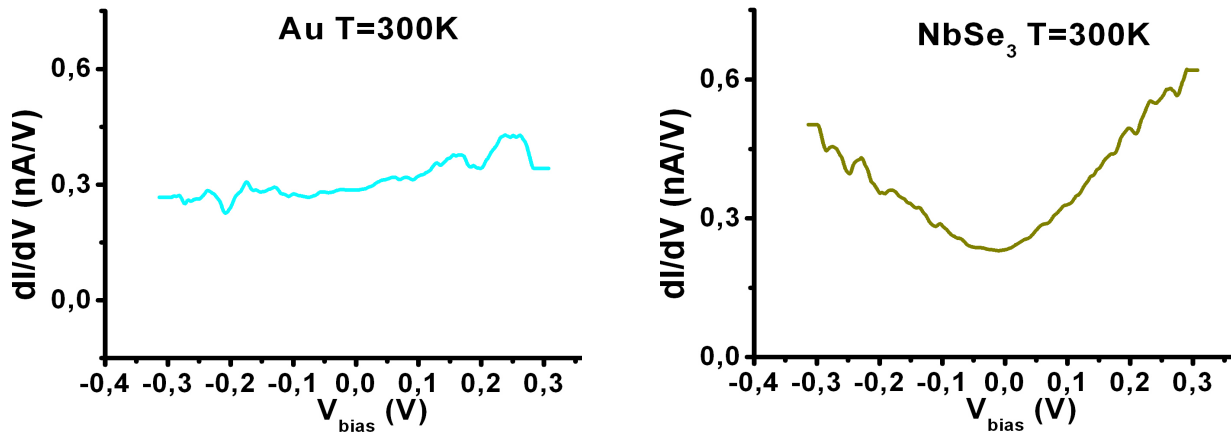


Fig 5.31: Spectroscopies à 300K sur le plan (*b,c*) de NbSe<sub>3</sub> et sur une couche d'or épaisse déposée sur l'échantillon. Chaque spectre est obtenu en dérivant numériquement une moyenne d'environ 50 courbes  $I(V)$ , mesurées en différents endroits de la surface, pour le même point de consigne  $V_{bias} = -0.3V$  et  $I_t = 100pA$ .

Ces spectres sont mesurés avec la même pointe, et pour le même point de consigne  $V_{bias} = -0.3V$ ,  $I_t = 100pA$ . On peut voir qu'au bruit près, la LDOS de la couche d'or est relativement plate autour de  $E_f$  ( $V_{bias} = 0$ ), dans l'intervalle  $[-0.3V; +0.3V]$ . Au contraire, un large pseudo-gap est observé au niveau de Fermi sur NbSe<sub>3</sub>. Nos mesures ne permettent pas de donner une valeur quantitative précise de ce pseudo-gap, mais son observation qualitative est en accord avec les résultats d'effet tunnel en jonction planaire NbSe<sub>3</sub>-isolant-métal de Haifeng et Dianlin à 260K (Haifeng and Dianlin, 1999), et de photoémission à 300K (Schäfer *et al.*, 2001). Toutefois, l'échelle d'énergie sur laquelle il s'étend semble plus importante dans notre cas.

Les résultats obtenus à 77K et à 62K sont présentés sur la figure 5.32. Les spectres sont normalisés par rapport à la valeur de la conductance différentielle à  $V_{bias} = -0.3V$ , où celle-ci redevient plate. La comparaison entre le spectre à 300K et le spectre à 77K montre une claire diminution de la LDOS au niveau de Fermi, en accord avec l'ouverture du gap de Peierls  $\Delta_I$  dû au développement de l'ODC  $q_I$ . Les caractéristiques du spectre à 77K font apparaître un large pseudo-gap d'environ 400mV



autour de  $E_f$ , indiqué entre les deux flèches noires centrales. Cette valeur est comparable à la forte absorption à 362meV observée par les mesures récentes de réflectivité optique (Perruchi, Degiorgi and Thorne, 2004). Selon ces auteurs, cette valeur semble trop large pour être attribué à un gap ODC, mais pourrait être imputable à des modifications de la structure de bandes induite par la nouvelle périodicité de  $q_1$ .

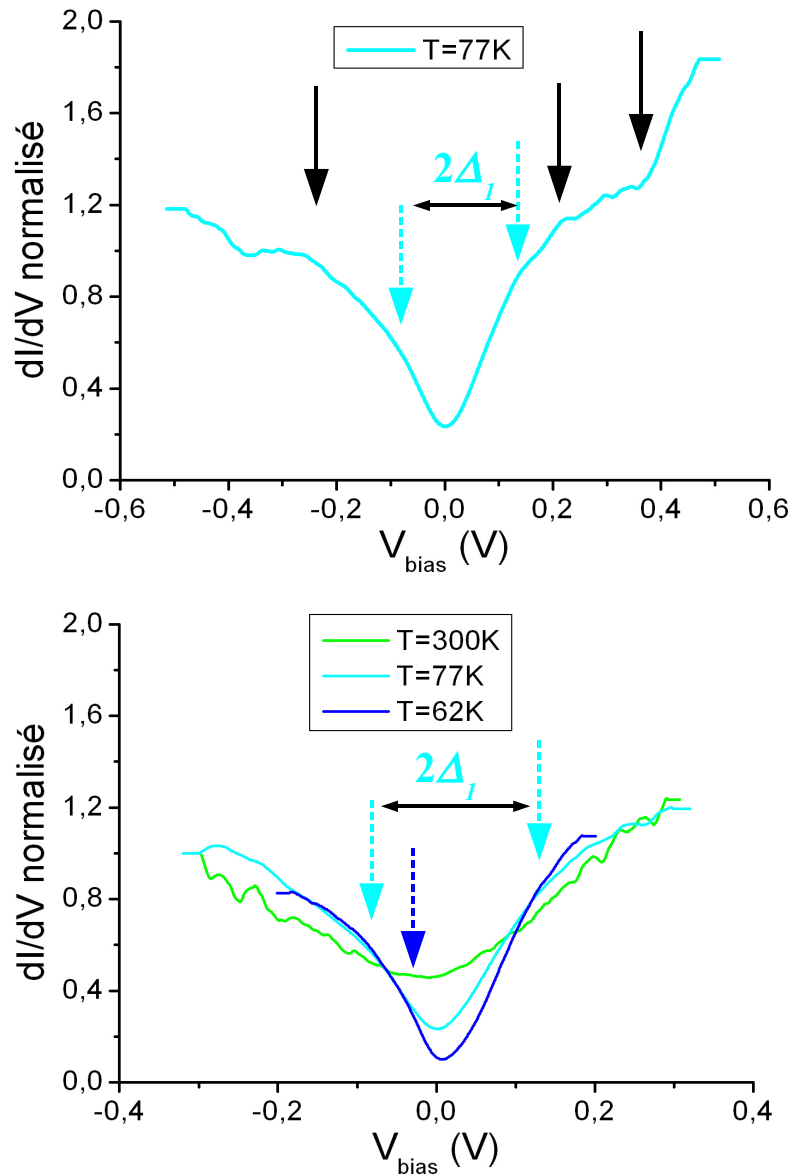


Fig 5.32: Spectroscopies à 77K sur le plan (b,c) de  $NbSe_3$  et comparaison avec les spectres obtenus à 300K et à 62K. Chaque spectre est obtenu en dérivant numériquement un grand nombre de courbes  $I(V)$ , mesurées en différents endroits de la surface. Les conductances différentielles sont normalisées par leur valeur à  $V_{bias} = -0.3V$ .

Par ailleurs, à l'intérieur de cette large dépression, de légers changements de pente sont observés aux endroits indiqués par les flèches tiretées. Ces valeurs sont plus en accord avec celles attendues pour  $\Delta_1$ , suggérant un gap  $2\Delta_1 \sim 200\text{meV}$ . Les caractéristiques de ces résultats furent reproductibles, en étudiant différents échantillons et en utilisant différentes pointes. Au premier abord, il est assez surprenant de voir que les caractéristiques du gap  $2\Delta_1$  sont aussi peu marquées dans la spectroscopie. Toutefois, il est bien connu que les caractéristiques de jonction tunnel asymétrique du type métal-isolant-ODC (M-I-ODC) ne présentent pas de pics apparents et bien définis en bord de gap (voir par exemple Sorbier *et al.*, 1996), comme c'est par contre le cas des supraconducteurs, par exemple. De plus, la structure multi-bandes complexe de  $\text{NbSe}_3$  autour de  $E_f$ , contribue également à adoucir ces caractéristiques spectrales. Enfin, l'augmentation importante de la conductance observée autour de  $+0.4\text{V}$  suggère le bas de bande (s) d'énergie supérieure. Nos mesures semblent suggérer que la redistribution du poids spectral, dû à l'ouverture du gap de Peierls  $2\Delta_1$  dans l'intervalle environ  $[-100\text{mV}; +100\text{mV}]$ , se fait sur une échelle d'énergie d'environ  $[|100| \text{ mV}; |300| \text{ mV}]$ . Par ailleurs, les spectres obtenus à  $77\text{K}$  ne sont pas symétrique de part et d'autre de  $E_f$ . Les résultats tunnel en géométrie de jonction planaire M-I-ODC de (Fournel *et al.*, 1986) et (Haifeng and Dianlin, 1999) rapportent une légère asymétrie, moins marquée que les résultats présentés ici. Nous proposons que ceci résulte très probablement de la structure multi-bandes complexe de  $\text{NbSe}_3$ , qu'aucune raison physique particulière n'impose d'être symétrique par rapport au niveau de Fermi.

Sur le graphe du bas de la figure 5.32, la comparaison entre les spectres obtenus à  $77\text{K}$  et à  $62\text{K}$ , montre une diminution significative de la LDOS au niveau de Fermi. A  $62\text{K}$ , nous ne disposons toutefois pas de données dans une plage d'énergie plus large que  $[-0.2\text{V}; +0.2\text{V}]$ . Ceci fut malheureusement dû à un oubli lors des séries de mesures, et ne put pas être comblé ensuite faute de temps. L'obtention de spectres à  $300\text{K}$  et à  $62\text{K}$  sur une échelle d'énergie plus grande serait souhaitable pour confirmer cela plus précisément. Ceci permettrait également de vérifier si la conservation de la densité d'états intégrée en énergie est bien observée par STM sur  $\text{NbSe}_3$ . La diminution significative de la LDOS entre  $62\text{K}$  et  $77\text{K}$  est cohérente avec les résultats que nous allons présenter ensuite au chapitre 5.5, montrant que la transition de l'ODC  $q_2$  se produit en surface à une température critique  $T_{c2\_surface}$  plus élevée que dans le volume, et qu'en particulier  $62\text{K}$  est environ déjà  $10\text{K}$  au-dessous de  $T_{c2\_surface}$ . Par ailleurs, les caractéristiques légères attribuables au gap  $2\Delta_1$  sur le spectre de  $77\text{K}$ , sont visibles aux mêmes positions sur le spectre de  $62\text{K}$ . De plus, un nouveau changement de pente est clairement visible sur le spectre de  $62\text{K}$ , absent sur le spectre de  $77\text{K}$ , autour de l'énergie  $-30\text{mV}$  (indiquée par la flèche bleue). Sa contre-partie du côté des énergies positives n'est pas visible. Cette énergie est compatible avec l'ouverture du gap  $\Delta_2$ , et est confirmé par les mesures à  $5\text{K}$  présentées sur la figure 5.33.

Le spectre du cadre supérieur à  $5\text{K}$  de la figure 5.33, montre en effet clairement les trois énergies caractéristiques  $-\Delta_1$ ,  $+\Delta_1$ , et  $-\Delta_2$ , mises en évidence dans le graphe du bas de la figure 5.32. La comparaison avec le spectre à  $62\text{K}$  montre une nette diminution de la LDOS autour de  $E_f$ , avec apparition d'un clair épaulement autour de  $-\Delta_2$ . Au-dessus de  $E_f$ , une légère rupture de pente est visible autour de  $+70$  à  $+80\text{mV}$ . Nous avons toujours observé de façon reproductible une légère anomalie à cette énergie, prenant parfois la forme d'un petit pic, dans les cas de rapport signal sur bruit meilleur. Nous attribuons cette anomalie à la contre-partie du gap  $2\Delta_2$  au-dessus de  $E_f$ . Ainsi, en accord avec les spectres obtenus à  $77\text{K}$  et à  $62\text{K}$ , le spectre à  $5\text{K}$  n'est pas symétrique de part et d'autre de  $E_f$ . En accord avec ce que nous avons proposé ci-dessus, nous pensons que ceci résulte très probablement de la structure multi-bandes complexe de  $\text{NbSe}_3$  après les deux transitions de phase, qui n'a aucune raison physique d'être globalement symétrique de part et d'autre du niveau de Fermi. Dans le cas d'effets de corrélation électroniques importants, une asymétrie spécifique

électron-trou pourrait exister, mais les résultats expérimentaux connus sur  $\text{NbSe}_3$  ne suggèrent rien de tel. Notons que Sorbier *et al.* (Sorbier *et al.*, 1996), rapportent également un spectre asymétrique. Dans leur cas, l'asymétrie est moins marquée que dans nos propres résultats, probablement car l'information obtenue dans l'UHV par STM, comme par photoémission, est beaucoup plus sensible à la nature précise de structure de bandes. Notons que le zoom du spectre supérieur montre que la LDOS ne tombe pas à zéro au niveau de Fermi, en accord avec le fait que  $\text{NbSe}_3$  reste métallique à basse température. Les valeurs ainsi déterminées pour  $2\Delta_1$  et  $2\Delta_2$  sont approximativement de 200mV et 100mV, en accord avec les valeurs rapportées antérieurement (voir chap. 5.3.2 page 129). Enfin, notons que nous n'avons pas observé d'anomalie très remarquable autour de -100mV, comme le suggère les expériences récentes de photoémission à basse température (Schäfer *et al.*, 2003). Dans notre cas, les spectres montrent que la rupture de pente est simplement plus marquée à cette énergie à 5K qu'à 77K.

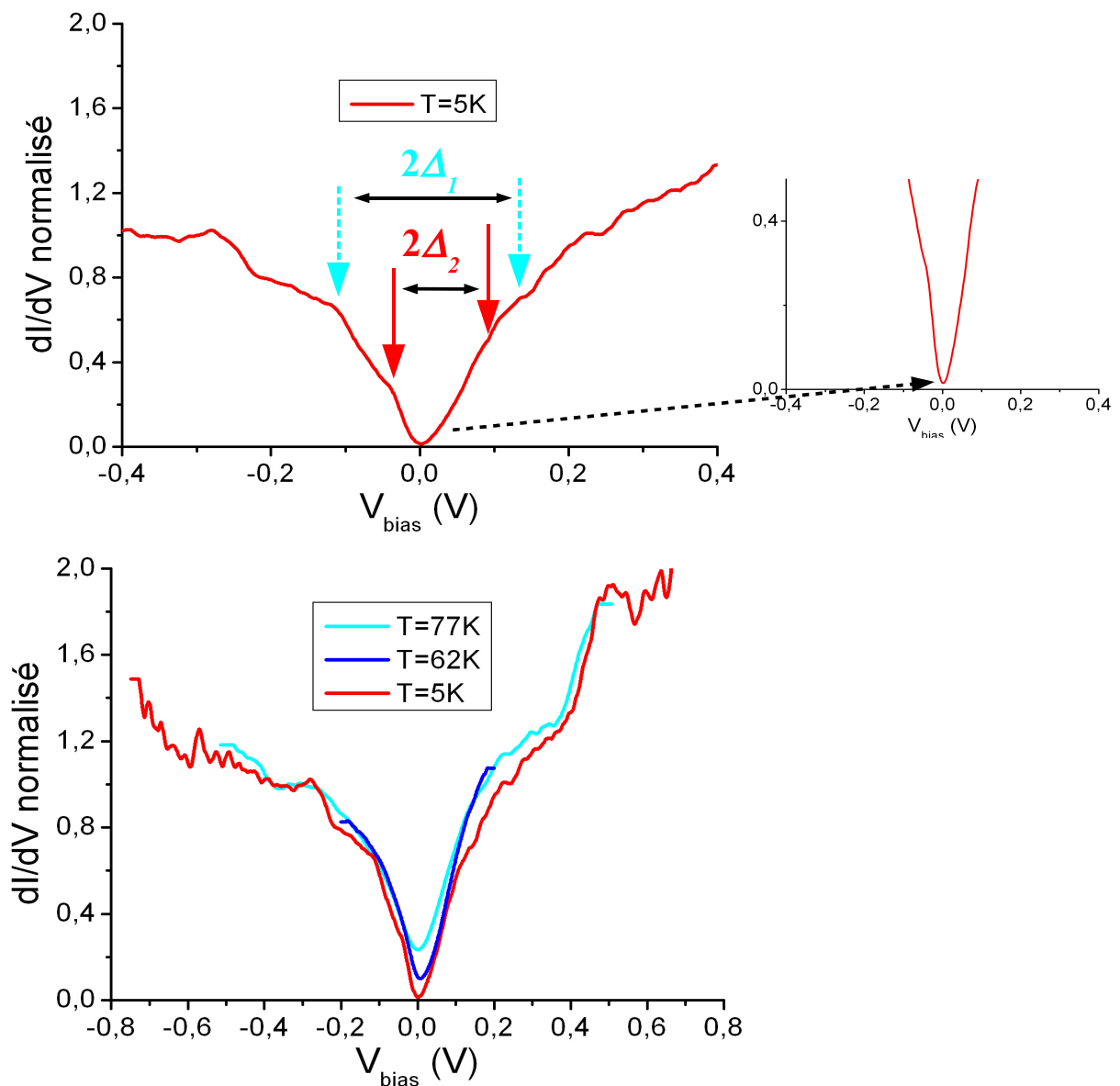


Fig 5.33: Spectroscopies à 5K sur le plan (b,c) de  $\text{NbSe}_3$ . Comparaison avec les spectres obtenus à 77K et à 62K. Chaque spectre est obtenu en dérivant numériquement un grand nombre de courbes  $I(V)$ , mesurées en différents endroits de la surface. Les conductances différentielles sont normalisées par leur valeur à  $V_{\text{bias}} = -0.3\text{V}$ .

Nous avons par contre observé à 5K, de façon non reproductible, un pic de conductance étroit, d'une largeur de l'ordre de 10mV, autour de l'énergie +120mV. Comme ce pic n'a pas été systématiquement observé, il est possible qu'il soit lié à un artefact de mesure, provenant par exemple de la DOS de la pointe. Toutefois, cette énergie correspondant approximativement à celle de  $+\Delta_1$ , et à la valeur symétrique par rapport à  $E_f$  de l'anomalie observée en photoémission, des expériences complémentaires sont nécessaires pour clarifier ce point.

#### 5.4.5.4 Conclusions

Nos résultats spectroscopiques montrent l'existence d'un large pseudo-gap à température ambiante autour de  $E_f$ , qualitativement en accord avec les résultats de mesures tunnel à 260K (Haifeng and Dianlin, 1999) et les résultats de photoémission dans l'UHV à 300K (Schäfer *et al.*, 2001). Nos études à 77K, 62K et 5K montrent de façon cohérente que les spectres obtenus ne sont pas symétriques par rapport à  $E_f$ . Nous suggérons qu'en tout premier lieu, ceci soit dû à la structure multi-bandes complexes de NbSe<sub>3</sub> au voisinage du niveau de Fermi, qui ne possède pas de raison physique particulière pour être symétrique. Ces spectres montrent une condensation progressive des porteurs au niveau de Fermi, et l'apparition de signatures peu marquées dont les énergies s'accordent avec les gaps  $2\Delta_1$  et  $2\Delta_2$  dans les états ODC correspondant, en accord avec l'observation et la caractérisation de ces ODC aux températures correspondantes dans les images STM à courant. Les signatures des gaps  $\Delta_1$  et  $\Delta_2$  sont peu marquées dans les spectroscopies, en accord avec la plupart des résultats expérimentaux obtenus en géométrie de jonction planaire M-I-ODC (Sorbier *et al.*, 1986; Fournel *et al.*, 1996; Haifeng and Dianlin, 1999) ou en « point-contact » (Sinchenko and Monceau, 2003). Ces résultats sont en contraste avec les spectres parfaitement symétriques et présentant de superbes pics au niveau des bords de gap, obtenus par les mesures STM antérieures de (Dai, Slough and Coleman, 1992) en milieu liquide. L'asymétrie des spectres que nous observons est plus marquée, que celle visible dans les résultats de jonction M-I-ODC ou point-contact. Nous pensons que ceci est dû au fait que le STM est particulièrement sensible à la structure de bandes réelle précise du composé pur, en présence d'une barrière de potentiel UHV extrêmement propre, non fluctuante spatialement sur des distances macroscopiques.

### 5.5 Dépendance en température de l'amplitude des ODC: transition de surface extraordinaire pour l'ODC $q_2$ de NbSe<sub>3</sub>

#### 5.5.1 Méthode suivie

Nous présentons maintenant une étude de la dépendance en température des amplitudes de modulation des ODC  $q_1$  et  $q_2$ . Nous montrons en particulier que la température de transition de l'ODC  $q_2$  est plus élevée en surface qu'en volume, d'environ 10 à 15K, conduisant à ce que l'on appelle une transition de surface extraordinaire (voir par exemple Binder, 1983). Nos mesures n'ont pas indiqué de comportement de ce type pour l'ODC  $q_1$ .

Nous sommes intéressés à étudier cette dépendance lorsque nous avons remarqué, de façon surprenante et parfaitement reproductible, qu'à 77K, les images STM montraient toujours des pics satellites plus ou moins diffus correspondant au vecteur  $q_2$ . Nous avons indiqué cela sur la figure 5.15 et sa transformée de Fourier 5.16 (page 142 et suivantes), où les pics associés à  $q_2$ , d'intensité beaucoup plus faible que ceux de  $q_1$ , sont visibles. Nous avons alors décidé d'effectuer des mesures autour de 63K, technique que nous avons déjà utilisée pour le bronze bleu (voir chap. 4.4.4.1 page

84), température qui se situe à quatre Kelvin au-dessus de  $T_{c2}=59\text{K}$ , la température critique de volume de  $q_2$ . A notre surprise, les pics satellites de  $q_2$  sont déjà parfaitement condensés à 63K, et leur intensité est déjà supérieure à celle des pics  $q_1$ . Ceci est illustré sur la figure 5.34 ci-dessous, sur trois images STM à courant constant typiques, balayées dans les mêmes conditions expérimentales  $V_{bias} = -300\text{mV}$  et  $I_t = 100\text{pA}$ , à gauche à 77K, au centre à 63K, et à droite à 5K. Le ratio d'intensité observé entre les pics  $q_2$  et les pics  $q_1$  est seulement légèrement plus grand à 5K qu'à 63K. Ces résultats suggèrent que l'ODC  $q_2$  est déjà condensée à 63K et probablement pas encore complètement à 77K. Ceci nous a conduit à mesurer précisément la dépendance en température de l'amplitude de l'ODC  $q_2$  afin de déterminer sa température de transition en surface.

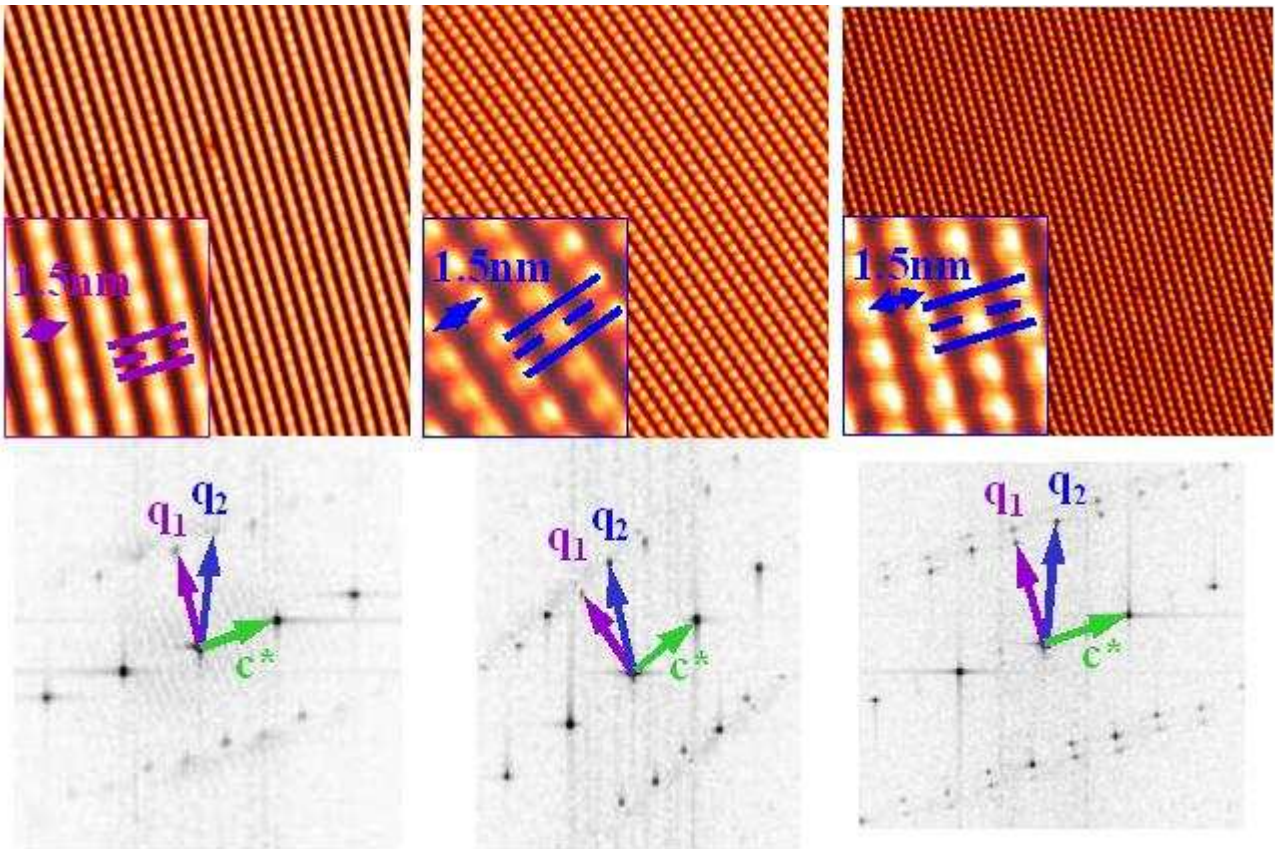


Fig 5.34: Trois images STM à courant constant typiques du plan (b,c) de  $\text{NbSe}_3$ , balayées dans les mêmes conditions  $V_{bias} = -300\text{mV}$  et  $I_t = 100\text{pA}$ , à gauche à 77K, au centre à 63K, et à droite à 5K. Un encart montre pour chaque image une petite zone à plus grande échelle pour plus de clarté, permettant de reconnaître les chaînes I et III observées. En-dessous de chaque image est représentée sa transformée de Fourier. A 77K, on peut noter la présence de satellites condensés  $q_1$  et diffus  $q_2$ . A 63K, i.e. 4K au-dessus de  $T_{c2}$  (du volume), les satellites de l'ODC  $q_2$  sont parfaitement condensés et leur intensité dépassent celle des pics  $q_1$ . Notons la présence d'un second pic satellite au-dessus de  $q_1$  de vecteur  $q_{2g} + q_{2d} - q_1$ . A 5K, le rapport d'intensité entre les pics  $q_2$  et les pics  $q_1$  est légèrement plus grand qu'à 63K. Notons par ailleurs la claire apparition du doublet de vecteur  $q_1$  et  $q_{2g} + q_{2d} - q_1$  et des pics de second ordre à  $q_2 \pm q_1$ .

Nous avons choisi comme paramètre d'ordre de la transition, la somme des amplitudes des pics  $q_{2g}$  et  $q_{2d}$  de premier ordre, présents dans les transformées de Fourier des images STM. La méthode suivie fut de balayer des zones différentes de l'échantillon d'une taille typique donnée, dans des conditions d'imagerie identiques pour chaque température. La gamme de taille choisie fut de  $20 \times 20$  à  $40 \times 40$  nm<sup>2</sup>, qui assure qu'un nombre suffisamment grand (de 15 à 30) de périodes de l'ODC est échantillonné dans une zone donnée, afin d'extraire une amplitude locale précise de l'ODC. Par ailleurs des mesures effectuées en différents endroits de l'échantillon (situés à des distances mutuelles macroscopiques), assurent que celles-ci sont représentatives de la surface totale de l'échantillon. Les conditions d'imagerie choisies sont  $V_{bias} = -300$  mV et  $I_t = 100$  pA, assurant que l'échelle d'énergie sondée est suffisamment grande devant le gap  $\Delta_s \sim 30$ -50 mV de l'ODC  $q_2$  (voir remarques à propos des mesures sur le bronze bleu au chap. 4.4.4.1 page 84), rapporté par les spectroscopie tunnel et cohérent avec nos propres mesures spectroscopiques, et est donc bien représentative de l'ODC  $q_2$  dans les bandes d'énergie concernées. Nous avons par ailleurs effectué des cycles de température, et les résultats obtenus ne dépendent que de la température finale atteinte par le système. Il n'y a donc pas d'hystérésis notable de température.

### 5.5.2 Précautions de mesure

Notre capteur de température est une diode en silicium en contact thermique avec une pièce métallique en molybdène de la tête STM. Ce capteur est situé à proximité de l'échantillon, cette pièce en molybdène étant en bon contact thermique avec l'échantillon via des pièces en alumines. Cela assure que s'il existe un gradient de température entre l'endroit du capteur et l'échantillon, celui-ci doit être faible. Concernant les mesures effectuées aux trois températures suivantes: 5K, 63K et 77K, comme il s'agit de températures directement fixées par celles du cryostat interne rempli du fluide cryogénique adéquat, nous sommes certains qu'il s'agit aussi de la température de toute la tête STM, car au bout d'une journée elle est déjà parfaitement thermalisée.

Les mesures à des température intermédiaires ont été effectuées par une technique de contre-chauffage. La tête STM est d'abord thermalisée à une température cryogénique de base (5K, 63K ou 77K), puis contre-chauffée en utilisant une résistance de chauffage planaire en céramique de  $120 \Omega$  fixée sur une partie du bloc de molybdène de la tête STM, située juste au-dessus de l'échantillon. Cette résistance occupe environ la même surface que celle du support de l'échantillon. Cette résistance est asservie par un système bouclé de contrôle de la température, via un gain PID (Proportionnel - Intégral - Différentiel) à l'aide d'un appareil *Lakeshore DRC-91CA*. Le principe est d'atteindre une température de régime stationnaire, proche de celle souhaitée, résultant d'un équilibre entre la puissance de refroidissement provenant du cryostat vers la tête STM via des tresses de cuivre, et la chaleur dégagée par la résistance de chauffage. Pour la gamme de température étudiée, 20K à 140K, nous avons constaté que ce régime stationnaire était atteint typiquement deux heures après avoir débuté le contrôle de température. Mais l'expérience de STM montre clairement que les piézo-électriques ne sont pas encore thermalisés au bout de cette durée. Il faut attendre typiquement quatre heures après que la température du capteur a atteint la température de consigne pour obtenir une dérive thermique en  $Z$  inférieure à 1 angström en 15-20 minutes, et obtenir ainsi des mesures avec une meilleure sensibilité. Les mesures que nous présentons par la suite ont été effectuées dans ces conditions supérieures de mesure. Par ailleurs, dans le cas de mesures avec ce système de contre-chauffage, il y a toujours un gradient thermique au sein de la tête STM. Compte tenu de la bonne conductivité thermique des matériaux utilisés, et des petites distances séparant ces différents éléments, nous estimons que pour les températures de consigne les plus éloignées de 77K auxquelles nous avons travaillé (autour de 140K), la différence de température entre celle indiquée par le capteur de température et la température réelle de l'échantillon, doit être au plus de quelques Kelvin.

Il y a toutefois une chose à laquelle il faut faire attention, qui concerne la variation importante des coefficients piézo-électriques avec la température. Elle est approximativement linéaire dans la gamme que nous avons étudiée, et les coefficients piézo-électriques augmentent environ d'un facteur 1.4 lorsque la température est multipliée par deux. Cet aspect est important car la variation du coefficient piézo-électrique affecte directement la mesure des corrugations en  $Z$  mesurées par STM. Il faut donc ou bien calibrer les mesures en  $z$  à chaque température, ce qui est lourd et délicat, ou simplement corriger les mesures obtenues par la calibration connue des piézo-électriques. Nous avons choisi, pour la mesure de la dépendance en température de  $q_2$  une autre solution, consistant à utiliser la seconde ODC  $q_1$ , dont l'amplitude varie très peu dans la plage de températures étudiées (ce que nous avons vérifié), pour normaliser l'amplitude de  $q_2$  à chaque température. Ceci a l'avantage d'éviter les problèmes liés à une éventuelle mauvaise calibration des piézo-électriques, ou à une évolution de celle-ci dans le temps. Pour la mesure de  $q_1$ , cette méthode ne fut pas possible, et nous avons corrigé les mesures par la courbe de calibration des coefficients piézo-électriques.

### 5.5.3 Cas du système IML de Pb sur Si(111) reconstruite $7 \times 7$

Des mesures similaires à celles que nous avons effectuées ont été menées récemment par STM sur un système bidimensionnel, constitué d'une monocouche de plomb déposée sur une surface de Si(111) reconstruite  $7 \times 7$  (Brihuega, 2005). Ce système présente une transition vers un état ODC de surface (dans la couche de Pb) autour de 90K. Ces auteurs ont caractérisé le comportement critique du paramètre d'ordre et de la susceptibilité couplée au paramètre d'ordre. Ceci fut obtenu en traçant la dépendance en température de l'amplitude des pics ODC apparaissant dans la TF des images STM, pour des conditions d'imagerie fixée. Dans le cas de Brihuega *et al.*, leur système est en quelque sorte un « pur » système de surface, dans le sens que le volume ne subit pas de transition de phase vers un état ODC, même si bien sûr, la monocouche de Pb est couplée à un substrat via la surface reconstruite de silicium. Dans ce système, il n'y a qu'une seule ODC, et ces auteurs ne précisent pas quelles sont les précautions suivies vis-à-vis de ce problème de dépendance en température des coefficients piézo-électriques.

Par ailleurs, il semble que dans leur cas, il faille absolument réussir à conserver la pointe STM dans le même état électronique tout au long de la série de mesures, car un changement de l'état de la pointe peut entraîner un changement notable dans la mesure de l'amplitude de l'ODC, ce que nous avons observé expérimentalement. Ceci fausse alors les mesures complètement. Dans notre cas, la normalisation par l'amplitude de l'ODC  $q_2$  a l'avantage supplémentaire de limiter fortement ces variations. En effet, on peut à bon droit imaginer que le recouvrement entre les orbitales électroniques de la pointe et celles des états associés à l'ODC  $q_1$  d'une part, et le recouvrement entre les orbitales électroniques de la pointe et celles des états associés aux ODC  $q_2$  d'autre part, sont semblables puisque les orbitales des atomes de Se impliquées sont de même type. Ainsi, si un changement d'état de l'extrémité de la pointe se produit, la corrugation des ODC  $q_1$  et  $q_2$  change, mais le rapport entre l'amplitude des ODC  $q_1$  et  $q_2$  mesuré par STM ne change pas trop. Nous avons constaté cela expérimentalement, ce qui nous a conforté dans l'idée d'utiliser ce type de normalisation. Ce problème de stabilité de l'état de la pointe dans le temps, est très certainement le point critique de ce type de mesure avec la technique de STM. Les artefacts sont nombreux et il faut y prendre garde. Mentionnons que lorsque nous avons contacté Brihuega *et al.* pour leur demander comment ils avaient résolu ces problèmes de dépendance en température des coefficients piézo-électriques, et les problèmes liés au changement d'état électronique incontrôlé de la pointe pendant une série de mesures, ils ne nous ont tout simplement pas répondu !



#### 5.5.4 Dépendance en température de l'ODC $q_2$

Sur la figure 5.35, nous montrons une série d'images typiques à petite échelle ( $10 \times 10 \text{ nm}^2$ ), chacune étant balayée à une température donnée entre 5K et 78K. Les chaînes I, II et III sont indiquées sur les images prises à 5K et à 78K, et sont de même reconnaissables sur les autres images qui sont balayées avec la même orientation proche de  $45^\circ$ . L'analyse de l'amplitude de l'ODC  $q_2$ , normalisée à celle de  $q_1$  montre qu'elle ne varie pas beaucoup jusque vers 62K, puis diminue fortement entre 62K et 78K. Ceci est très visible en comparant l'image à 62K où les deux ODC  $q_1$  et  $q_2$  sont fortement développées, avec les images à 68K, 73K et 78K, où l'amplitude de l'ODC  $q_2$  sur les chaînes I diminue progressivement. Cette diminution de l'amplitude de l'ODC  $q_2$  sur les chaînes I s'accompagne d'une diminution simultanée spectaculaire de l'effet de battement présent sur les chaînes III, dû, comme nous l'avons vu précédemment, à la présence d'une modulation  $q_2$  inattendue sur ces chaînes. A 78K, la modulation de vecteur  $q_2$  est devenue presque invisible dans l'image et les fronts de l'ODC  $q_1$  sur les chaînes III sont redevenus quasiment parallèles et réguliers, l'effet de battement ayant quasiment disparu.

Les transformées de Fourier d'images typiques, extraites d'images STM à plus grande échelle, pour ces mêmes températures, sont représentées sur la figure 5.35 au-dessus (5, 20 et 62K) et au-dessous (68, 73 et 78K) des images correspondantes. L'évolution des rapports d'intensité de  $q_2$  par rapport à  $q_1$  correspondent aux observations faites pour les images. Par ailleurs, notons que l'intensité du pic ( $q_{2g} + q_{2d} - q_1$ ), formant avec  $q_1$  le doublet que nous avons décrit en détail précédemment, diminue par rapport à celle de  $q_1$  lorsque la température augmente, et ce de façon importante, bien avant que l'intensité de  $q_1$  n'est commencée à diminuer significativement. Ceci est en accord avec ce que nous avons décrit précédemment, et illustré sur la figure 5.34 page 172. Le tracé de la dépendance en température du paramètre d'ordre (PO) que nous avons défini précédemment est représenté sur la figure 5.36 par des carrés rouges.



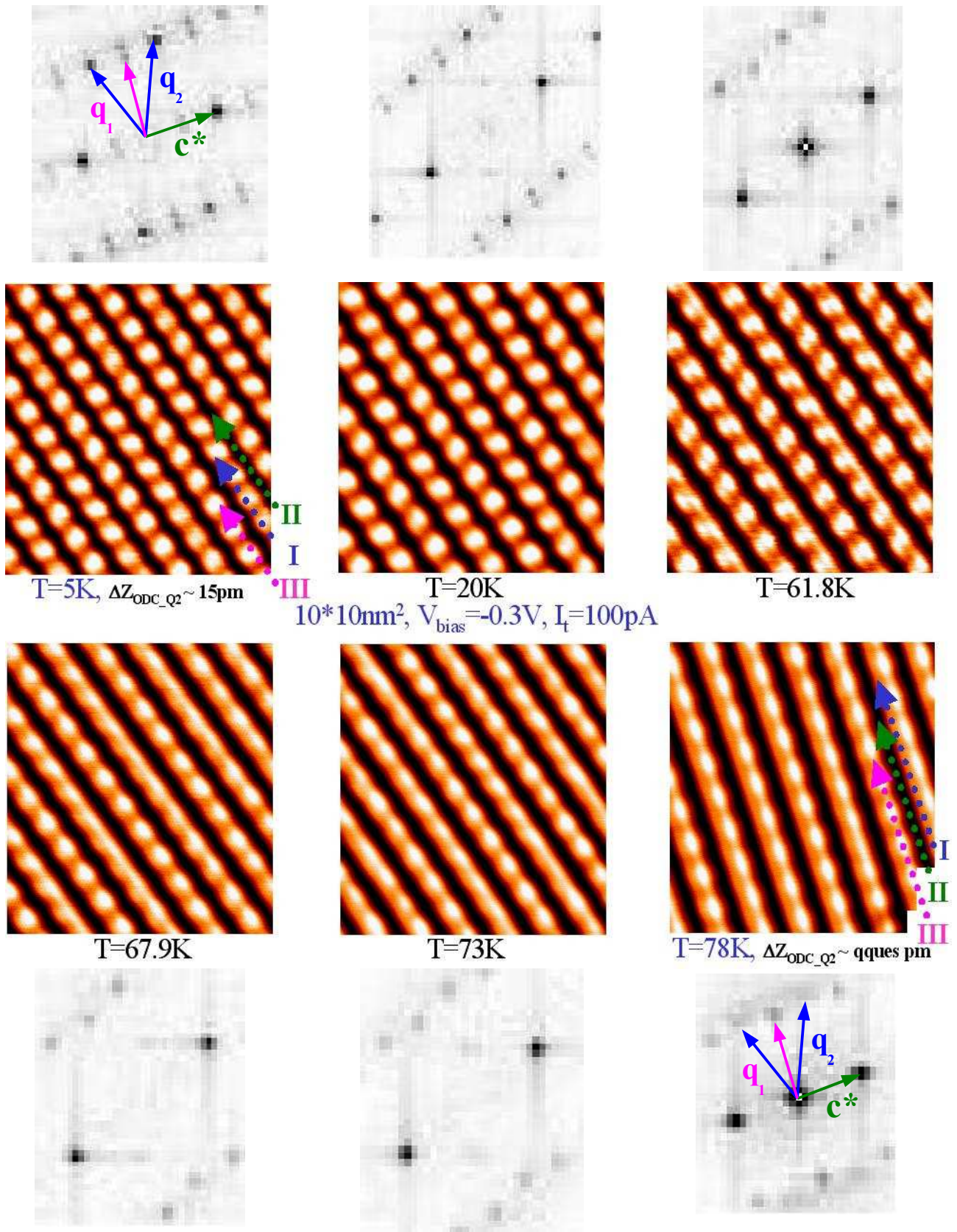


Fig 5.35: Série d'images STM typiques, illustrant la dépendance en température de l'ODC  $q_2$  entre 5K et à 78K. La transformée de Fourier typique à chaque température est indiquée au-dessus (5, 20 et 62K) ou au-dessus (68, 73 et 78K) de chaque image correspondante.

Les barres verticales ne sont pas des barres d'erreurs mais indiquent la dispersion des mesures sur la surface de l'échantillon.

Nous avons indiqué, par comparaison, les résultats de rayons X (Fleming, Moncton and McWhan, 1978) et d'effet tunnel CDW-CDW (O'Neill et al., 2006). Dans le cas des rayons X, le PO est la racine carrée de l'intensité des pics  $q_2$ , proportionnelle à la distorsion de réseau. Dans le cas du CDW-CDW tunneling, le PO est le double gap électronique  $4\Delta_2$ .

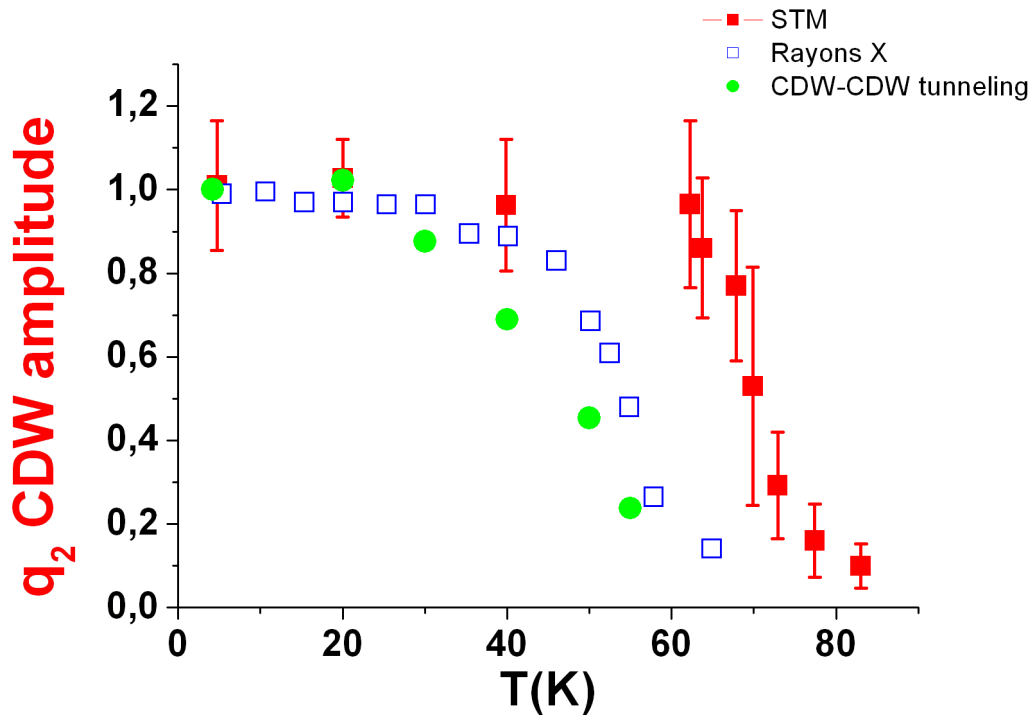


Fig 5.36: Dépendance en température du paramètre d'ordre (PO) de l'ODC  $q_2$  mesuré par STM (carrés rouges). Les barres verticales indiquent la dispersion des mesures sur la surface de l'échantillon. Par comparaison sont indiqués les résultats des mesures de rayons X (Fleming, Moncton and McWhan, 1978) et d'effet tunnel CDW-CDW (O'Neill et al., 2006). Les trois sont normalisés à leur valeur basse température. Dans le cas du STM le PO est l'amplitude des pics  $q_2$ , normalisée à celle de  $q_1$ , obtenu à partir des transformées de Fourier des images STM. Dans le cas des rayons X, le PO est la racine carrée de l'intensité des pics  $q_2$ , proportionnelle à la distorsion de réseau. Dans le cas du CDW-CDW tunneling, le PO est le double gap électronique  $4\Delta_2$ . La température de transition de l'ODC  $q_2$  pour la surface libre du plan (b,c) de  $NbSe_3$ , mesurée par STM, est environ 10 à 15K plus élevée que la température de transition de volume ou de la surface non libre.

Ces résultats mettent en évidence pour l'ODC  $q_2$  une température critique de transition à la surface  $T_{c2\_surface}$ , plus élevée de 10 à 15K, que celle habituellement rapportée par les autres techniques expérimentales. Notons également que cette transition semble plus abrupte à la surface que dans le volume, même si la dispersion des mesures sur la surface est relativement importante. Cette dispersion des mesures traduit le fait qu'en différents endroits de l'échantillon, la corrugation

mesurée pour l'ODC n'est pas la même. En particulier, nous avons trouvé une dépendance claire de cette corrugation avec les défauts présents sur la surface: la corrugation est d'autant plus importante qu'il y a plus de défauts dans la zone mesurée. Comme on peut le voir, ceci est dramatiquement accentué au voisinage de la transition (vers 70K) où la barre observée est la plus importante. Il semble qu'une interprétation possible de nos mesures est que suivant les zones de l'échantillon, la transition ne se produit pas de manière homogène partout. Les zones ayant peu de défauts transiteraient à une température légèrement plus élevées que celles ayant plus de défauts. Ces questions demandent à être étudiées plus en détail et systématiquement, mais nos mesures semblent bien indiquer cette tendance. L'étude locale de cet aspect de la transition en surface pourrait apporter des éléments précieux aux différentes théories, les deux extrêmes étant celles de couplage fort ou de couplage faible, s'affrontant pour décrire la situation de  $\text{NbSe}_3$ .

Pour le volume, on a typiquement  $T_{c2\_volume} \sim 60\text{K}$ , illustré ici par les résultats de rayons X de Fleming, Moncton and McWhan. Des mesures récentes de Latyshev *et al.* (Latyshev *et al.*, 1999), ont montré que l'amincissement de l'épaisseur de l'échantillon, par gravure sèche (RIE), augmente  $T_{c2\_volume}$  jusqu'à environ 64K lorsque l'épaisseur vaut entre 20 et 100nm. Au-dessus de 200nm, la  $T_{c2}$  retrouve la valeur de volume, et en-dessous de 20nm elle chute rapidement. Cet effet est attribué par ces auteurs, comme dans le cas des supraconducteurs conventionnels, à un changement du spectre de phonons, lié aux réductions des dimensions, induisant une augmentation du couplage électron-phonon et donc une augmentation de  $T_{c2}$ . Dans notre cas, il est vrai que le clivage diminue de manière non contrôlée l'épaisseur de l'échantillon, qui est typiquement micronique au départ, mais d'après ces résultats de Latyshev *et al.*, l'ampleur du changement maximum attendu, est nettement plus petit que celui que nous observons. Par ailleurs, les points de mesure obtenus à 5K, 77K, et autour de 63K, ont été obtenus sur de nombreux échantillons différents, rendant peu probable un effet répété d'épaisseur spécifiquement faible ( $t < 200\text{nm}$ ).

Quant aux mesures d'effet tunnel autre que le STM (voir chap. 5.3.2 page 129), nous avons déjà souligné que celles-ci sonde également la surface. Mais aucune de ces expériences répertoriées ne sonde la surface libre, puisqu'il s'agit ou bien de dispositifs de type jonction planaire ou bien d'effet tunnel à travers  $\text{NbSe}_3$  lui-même via une jonction nanostructurée. Toutes ces expériences rapportent des résultats pour  $T_{c2}$  en accord avec la valeur de volume. Les mesures de contact ponctuel de Sinchenko *et al.* (Sinchenko and Monceau, 2003) sont par contre bien effectuées directement sur la surface de  $\text{NbSe}_3$  et rapportent également des valeurs de  $T_{c2}$  en accord avec la valeur de volume. Ces expériences n'étant pas effectuées sur une surface clivée sous vide, nos résultats suggèrent que les propriétés sondées peuvent être différentes de celles de la surface libre, tout comme notre travail a montré une différence importante entre les travaux de STM effectué à l'air ou en milieu cryogénique liquide et ceux effectués sous UHV. Par ailleurs il n'existe pas de résultats de photoémission étudiant la dépendance de  $\Delta_2(T)$ , ni de résultats de rayons X en incidence rasante pour effectuer la comparaison avec nos mesures de surface. Avant de discuter ces résultats, nous présentons le même type d'étude en température pour l'ODC  $q_1$ .

### 5.5.5 Dépendance en température de l'ODC $q_1$

Nous avons effectué la même étude de dépendance en température pour l'ODC  $q_1$ . La méthode suivie est la même que celle décrite précédemment (voir trois premiers sous-chapitres du chap. 5.5 page 171), à ceci près qu'il n'est plus possible de normaliser l'amplitude de l'ODC  $q_1$  par un signal qui changerait dans les mêmes proportions lors d'un changement d'état électronique de la pointe STM. Nous avons essayer la normalisation par la corrugation transverse aux chaînes, mais cela ne s'est pas révélé satisfaisant, car les résultats obtenus sont dépendants de l'état de la pointe. Nous



avons donc pris le parti de ne comparer entre elles que les mesures effectuées avec une même pointe sur un échantillon donné. Lors d'un changement de l'état de la pointe STM à une température donnée, nous avons affecté aux mesures résultant de ce nouvel état, la valeur moyenne des résultats des mesures avant le changement d'état. Ceci semble légitime dans la mesure où malgré le changement d'état de la pointe, on continue à mesurer l'ODC  $q_1$  à la même température. Ce procédé a donné des résultats satisfaisants, même s'il n'est pas direct, puisqu'il faudrait idéalement mesurer toujours la surface avec la pointe STM dans le même état. La gamme de température sondée est 5K – 140K. Nous n'avons pas réussi à obtenir d'images stables à température plus élevée. La raison de ce phénomène n'est pas claire, mais comme nous ne disposons par ailleurs que de peu de temps pour faire ces mesures en fin de thèse, nous n'avons pas pu éclaircir cela par la suite. Des mesures complémentaires au-dessus de 140K serait souhaitable à obtenir. D'autre part, comme nous l'avions indiqué précédemment, nous avons pris en compte la variation des coefficients piézo-électriques avec la température. Enfin, l'incertitude sur la température de l'échantillon est plus élevée ici que pour l'étude de  $q_2$ , car les gradients de température existant entre le capteur et l'échantillon sont plus importants du fait de la gamme plus élevée des températures sondées. Toutefois, une fois le régime stationnaire bien établi, nous estimons que la différence devrait être au plus de quelques Kelvin.

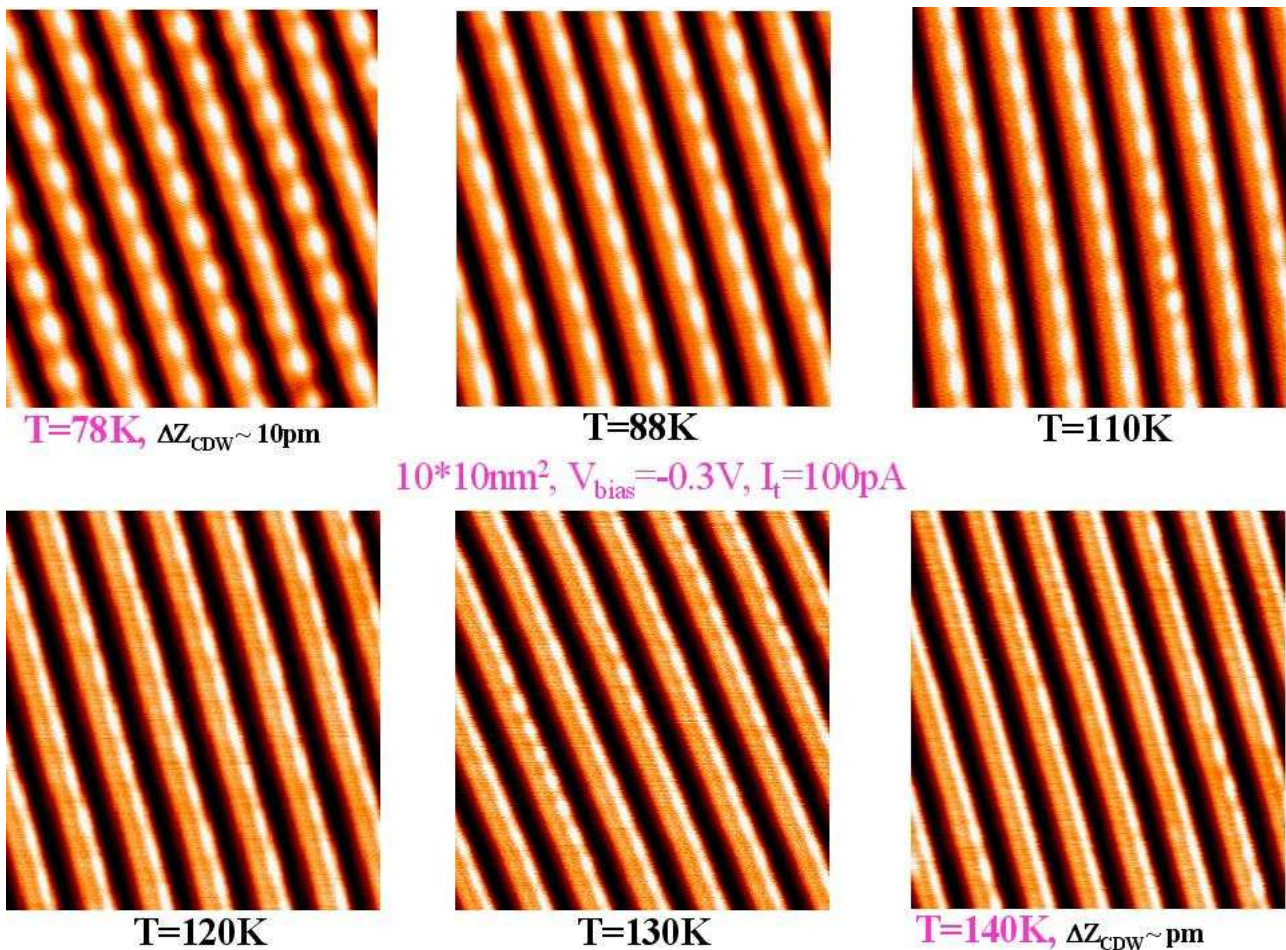


Fig 5.37: Série d'images STM typiques, illustrant la dépendance en température de l'ODC  $q_1$  entre 78K et 140K. Tandis que pour  $T \leq 110K$  l'ODC  $q_1$  est bien visible et développée

Tandis qu'à 78K et en-dessous, la corrugation de l'ODC est typiquement de  $0.1\text{\AA}$ , on peut voir qu'à partir de 110K, l'amplitude de l'ODC commence à diminuer significativement, pour devenir de l'ordre du pm à 140K. Quantitativement, ceci se traduit sur le graphe de la figure 5.38, où nous avons reporté par des ronds rouges l'amplitude du pic  $q_1$  en fonction de la température entre 5K et 140K. Comme précédemment, les barres verticales représentent la dispersion des mesures à la surface de l'échantillon. Nous pensons qu'elles sont de plus faible amplitude que celles obtenues pour  $q_2$ , car au total moins de mesures ont été obtenues à des endroits significativement différents de l'échantillon. Cet aspect nécessite des mesures complémentaires pour être clarifié et pour pouvoir effectuer la comparaison avec  $q_2$ . Par ailleurs, nous avons indiqué, par comparaison, les résultats de rayons X récents de Rouzière *et al.* (Rouzière *et al.*, 1999), montrant que typiquement la température de transition de volume est d'environ 144K pour un échantillon pur (courbe en pointillés correspondant aux croix). Nos mesures montrent que l'amplitude de l'ODC est déjà plus de 10 fois plus faible à 140K qu'à 5K, donc même si nous ne disposons pas de points de mesures au-delà de 140K, nos résultats suggèrent une température critique en surface légèrement supérieure à 140K, donc similaire à celle de volume d'environ 144K.

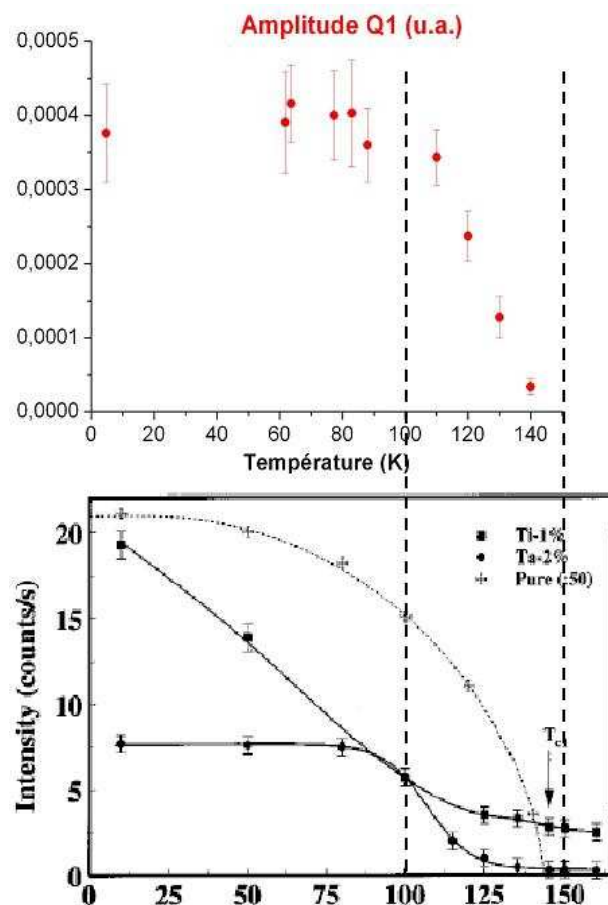


Fig 5.38: Dépendance en température du paramètre d'ordre (PO) de l'ODC  $q_2$  mesurée par STM (carrés rouges). Les barres verticales indiquent la dispersion des mesures sur la surface de l'échantillon. Par comparaison sont indiqués les résultats des mesures de rayons X (Rouzières *et al.*, 1999). La valeur de la température de transition à la surface, mesurée par STM, est supérieure à 140K, en accord avec celle mesurée pour le volume, d'environ 144K.

### 5.5.6 Discussion

Nous discutons maintenant les résultats obtenus concernant le comportement en température des ODC  $q_1$  et  $q_2$  mesurées par STM. Tout d'abord, nos résultats expérimentaux montrent que les paramètres d'ordre choisis pour les ODC  $q_1$  et  $q_2$  décroissent de façon monotone vers 0, suggérant deux transitions du second ordre en surface, comme cela se produit pour le volume. A la surface (100) de NbSe<sub>3</sub>, l'ODC  $q_1$  possède une température de transition similaire à la température de transition de volume. D'autre part, sur cette même surface, l'ODC  $q_2$  possède une température de transition de 10 à 15K plus élevée que celle rapportée pour le volume ou pour des surfaces non préparées sous UHV. La température de transition se détermine classiquement en essayant de fitter simultanément la dépendance en température du paramètre d'ordre et de la susceptibilité couplée à celui-ci, dans la région critique, par des variations en loi de puissance du type:

$$I \propto |t|^\lambda \quad \text{où} \quad t = \frac{T_c - T}{T_c} \quad \text{avec pour} \quad T < T_c, \lambda = 2\beta \quad \text{et pour} \quad T > T_c, \lambda = -\gamma,$$

où les exposants  $\beta, \gamma$  sont les exposants critiques associés au paramètre d'ordre et à la susceptibilité. Ces exposants caractérisent la classe d'universalité de la transition, en fonction du nombre de composantes du paramètre d'ordre, et de la dimension du système. Dans notre cas, nous n'avons pas essayé d'effectuer ceci de façon précise à cause de la dispersion importante des mesures dans la région critique, et du nombre insuffisant de points de mesure pour caractériser le comportement de la susceptibilité. Nos mesures semblent cependant indiquer que pour des températures de transition raisonnables, au vu de la courbe de la figure 5.36, i.e. comprises entre 70 et 75K, l'exposant  $2\beta$  déterminé est inférieur à la valeur 0.5 de champ moyen. La comparaison du comportement du paramètre d'ordre de surface avec celui de volume, illustré par les résultats de Fleming Moncton et McWhan qui donne un exposant  $2\beta$  proche de la valeur de champ moyen, est en accord avec ce résultat.

Toutefois, la surface étant un système 2D, et l'ODC  $q_2$  possédant un paramètre d'ordre à deux composantes continues, la classe de modèle adaptée à notre transition de surface semble être le modèle dit X-Y. Dans ce cas, la transition pourrait être de type Berezinskii-Kosterlitz-Thouless (BKT) (Berezinskii, 1971; Kosterlitz and Thouless, 1973), qui ne se fitte pas exactement de la même manière que celle indiquée ci-dessus pour le volume. Toutefois, cette surface est couplée, plutôt faiblement, au volume. En particulier, le volume étant métallique à la température où se produit la transition de surface, un effet de charge image tendra à stabiliser la formation de l'ODC de surface, par une interaction attractive avec le volume. De plus le désordre, de type piégeage faible, est à prendre en compte également dans la caractérisation précise de la transition. Des travaux théoriques sont nécessaires sur ce point, pour clarifier le comportement de cette transition vers un état ODC incommensurable en surface d'un solide quasi-1D, qui ne sera probablement de type BKT « pur », pour les raisons évoquées ci-dessus. Ces travaux pourraient permettre de caractériser plus précisément le comportement critique de la transition, afin de le comparer à celui du volume. Ces études pourraient, par ailleurs, peut-être apporter des éléments spécifiques, pour expliquer une température critique plus élevée en surface qu'en volume, à cause de ce caractère plutôt bidimensionnelle de la transition de surface, dans le plan (**b-c**), qui n'est pas le plan naturel des fluctuations bidimensionnelles de l'ODC, qui est le plan (**a-b**) (Moudden *et al.*, 1990; Rouzière *et al.*, 1996).

Une possibilité, pour expliquer cette différence de comportement de l'ODC  $q_2$  entre le volume et la surface libre, est de considérer le rôle différent que peuvent jouer les phonons en surface, et dans le volume. En effet, il est bien connu qu'à la surface d'un cristal, les atomes possèdent un déplacement moyen perpendiculaire à la surface, qui est (beaucoup) plus important que pour les atomes de

volume (voir par exemple l'ouvrage de Desjonquères and Spanjaard, 1996). Typiquement, cet écart augmente linéairement avec la température, dès que les modes de phonons sont macroscopiquement occupés. Par exemple pour la surface de tungstène (100) à 300K, l'amplitude des déplacements perpendiculaires à la surface varie environ de 0.04Å à 0.06Å donc d'un facteur 1.5. Ce phénomène est simplement dû au fait que ces atomes du plan supérieur ont une coordinance moins élevée, et n'ont en particulier plus de voisins au-dessus d'eux avec qui interagir répulsivement. Les constantes élastiques liant ces atomes à leurs voisins du plan inférieur, dans la direction perpendiculaire à la surface, sont alors plus faibles, que dans le volume. Ceci donne lieu à des énergies pour les modes de phonons se propageant dans le plan de surface et ayant une polarisation perpendiculaire à celle-ci, inférieures à celles des mêmes phonons se propageant dans le volume. Ces effets de surface peuvent notamment être détecté par diffraction de rayons X en incidence rasante ou par diffraction d'atomes d'hélium.

Les effets des modes de phonons de surface sur un système à ODC, ont récemment fait l'objet d'une étude de diffraction de rayons X en incidence rasante à la surface du composé lamellaire bidimensionnel  $2H-NbSe_2$ . Il a été montré que la température de transition ODC (environ 30K) était plus élevée en surface qu'en volume (Murphy *et al.*, 2003). Dans ce système, une étude par diffraction inélastique de neutrons avait mis en évidence une anomalie de Kohn au-dessus de la température de transition (Moncton, Axe, and DiSalvo, 1975). Une étude plus récente de diffraction inélastique de rayons X en incidence rasante a permis de mettre en évidence qu'à 300K, une anomalie était observée dans le spectre des phonons au vecteur d'onde de l'ODC. Cette étude a révélé que cette anomalie était plus importante en surface et qu'elle se produisait à une énergie inférieure en surface qu'en volume (Murphy *et al.*, 2005). Ces résultats montrent clairement que les modes de phonons de surface peuvent jouer un rôle important sur la transition ODC en surface, pouvant donner lieu à une température critique plus importante en surface, et de manière générale, à un comportement critique en surface différent de celui du volume. Notons bien sûr, que ce n'est pas toujours le cas, comme nous l'avons vu pour le bronze bleu par exemple, dont les études de diffraction de rayons X en incidence rasante semblent montrer que la température de transition et le comportement critique sont les mêmes en surface qu'en volume.

Un travail théorique récent a étudié les conditions nécessaires dans lesquelles une transition de surface « extraordinaire » peut avoir lieu, i.e. dans laquelle la surface s'ordonne à température plus élevée que le volume, pour un système à ODC lamellaire (Brown, Fradkin, and Kivelson, 2005). Ce travail était inspiré par la découverte d'un ordre de charge statique à la surface du composé cuprate NaCCOC par STM (Hanaguri *et al.*, 2004), qui ne semble pas présent statiquement dans le volume de cet échantillon. Cette étude a montré par une approche à la Ginzburg-Landau que si les couplages entre chaque couche, dont la couche de surface, sont identiques, il est improbable que la surface s'ordonne avant le volume. Cependant, les modes de phonons associés à un mouvement des atomes transverses aux couches, tendent à être plus à la surface qu'en volume. Si le couplage de la densité électronique à ces modes est suffisant, une transition extraordinaire peut se produire. Il semble fort probable, que  $2H-NbSe_2$  est un exemple de ce type de mécanisme.

Examinons maintenant la plausibilité d'un tel scénario pour  $NbSe_3$ . Tout d'abord, contrairement au cas de  $2H-NbSe_2$  évoqué ci-dessus, aucune anomalie de Kohn n'a été observée ni par rayons X inélastiques sur un monocristal (Requardt *et al.*, 2002), ni par diffraction inélastique de neutrons sur une assemblée de cristaux (Monceau *et al.*, 1987). Par ailleurs, les expériences de diffraction de rayons X de Moudden *et al.* (Moudden *et al.*, 1990) et de Rouzière *et al.* (Rouzière *et al.*, 1996) ont montré que les fluctuations associées à  $q_1$  et à  $q_2$  sont bidimensionnelles dans le plan ( $\mathbf{a}, \mathbf{b}$ ) et non ( $\mathbf{b}, \mathbf{c}$ ). Elles ont donc toutes les deux une composantes orthogonales aux plans des couches ( $\mathbf{b}, \mathbf{c}$ ). Ces résultats sont cohérents avec les mesures récentes de diffraction inélastique de rayon X de Requardt

*et al.*, montrant que la branche acoustiques transverse susceptible d'être couplée aux états électroniques de vecteurs  $q_1$  et  $q_2$  possède une polarisation suivant  $a^*$ . Enfin, les mesures de van Smaalen *et al.* (van Smaalen *et al.*, 1992) montrent qu'à basse température les deux ODC possèdent des composantes de distorsions suivant  $a^*$ . Nous pouvons donc conclure de ces travaux que l'hypothèse de modes de phonons ayant une composante transverse à la surface ( $b,c$ ) semble bien vérifiée pour  $q_1$  et  $q_2$ . Toutefois, la situation de NbSe<sub>3</sub> n'est pas celle d'un système ODC canonique comme le bronze bleu, où les propriétés observées favorisent une théorie de couplage faible électron-phonon pour expliquer la transition ODC. Cependant, même si le couplage des électrons aux phonons dans le cas de NbSe<sub>3</sub> est d'une nature différente, par exemple forte, il semble cohérent de conclure que cette interaction sera plus forte à la surface qu'en volume, dans la mesure où les phonons impliqués possèdent une composante transverse à la surface. Nous sommes ainsi amenés à supposer que l'effet de la surface serait plus important pour les phonons de  $q_2$  que pour ceux de  $q_1$ . Ceci pourrait être lié à l'orientation particulière des atomes de Se de surface de la chaîne I par rapport à ceux de la chaîne III. En effet, comme on le voit sur la figure 5.8 page 131, les deux atomes Se de la chaîne I sont quasiment dans un plan parallèle à la surface, tandis que la chaîne III présente un seul atome Se en pointe. Les caractéristiques de ces modes de phonons de surface, par rapport à ceux du volume, pourraient être testées expérimentalement par des expériences de diffraction de rayons X inélastiques en incidence rasante, ou de diffraction d'atomes d'hélium.

D'autres mécanismes que ceux liés au rôle des phonons de surface peuvent également être envisagés. En particulier, une structure électronique différente pour la couche de surface, par rapport aux couches de volume est possible. Toutefois les mesures de photoémission et nos mesures STM montrent que les vecteurs ODC  $q_1$  et  $q_2$  impliqués dans les deux transitions sont identiques aux valeurs de volume, à l'incertitude expérimentale près, ce qui implique un mécanisme de nesting similaire, et probablement un remplissage des bandes similaire également. Cependant on peut imaginer que les dispersions des bandes, en particulier dans la direction transverse à la surface, peuvent présenter certaines différences par rapport aux couches de volume en particulier à cause de l'absence de couche supérieure. Les calculs de bandes montrent que la dispersion des bandes responsables de la transition  $q_2$  est beaucoup plus importante suivant  $a^*$  que celles des bandes responsables de la transition  $q_1$  (voir chap. 5.2.4 page 122). C'est ce qui est à l'origine d'un nesting seulement partiel des bandes liées à  $q_2$ , mais probablement total des bandes liées à  $q_1$ . Il est alors possible d'imaginer que le nesting, pour le vecteur  $q_2$ , soit meilleur dans la couche de surface que dans les couches de volume, à cause d'une diminution de la dispersion des bandes liées à  $q_2$  suivant  $a^*$ , suite à l'absence de couche supérieure suivant  $a^{*28}$ . Ce mécanisme a le mérite, par rapport à l'hypothèse des phonons proposée ci-dessus, de faire ressortir une différence qualitative claire expliquant pourquoi  $q_2$  serait principalement affectée et pourrait présenter une température de transition plus élevée en surface qu'en volume, mais pas  $q_1$ .

Enfin, signalons que des calculs récents de Machado-Charry *et al.* (Machado-Charry *et al.*, 2006b), ont étudié la possibilité d'une relaxation de certains atomes de surface vers le volume, mais leurs résultats concluent que ces effets sont marginaux et que la structure de la couche de surface est identique à celles de volume.

---

28 Dans un modèle simple de liaison forte, la largeur de bande dans une direction donnée est proportionnelle à la coordinance des atomes dans cette direction. Les bandes sont donc typiquement moins larges en surface qu'en volume dans la direction perpendiculaire à la surface, ce qui va dans le sens de l'argument avancé (voir par exemple l'ouvrage de Desjonquères and Spanjaard, 1996).



## 5.6 Conclusions générales et Perspectives

### 5.6.1 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons tout d'abord présenté les principales propriétés cristallographiques et physiques de NbSe<sub>3</sub> dans l'état ODC. Puis l'état de l'art, concernant les expériences menées sur NbSe<sub>3</sub> par des techniques sensibles à la surface, principalement la photoémission, les techniques d'effet tunnel autre que le STM, puis le STM, a été présenté. Les résultats expérimentaux que nous avons obtenus par UHV-LT-STM, sur la surface (100) de NbSe<sub>3</sub> clivée in-situ dans l'UHV, ont ensuite été présentés, dans les deux phases ODC successives dans la gamme de température 5-140K.

Dans une première partie, nous avons montré que les résultats obtenus dans les deux phases ODC sont cohérents entre eux, et conduisent à l'observation successive de deux ODC présentes dans le plan de surface avec les valeurs suivantes pour les vecteurs d'onde  $q_1 = 0.24b^*$  et  $q_2 = 0.26b^* \pm 0.5c^*$ . Ceci montre que, contrairement au cas du bronze bleu présenté au chapitre précédent, chaque ODC de NbSe<sub>3</sub> possède localement comme vecteur d'onde, partout dans le plan de surface (100) de l'échantillon, sa valeur de volume projetée sur la surface (100). Nos mesures offrent une précision bien meilleure des vecteurs de modulation que les mesures STM précédentes (effectuées en milieu non UHV) et sont en bon accord avec les mesures d'ARPES et de diffraction de rayons X.

Par ailleurs, la haute résolution, une résolution atomique de qualité et une grande reproductibilité de nos images STM ont permis l'identification à toute température, des trois types de chaînes différentes (conventionnellement notées I, II, et III) existant dans la maille élémentaire de la surface (100). Ceci a permis de clarifier certaines ambiguïtés soulevées par les mesures STM antérieures, en particulier concernant la question de savoir quelles chaînes sont modulées par quelle(s) ODC. En particulier, à l'inverse des mesures STM précédentes, une dépendance des images STM, à la fois vis-à-vis de l'amplitude de la tension appliquée et de la polarité de cette tension, est clairement établie. Nous avons montré que ce phénomène donne lieu à l'observation des chaînes I, II et III pour les états inoccupés de l'échantillon, et à l'observation des chaînes I et III pour les états occupés de l'échantillon. En accord avec les calculs de structure de bandes récents, nous avons proposé une hypothèse simple pour expliquer la dépendance des images STM vis-à-vis de la polarité. Celle-ci repose sur la position particulière de deux bandes, principalement associées aux états électroniques des chaînes II, par rapport au niveau de Fermi. Pour expliquer la dépendance des images STM vis-à-vis de l'amplitude de la tension appliquée, une hypothèse simple de redistribution du poids spectral, suite à l'ouverture des gaps de Peierls, a été proposée. On s'attend en effet à ce que celle-ci affecte principalement les chaînes I et III, suivant la transition concernée. Les résultats obtenus à tensions appliquées grandes devant les gaps  $\Delta_1$  et  $\Delta_2$  sont en accord avec ce que l'on attend du point de vue cristallin: les chaînes III dominent les images STM dans les deux polarités, à toute température étudiée.

D'autre part, après la première transition, nos mesures montrent que l'ODC  $q_1$  est principalement développée sur les chaînes de type III, avec également une faible contribution sur les chaînes II voisines. Ceci est en bon accord avec les mesures de diffraction de rayons X de van Smaalen *et al.* caractérisant la distorsion de réseau (van Smaalen *et al.*, 1992). Après la seconde transition, les images STM ont un aspect beaucoup plus complexe, dû à la répartition spatiale de nombreuses modulations de période distincte, révélée de façon quantitatives dans les transformées de Fourier de ces images. L'analyse de la distribution des ODC  $q_1$  et  $q_2$  dans les différentes chaînes I, II ou III, requiert une technique de filtrage des transformées de Fourier des images STM. Ces analyses

montrent que l'ODC  $q_1$  est principalement développée sur les chaînes de type III, avec également une faible contribution sur les chaînes II, ce qui est en très bon accord avec les résultats obtenus aux températures supérieures à  $T_{c2}$ , où seule l'ODC  $q_1$  est présente.

Par ailleurs, après la seconde transition, ces analyses montrent que l'ODC  $q_2$  est principalement développée sur les chaînes de type I, mais possède également, de façon surprenante, une contribution importante sur les chaînes III, d'amplitude similaire à la contribution de  $q_1$  sur ces mêmes chaînes. Sur les images STM, ceci est responsable d'un phénomène de battement des périodes légèrement différentes des deux ODC le long des chaînes III, dans la gamme d'énergie typique sondée de quelques centaines de mV, et pour les deux polarités. Ce résultat, concernant la distribution de  $q_2$  dans les trois chaînes est qualitativement différents des résultats des études de rayons X (van Smaalen *et al.*, 1992) et de RMN (Devreux, 1982; Ross, Wang and Slichter, 1986). Ces techniques expérimentales sondent essentiellement les propriétés des atomes Nb, que l'ODC affectent plus fortement que les atomes Se, mais surtout différemment. En accord avec l'hypothèse de Ren et Whangbo (Ren and Whangbo, 1992), nos résultats expérimentaux suggèrent que le STM sonde la ILDOS des atomes de Se de surface, et non des Nb sous-jacents. Il est alors possible que cette distribution surprenante de  $q_2$  dans les trois chaînes, soit due d'une part à la forte hybridation des états électroniques des atomes Se des chaînes I avec ceux des chaînes voisines, et d'autre part au fait que ces états sont transversalement plus délocalisés que ceux provenant des chaînes III, donnant lieu à des propriétés électroniques des atomes Se qualitativement différentes de celles des Nb sous-jacents des mêmes chaînes. Le fait que dans les images STM la modulation  $q_2$  soit en phase sur les trois chaînes, dans l'ordre I-III-II semble fortement soutenir cette hypothèse.

Enfin, de nouvelles super-modulations sont pour la première fois mises en évidence dans la phase de coexistence des deux ODC, indiquant une interaction entre les deux ODC  $q_1$  et  $q_2$ . D'une part, des tâches satellites de second ordre, impliquant les deux ODC, sont observées dans la transformée de Fourier des images STM aux vecteurs  $mc^* + nq_1 \pm pq_2$ , ( $n, p \neq 0$ ) suggérant que certains états électroniques sont modulés par les deux ODC. Ce résultat semble en accord avec les mesures de photoémission de Schäfer *et al.* (Schäfer *et al.*, 2001; Schäfer *et al.* 2003), mettant en évidence un repliement de la bande associée aux états électroniques des chaînes I par le potentiel périodique dû à l'ODC  $q_1$ . D'autre part, de façon très surprenante, les transformées de Fourier de Fourier des images STM montrent que le super-réseau associé au pic satellite  $q_1$ , devient, à la seconde transition, un super-réseau de doublets de pics intenses, aux vecteurs  $q_1$  et  $q_{2g} + q_{2d} - q_1$ . De plus, une structure en peigne est observée à basse température, possédant comme nouvelle périodicité interne, le vecteur  $u = q_{2g} + q_{2d} - 2q_1$ , du doublet des pics  $q_1$  et  $q_{2g} + q_{2d} - q_1$ . L'analyse de Fourier montre que ce phénomène affecte essentiellement les chaînes III, qui sont déjà le siège des modulations  $q_1$  et  $q_2$ . Cet effet donne naissance à une super-modulation à grande distance de vecteur  $u \sim 0.04 b^*$  sur ces chaînes III. Inspirés par la transition incommensurable-incommensurable de NbTe<sub>4</sub>, qui présente une structure en peigne similaire, nous proposons que ce nouvel ordre, en introduisant un couplage entre  $q_1$  et  $q_2$ , permet d'accommoder sur les chaînes III, la différence de commensurabilité entre ces deux périodicités incommensurables. Nous pensons qu'il aurait, en effet, été très étonnant de trouver sur les chaînes III deux modulations ODC de périodes incommensurables restant totalement indépendantes! Nos résultats suggèrent la formation de domaines de périodicité proche de  $q_1$ , séparés par des discommensurations. La période entre deux domaines correspond, aux incertitudes expérimentales près, à  $u \sim 0.04b^*$ . La quasi-périodicité entre  $q_1$  et  $q_2$  étant de fréquence  $0.02b^*$ , notre analyse montre que l'accommodation de la différence de commensurabilité entre ces deux ODC doit alors se faire en incorporant deux domaines successifs de période  $u$ . Nos résultats ne suggèrent aucun couplage entre  $q_1$  et  $q_2$  via la commensurabilité avec le réseau atomique. Comme ce type de nouvelle super-modulation traduisant une interaction entre  $q_1$  et  $q_2$ , n'a pas été rapporté par les techniques de diffraction, nous proposons que cet effet soit spécifique à la DOS des atomes de

sélénium, principalement sondée par STM, et ne soit pas, ou très peu, présent sur les atomes Nb sous-jacents. Ceci pourrait se comprendre par l'hybridation bien moins forte des états électroniques des atomes Nb de type différent (I, II ou III) qu'entre ceux d'atomes Se de type différent. Un effet faible pourrait toutefois être détectable et recherché en diffraction de rayons X aux positions des nouveaux pics satellites, ou en RMN des atomes de sélénium. Nos résultats fournissent un premier exemple de couplage direct dans l'état statique entre les ODC  $q_1$  et  $q_2$ , après les démonstrations expérimentales de couplage dans le régime dynamique (Richard and Monceau, 1980; Li *et al.*, 2001; Ayari *et al.*, 2004).

Dans une seconde partie, nous avons étudié la dépendance en température de l'amplitude des ODC  $q_1$  et  $q_2$  sur le plan (100) de surface de NbSe<sub>3</sub>. Nous avons choisi comme paramètre d'ordre des transitions, l'amplitude des pics satellites  $q_1$  et  $q_2$ , mesurée à partir des transformées de Fourier des images STM. Les résultats expérimentaux montrent que l'ODC  $q_2$  révèle à la surface une transition de phase extraordinaire, dans le sens où sa température de transition est de 10 à 15K plus élevée que dans le volume ou sur une surface non libre. Le comportement de cette transition en surface montre également des différences par rapport au comportement de volume: elle ne suit pas un comportement de champ moyen et est plus abrupte en approchant de  $T_{c\_surface}$ . Au contraire, l'ODC  $q_1$ , malgré des incertitudes expérimentales plus importantes sur la valeur précise de la température de l'échantillon, montre une température de transition en accord avec les résultats obtenus par les autres techniques expérimentales. Deux mécanismes simples, mettant en exergue des propriétés spécifiques de la surface par rapport au volume, ont été proposés pour expliquer la transition extraordinaire de l'ODC  $q_2$ , n'excluant toutefois pas que d'autres mécanismes plus complexes puissent avoir lieu.

Le premier mécanisme proposé fait suite aux résultats expérimentaux découverts sur le composé bidimensionnel 2H-NbSe<sub>2</sub>, qui présente une transition ODC autour de 30K. Des résultats de diffraction élastique et inélastique de rayons X en incidence rasante (Murphy *et al.*, 2003; Murphy *et al.*, 2005) ont mis en évidence une température de transition plus élevée en surface qu'en volume, et un mode de phonon plus mou en surface que dans le volume. Ces observations expérimentales semblent pouvoir être expliquée par la proposition faite par Brown, Fradkin et Kivelson (Brown, Fradkin, and Kivelson, 2005) reposant, pour des composés lamellaires à ODC, sur l'existence de modes de phonons plus mous dans le plan d'une surface libre que dans le volume si la polarisation des modes de phonons possède une composante perpendiculaire à la surface. Si le couplage de la densité électronique à ces modes de phonons est suffisant, une transition de surface extraordinaire peut avoir lieu. Concernant maintenant la plausibilité d'un tel mécanisme pour NbSe<sub>3</sub>, les expériences de diffraction de neutrons (Monceau *et al.*, 1987), de rayons X (Moudden *et al.*, 1990; van Smaalen *et al.*, 1992; Rouzière *et al.*, 1996), de diffraction inélastique de rayon X (Requardt *et al.*, 2002) ont contribué à montrer que les modes de phonons de NbSe<sub>3</sub> couplés aux ODC  $q_1$  et  $q_2$  vérifieraient l'hypothèse ci-dessus, i.e. auraient une polarisation essentiellement suivant  $a^*$ , donc transverse aux couches. Nos résultats expérimentaux suggéreraient alors que l'effet de la surface libre, serait plus important pour les phonons couplés à  $q_2$  que pour ceux couplés à  $q_1$ . Dans le volume, un couplage plus fort des phonons couplés à l'ODC  $q_2$  dans la direction  $a^*$ , que celui des phonons couplés à  $q_1$  dans la même direction pourrait expliquer un tel comportement en surface. Ces hypothèses doivent être confrontées à des expériences étudiant le spectres des phonons de surface par rapport à ceux de volume. Toutefois, l'anomalie de Kohn n'ayant pas été observée dans NbSe<sub>3</sub>, ces résultats seront peut-être difficile à mettre en évidence.

Le second mécanisme repose sur la possibilité d'un meilleur nesting pour le vecteur  $q_2$ , dans la

couche de surface que dans les couches de volume. Ceci pourrait avoir lieu à cause d'une diminution de la dispersion des bandes nestées par  $q_2$ , suivant  $a^*$ , suite à l'absence de couche supérieure suivant  $a^*$ . Ce mécanisme a le mérite, par rapport à l'hypothèse des phonons proposée ci-dessus, de faire ressortir une différence qualitative plus claire, expliquant pourquoi  $q_2$  et non  $q_1$ , serait principalement affectée et pourrait présenter une température de transition plus élevée en surface qu'en volume. En effet, les bandes nestées par  $q_2$  possèdent une dispersion beaucoup plus importantes suivant  $a^*$  que celles nestées par  $q_1$  suivant cette même direction. Pour être validé, ce mécanisme doit être confronté à des mesures expérimentales permettant de comparer structure de bandes de volume et de surface.

Enfin, nous avons souligné que des mécanismes plus complexes que ces deux mécanismes simples proposés, peuvent être à prendre en considération également. Par exemple, un effet de dimensionnalité en surface, différent de la dimensionnalité en volume doit être examiné dans le cadre d'une théorie BKT prenant en compte un couplage avec le volume et avec un désordre faible.

### 5.6.2 Perspectives

Nous donnons maintenant quelques perspectives intéressantes au travail de recherche que nous avons effectué.

Tout d'abord, les nouvelles super-modulations observées doivent être analysées plus en détail. En particulier, le fait que le doublet de pics aux vecteurs  $q_1$  et  $q_{2g} + q_{2d} - q_1$  n'affecte essentiellement que les chaînes III doit être confirmé par d'autres expériences STM. Il serait souhaitable de mieux caractériser la modulation à grande distance, induite par ce doublet, par des images STM à plus grande échelle, conservant toutefois la résolution atomique pour permettre la localisation précise des différents pics dans le plan de Fourier. Par ailleurs, il serait souhaitable de confirmer, par diffraction de rayons X, l'existence d'un signal pour le deuxième pic  $q_{2g} + q_{2d} - q_1$  constituant le doublet, et d'une structure en peigne possédant le vecteur caractéristique  $u$ . Si comme nous l'avons proposé, cet effet provient essentiellement de la DOS des atomes Se, il devrait y avoir tout de même, un signal de faible intensité observable dans le volume. Par ailleurs, des expériences de RMN des atomes Se seraient également très précieuses. En particulier, cela permettrait de vérifier si les chaînes III sont bien affectées par les deux ODC à basse température, et si la présence de modulations additionnelles impliquant les deux vecteurs sont également détectées. De manière générale, toutes les techniques sélectives entre les deux espèces atomiques Nb et Se seraient complémentaires à nos mesures.

Il serait intéressant de mesurer la dépendance en température des gaps  $\Delta_1$  et  $\Delta_2$  par STS, et de voir si les dépendances suivies sont analogues à celles observées en mesurant l'amplitude des ODC directement. Toutefois, nous avons vu que les caractéristiques spectrales de ces gaps sont faibles, et qu'en particulier, elles ne présentent pas de pics marqués aux valeurs des gaps. Ceci peut constituer une difficulté pour mesurer précisément les gaps, mais cette expérience permettrait de confronter de nouveaux résultats à ceux que nous avons obtenus.

D'autre part, en analogie avec ce que nous avons proposé pour le bronze bleu, des expériences de STM sur des composés de NbSe<sub>3</sub> dopés au tantale ou au titane présenterait un grand intérêt pour étudier localement la réponse de l'ODC à des impuretés iso- et non iso-électroniques. En effet, l'étude locale du piégeage de l'ODC par des impuretés connues et introduites de manière contrôlée couplée à des mesures STS, pourrait révéler d'importantes contributions, tout comme des

expériences pionnières ont déjà démontré que le STM pouvait mesurer l'effet d'une impureté ponctuelle sur un gaz d'électrons bi- ou tridimensionnel (Crommie, Lutz and Eigler, 1993; van der Wielen, van Roij, and van Kempen, 1996), ou sur un composé supraconducteur (Yazdani *et al.*, 1997). Ces composés étant déjà étudiés par ailleurs par d'autres techniques expérimentales (DiCarlo *et al.*, 1994; Rouzière *et al.*, 1999) les résultats de STM pourront être recoupés avec profit avec ceux de volume. En particulier, comme nous l'avons indiqué au chapitre 5.4.2.4 page 144, nous avons observé un exemple de piégeage fort de l'ODC  $q_1$  dans NbSe<sub>3</sub>, avec un déphasage de  $\pi$  des maxima de l'ODC de part et d'autre du défaut, les chaînes voisines n'étant pas notablement affectées par la présence de ce défaut. Ceci montre que l'étude locale par STM de défauts introduits de manière contrôlée devrait être également possible, et n'a pas encore été menée, à notre connaissance.

Par ailleurs l'étude d'états microscopiques de type soliton prédit par la théorie (Anderson, 1998), et récemment observés par Latyshev *et al.* (Latyshev *et al.*, 2005) aux énergies  $2\Delta_1/3$  et  $2\Delta_2/3$  par effet tunnel cohérent dans une jonction nanostructurée à l'intérieur d'un seul monocristal de NbSe<sub>3</sub>, laisse penser qu'il serait possible d'observer de tels états par STS également, à condition de préparer un échantillon suffisamment aminci.

Enfin, comme nous l'avons mentionné également pour le bronze bleu, des expériences de STM, couplées à du transport non linéaire pourraient s'avérer extrêmement précieuses pour étudier localement des phénomènes liés à la dynamique des ODC et de ses défauts.

## 6 Conclusion Générale

Avec un STM fonctionnant sous ultra-haut vide (UHV) et à basse température, nous avons étudié les états onde de densité de charge (ODC) de deux composés quasi-unidimensionnels (quasi-1D) inorganiques parmi les plus étudiés: le bronze bleu de rubidium  $\text{Rb}_{0.3}\text{MoO}_3$  et  $\text{NbSe}_3$ . Ces deux composés étant lamellaires, nous avons étudié les surfaces naturelles de clivage de ces matériaux, à savoir  $(\bar{2}01)$  pour  $\text{Rb}_{0.3}\text{MoO}_3$  et  $(100)$  pour  $\text{NbSe}_3$ , que nous avons clivées *in-situ*, i.e. dans l'UHV. Les techniques de volume montrent que l'ODC est essentiellement localisée sur les atomes de métaux de transition. A la surface de ces deux composés, les mesures STM montrent une distribution spatiale des ODC qualitativement différente de celle du volume. Nos résultats suggèrent que cette différence a lieu car le STM sonde la densité locale d'états (LDOS) électroniques de surface, dans laquelle ces atomes métalliques profonds ont une contribution négligeable. Nos résultats montrent de claires différences qualitatives et quantitatives par rapport aux mesures STM antérieures. Nous montrons qu'une préparation *in-situ* de ces surfaces est nécessaire, pour avoir accès aux véritables propriétés électroniques locales de surface de ces composés, ce qui n'était pas réalisé dans les études antérieures.

En particulier, nos mesures montrent pour la première fois, qu'à la surface  $(\bar{2}01)$  de  $\text{Rb}_{0.3}\text{MoO}_3$ , l'ODC peut être visualisée et étudiée par STM. Cependant, nos images montrent de façon surprenante, qu'à cause d'un effet de surface, la contribution principale de l'ODC ne se trouve pas sur les chaînes conductrices de la structure, mais sur les octaèdres de type I, participant peu à la formation de l'ODC. Des calculs *ab initio* de la densité locale d'états intégrée en énergie (ILDOS) au voisinage de la surface, montrent que cette contribution provient des atomes d'oxygène de surface de ces octaèdres.

De plus, nos mesures mettent en évidence un phénomène nouveau dans les systèmes quasi-1D, à savoir l'existence d'inhomogénéités de surface de la composante  $q_b = 2k_f$ , parallèle aux chaînes, du vecteur d'onde de l'ODC. Alors que la valeur de volume vaut  $q_b = 0.75$ , l'amplitude des inhomogénéités mesurées s'étend d'environ 0.65 à 0.80, et celles-ci ont lieu sur une échelle typique de l'ordre du micromètre. Soutenue par des résultats de calculs *ab initio* pour la structure de bande non stoechiométrique de la surface, notre analyse suggère que ces inhomogénéités résultent d'inhomogénéités de surface du vecteur de Fermi, liées à une distribution inhomogène des atomes alcalins sur la surface, suite au clivage du matériau. Une implication possible de nos résultats est que le pseudo-gap et l'importante largeur spectrale observés dans les phases métallique et ODC du bronze bleu par photoémission, possèdent une partie non négligeable de leur largeur en énergie simplement due à ces inhomogénéités du vecteur d'onde de surface.

Nos mesures sur  $\text{NbSe}_3$  offrent une première étude cohérente par STM des états ODC  $q_1$  et  $q_2$  en surface du composé. Les valeurs observées pour  $q_1$  et  $q_2$  sont en bon accord avec les valeurs incommensurables de volume. Les trois types de chaînes (I, II et III) constituant ce matériau sont identifiées. L'ODC  $q_1$  est essentiellement distribuée spatialement comme le suggère les mesures de volume, i.e. sur les chaînes III. Comme attendu, l'ODC  $q_2$  possède sa composante principale sur les chaînes I, mais, de façon surprenante, est étendue de manière importante sur les chaînes portant  $q_1$ , i.e. les chaînes III. De plus, à basse température, l'apparition d'une nouvelle superstructure est observée, témoignant pour la première fois, de l'existence d'une interaction entre les ODC  $q_1$  et  $q_2$  dans l'état piégé. Notre analyse suggère que ce nouvel ordre est probablement lié à la coexistence des ODC  $q_1$  et  $q_2$  sur les atomes de sélénium de surface des chaînes III.

D'autre part, nous avons étudié la dépendance en température de l'amplitude des ODC. L'ODC  $q_1$  possède en surface une température de transition comparable à celle du volume. Par contre, l'ODC  $q_2$  possède une température de transition de 10 à 15K plus élevée pour la surface libre que pour le volume. Ces observations sont discutées en relation avec des résultats similaires récents obtenus dans d'autres composés de basse dimension. Des mécanismes reposant sur des effets spécifiques de surface sont proposés et discutés, n'excluant pas d'autres processus de nature plus complexe.





## 7 Annexe 1

### Transformée de Fourier numérique des images STM.

Nous détaillons ici le principe de la transformée de Fourier numérique d'une image bidimensionnelle, et la précision que celle-ci permet d'avoir sur la position des pics mesurés dans l'espace de Fourier. On trouvera des références, par exemple dans (Russ, 1999).

Une image STM de taille carrée  $L \times L$ , où  $L$  s'exprime en angström, est composée  $N$  pixels par ligne et de  $N$  pixels par colonne (dans notre cas, la résolution en pixel est identique dans les directions  $x$  et  $y$ ). Le pas latéral de l'image, suivant  $x$  ou  $y$ , est  $\Delta$  tel que, de  $L = N\Delta$ . L'image STM est décrite mathématiquement par une fonction  $z(x,y)$ , où  $x$  et  $y$  prennent des valeurs régulièrement espacées du pas  $\Delta$ , chacune correspondant à une valeur de pixels comprises respectivement entre 0 et  $N-1$ . La quantité  $z$  représente la corrugation verticale mesurée par STM, exprimée en angström, au-dessus de la surface (voir chap. 3.2 page 39). La transformée de Fourier discrète est alors définie par:

$$F(u, v) = \frac{1}{N^2} \sum_{x=0}^{x=(N-1)\Delta} \sum_{y=0}^{y=(N-1)\Delta} z(x, y) e^{-i2\pi \frac{ux}{\Delta N}} e^{-i2\pi \frac{vy}{\Delta N}} \quad (7.1)$$

où  $u$  et  $v$  sont des entiers variant entre 0 et  $(N-1)$ . On démontre que  $z(x,y)$  s'exprime en fonction de  $F(u,v)$  par la formule suivante 7.2, donnant la transformée de Fourier inverse permettant d'exprimer l'image réelle en fonction de la somme linéaire de ses composantes de Fourier:

$$z(x, y) = \sum_{u=0}^{u=N-1} \sum_{v=0}^{v=N-1} F(u, v) e^{i2\pi \frac{ux}{\Delta N}} e^{i2\pi \frac{vy}{\Delta N}} \quad (7.2)$$

Dans le plan de Fourier, les fréquences spatiales apparaissant dans cette somme vont de:

$$f_{min} = 0 \text{ à } f_{max} = \frac{N-1}{\Delta N} = \frac{1}{\Delta} (1 - 1/N) \quad , \text{ et sont régulièrement espacées du pas } \Delta_f:$$

$$\Delta_f = \frac{1}{N \Delta} = \frac{1}{L} \quad (7.3)$$

En réalité, on doit tenir compte du critère d'échantillonnage de Shannon, énonçant que pour ne pas dégrader la résolution du signal d'origine, on doit avoir au minimum deux pixels pour définir la période la plus petite de l'image, ce qui définit la fréquence de coupure  $f_{max}$  de l'image STM. Ainsi,

$$f_{max} = \frac{1}{2\Delta} \quad .$$

Lorsque ce critère n'est pas vérifié, cela peut donner lieu à la création de structures apparentes ou artefacts dans les images STM, analogues à ce qu'on appelle « aliasing » dans le contexte du traitement du signal (voir par exemple Lynn, 1983). Dans ce cas, ces structures apparentes changent de caractéristiques en fonction de la fréquence d'échantillonnage utilisée et ne possèdent donc pas de caractéristiques propres indépendantes des conditions de mesures. Elles peuvent être facilement identifiées de cette manière. On trouvera un exemple intéressant où ce phénomène est discuté et analysé en détail par Li, Berndt et Schneider (Li, Berndt and Schneider, 1995), dans le cas d'images STM produisant des artefacts de ce type.

Chaque composante  $F(u,v)$  ayant une partie réelle et une partie imaginaire, peut s'écrire  $F(u,v) = |F(u,v)|e^{i\phi(u,v)}$ , où  $|F(u,v)|$  est l'amplitude du coefficient de Fourier correspondant et  $\phi(u,v)$  sa phase. Le nombre de fréquences spatiales étant  $N/2 \times N/2$ , ceci permet de retrouver qu'il y a bien  $N \times N$  composantes indépendantes dans le plan de Fourier, i.e. autant que dans l'image réelle de départ.

Nous avons donc les caractéristiques suivantes concernant la position de deux composantes de Fourier  $q_1$  et  $q_2$ , correspondant par exemple aux vecteurs d'onde des ODC, que l'on veut étudier:

- **(i) Pour une image STM de taille donnée**, le pas fréquentiel dans le plan de Fourier est donné par la relation 7.3, qui ne dépend pas du nombre de pixels de l'image. Ceci implique que deux composantes de Fourier de vecteur  $q_1 = (u_1\Delta_f, v_1\Delta_f)$  et  $q_2 = (u_2\Delta_f, v_2\Delta_f)$ , satisfaisant au critère de Shannon, auront toujours **leurs coordonnées respectives espacées du même nombre de pixels par rapport à  $f_{min} = 0$ , suivant les directions  $x$  et  $y$ , quelque soit le nombre de pixels total de l'image.**
- **(ii) Au contraire, pour deux tailles d'image différentes,  $L \times L$  et  $2L \times 2L$ , possédant le même nombre de pixels  $N \times N$** , le pas spatial est respectivement  $\Delta_{fL} = 1/L$  et  $\Delta_{f2L} = 1/2L$ . Ainsi, deux composantes de Fourier de vecteur  $q_1 = (u_1\Delta_{fL}, v_1\Delta_{fL})$  et  $q_2 = (u_2\Delta_{fL}, v_2\Delta_{fL})$  dans l'image de taille  $L \times L$ , auront pour coordonnées  $q_1 = (2u_1\Delta_{f2L}, 2v_1\Delta_{f2L})$  et  $q_2 = (2u_2\Delta_{f2L}, 2v_2\Delta_{f2L})$  dans l'image de taille  $2L \times 2L$ . Ainsi, l'espacement entre les coordonnées respectives de ces deux pics sera multiplié par 2. De manière générale, si deux images sont de tailles différentes  $L$  et  $L'$ , **l'espacement entre les coordonnées respectives des deux pics donnés sera multiplié par un facteur  $L'/L$ .**
- **(iii) Puisque la résolution fréquentielle est déterminée par le pas  $\Delta = 1/L$ , la précision sur la valeur d'une fréquence quelconque satisfaisant au critère de Shannon, est inférieure ou égale à  $\pm 0.5\Delta$ , et est indépendante du nombre de pixel de l'image.**

Au vu des transformées de Fourier que nous avons montrées, il est très clair que le critère de Shannon est toujours vérifié pour toutes les fréquences spatiales que nous avons étudiées, et en particulier pour les fréquences nouvelles observées au chapitre 5.4.4 page 158, reliées à l'interaction entre  $q_1$  et  $q_2$  dans  $\text{NbSe}_3$ . De plus, la constance des différentes périodes spatiales observées, par rapport à un changement de la fréquence d'échantillonnage ou de la taille d'image, assure les diverses périodicités observées ne sont pas des structures apparentes ou artefacts, dû par exemple à un effet de sous-échantillonnage comme décrit précédemment.

### Calcul des incertitudes sur les valeurs des rapports mesurés

Supposons maintenant, pour simplifier la discussion, que l'image STM est parfaitement alignée suivant les axes horizontal  $x$  et vertical  $y$  de la transformée de Fourier. Nous allons exprimer quantitativement la précision de mesure d'un vecteur d'onde ODC  $q$ , par rapport à la période  $b^*$  du réseau atomique sous-jacent.

Pour  $\text{NbSe}_3$ ,  $b^* = 0.287 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $0.24b^* = 0.069 \text{ \AA}^{-1}$ , et  $0.26b^* = 0.075 \text{ \AA}^{-1}$ . Pour le bronze bleu,  $b^* = 0.132 \text{ \AA}^{-1}$  et  $0.75b^* = 0.099 \text{ \AA}^{-1}$ .

a) Pour une image de taille  $300 \times 300 \text{ \AA}^2$ ,  $\Delta_f = 0.0033 \text{ \AA}^{-1}$ .

Pour  $\text{NbSe}_3$ ,  $b^* = 0.287 \text{ \AA}^{-1}$  (N=87),  $0.24b^* = 0.069 \text{ \AA}^{-1}$  (N=21, 42), et  $0.26b^* = 0.075 \text{ \AA}^{-1}$  (N=23, 45). Pour le bronze bleu,  $b^* = 0.132 \text{ \AA}^{-1}$  (N=40),  $0.75b^* = 0.099 \text{ \AA}^{-1}$  (N=30, 60). Les entiers entre parenthèse indiquent, suivant la remarque (i) ci-dessus, la valeur du pixel la plus proche de la valeur réelle pour le premier ordre, et pour le second ordre. On voit que les composantes des vecteurs  $q_1$  et  $q_2$  sont séparés de deux pixels suivant  $b^*$ . La précision obtenue, en utilisant au premier ordre le développement suivant:

$$\frac{a \pm \delta}{b \pm \delta} = \frac{a}{b} \pm \delta \left( \frac{1}{b} + \frac{a}{b^2} \right) + o(\delta) \quad , \quad (7.4)$$

vaut pour  $\text{NbSe}_3$ :

$$q_1 = 21 / 87 = 0.241 \pm 0.025, \quad 2q_1 = 42 / 87 = 0.483 \pm 0.015$$

$$q_2 = 23 / 87 = 0.264 \pm 0.023, \quad 2q_2 = 45 / 87 = 0.517 \pm 0.014$$

et pour le bronze bleu,

$$q_b = 30 / 40 = 0.750 \pm 0.026, \quad 2q_b = 60 / 40 = 1.500 \pm 0.014.$$

b) Pour une image de taille  $400 \times 400 \text{ \AA}^2$ ,  $\Delta_f = 0.0025 \text{ \AA}^{-1}$ . Pour  $\text{NbSe}_3$ ,  $b^* = 0.287 \text{ \AA}^{-1}$  (N=115),  $0.241b^* = 0.069 \text{ \AA}^{-1}$  (N=28, 55), et  $0.260b^* = 0.075 \text{ \AA}^{-1}$  (N=30, 60). Pour le bronze bleu,  $b^* = 0.132 \text{ \AA}^{-1}$  (N=53),  $0.75b^* = 0.099 \text{ \AA}^{-1}$  (N=40, 79). On voit que les composantes des vecteurs  $q_1$  et  $q_2$  sont séparés de deux pixels suivant  $b^*$ . La précision obtenue vaut pour  $\text{NbSe}_3$ :

$$q_1 = 28 / 115 = 0.243 \pm 0.019, \quad 2q_1 = 55 / 115 = 0.478 \pm 0.011$$

$$q_2 = 30 / 115 = 0.261 \pm 0.018, \quad 2q_2 = 60 / 115 = 0.522 \pm 0.011$$

et pour le bronze bleu,

$$q_b = 40 / 53 = 0.755 \pm 0.020, \quad 2q_b = 79 / 53 = 1.491 \pm 0.010.^{29}$$

Ainsi l'incertitude de mesure de la valeur du vecteur d'onde du bronze bleu est typiquement comparable à celle de  $\text{NbSe}_3$ , les valeurs différentes des composantes des vecteurs d'onde suivant  $b^*$  et les valeurs différentes de  $b$ , jouant dans des sens opposés, et se compensant à peu près. Ces résultats montrent que la précision de mesure est grandement améliorée en prenant des ordres plus élevés des pics satellites, s'ils sont visibles. Elle pourrait être améliorée de manière comparable en prenant des pics satellites de premier ordre, mais situés autour d'harmoniques doubles ou triples du réseau atomique suivant  $b^*$ . Si des harmoniques à  $2b^*$  ont été mesurées dans le cas du bronze bleu, dans le cas de  $\text{NbSe}_3$ , la résolution en pixel d'une image  $512 \times 512$  devient insuffisante pour pouvoir les échantillonner correctement.

En pratique, si l'image STM n'est pas alignée avec le système d'axe  $x$  et  $y$  de la transformée de

<sup>29</sup> Par ailleurs, dans le cas des vecteurs  $q_2$  de  $\text{NbSe}_3$  ou  $q_b$  du bronze bleu, on pourrait penser que mesurer la différence entre les deux composantes indépendantes de premier ordre de part et d'autre de l'axe  $c^*$  ou  $(a+2c)^*$  améliorerait la précision de mesure (ce n'est pas possible pour  $q_1$  car il ne possède pas de composante transverse et donc le pic symétrique par rapport à l'axe  $c^*$  est en fait le même, la transformée de Fourier possédant un centre de symétrie). Ce n'est cependant pas le cas, car l'incertitude sur la distance entre les deux pics n'est alors plus  $\pm 0.5\Delta$ , mais  $\pm \Delta$ , et les deux effets se compensent, comme on peut le voir en utilisant la formule 7.4.

Fourier, l'incertitude sur ces rapports sera légèrement plus grande, mais comparable. En effet, une rotation du système d'axes de mesure, permet de se retrouver dans la position parfaitement alignée verticalement et horizontalement, supposée dans les calculs a) et b) précédents. Comme l'information physique mesurée entre ces deux rotations est la même, les situations que nous avons étudiées correspondent à une bonne estimation de l'incertitude de mesure.

D'autre part, nous avons systématiquement trouvé que les propriétés (i) et (ii) énoncées ci-dessus étaient vérifiées, pour les pics que nous avons étudiés. Ceci permet de prouver, en faisant varier la taille des images STM ou leur résolution, de montrer que les différents pics mesurés, et en particulier les deux nouveaux types de super-modulation impliquant les vecteurs  $q_1$  et  $q_2$ , présentés au chapitre 5.4.4 page 158, ne sont pas des artefacts de mesure.

Enfin, notons qu'il est possible d'améliorer cette incertitude de base énoncée en (iii), i.e. une précision de  $\pm 0.5$  pixel sur la position de chaque pixel dans le plan de Fourier. Ceci peut se faire en regardant la distribution d'amplitude des premiers pixels voisins d'un pic donné (ce pic correspondant à un maximum local d'amplitude sur un pixel déterminé). L'incertitude est alors pondérée par la distribution d'amplitude des pics voisins. Ceci améliore la précision de mesure, car cette pondération permet de définir un centre de gravité de la distribution d'amplitude autour du maximum local, dont la position sera en général différente de valeur entière du pixel d'amplitude maximale. On peut obtenir alors une précision « sub-pixel ». Nous avons effectué ce genre de pondération, et les résultats sont accord avec ceux présentés dans le texte, indiquant toujours des valeurs de  $0.24b^*$  et  $0.26b^*$  pour les composantes de  $q_1$  et  $q_2$ , pour une précision accrue mais difficile à calculer précisément.

### Conclusion

Pour le bronze bleu et  $\text{NbSe}_3$ , l'erreur typique sur le quotient du premier ordre d'un des pic satellite par le paramètre  $b^*$  du réseau atomique, est de 10% pour une image de  $30 \times 30 \text{ nm}^2$  et 8% pour  $40 \times 40 \text{ nm}^2$ , et pour les seconds ordres de 3% ( $30 \times 30 \text{ nm}^2$ ) et 2% ( $40 \times 40 \text{ nm}^2$ ). Ainsi, les mesures effectuées à 4K sur  $\text{NbSe}_3$ , où les seconds ordres et troisièmes ordres sont présents, assurent que la précision des ratio mesurés est inférieure ou égale à 3%, et donc un peu meilleure que  $\pm 0.01b^*$ . A 77K, la précision est un peu moins bonne, d'environ  $0.02b^*$ , pour le bronze bleu et pour  $\text{NbSe}_3$ .

## 8 Références

- Allender, D., J. W. Bray, and J. Bardeen, *Phys. Rev. B* **9**, 119 (1974).
- Altfeder, I. B., S. V. Zaitsev-Zotov, *Phys. Rev. B* **54**, 7694 (1996).
- Anderson, P. W., Y. Ren, *High Temperature Superconductivity, Proceedings* ed K. S. Dedell, D. Coffey, D. E. Meltzer, D. Pines, and J. R. Schrieffer (Redwood city, CA: Addison-Wesley, 1990), p. 3.
- Anderson, P. W., *Science* **279**, 1196 (1998).
- Ando, H., T. Yokoya, K. Ishizaka, S. Tsuda, T. Kiss, S. Shin, T. Eguchi, M. Nohara, and H. Takagi, *J. Phys.: Condens. Matter* **17**, 4935 (2005).
- Anselmetti, D., R. Wiesendanger, H-J. Güntherodt, and G. Grüner, *Europhys. Lett.* **12**, 241 (1990).
- Artemenko, S. N., *Phys. Rev. B* **67**, 125420 (2003).
- Ashcroft, N. W., and N. D. Mermin, *Solid State Physics* (Holt, Rinehart, and Winston, New York, 1976).
- Aubry, S., and P. Quemerais, in *Low-Dimensional Electronic Properties of Molybdenum Bronzes and Oxydes*, edited by C. Schlenker (Kluwer Pub, Dordrecht, 1989).
- Aubry, S., G. Abramovici, and J. L. Raimbault, *J. Stat. Phys.* **67**, 675 (1992).
- Ayari, A., *Thèse de Doctorat*, Université Joseph Fourier de Grenoble I (2002).
- Ayari, A., R. Danneau, H. Requardt, L. Ortega, J. E. Lorenzo, P. Monceau, R. Currat, S. Brazovskii and G. Grübel, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 106104 (2004).
- Bardeen, J., L. N. Cooper, J. R. Schrieffer, *Phys. Rev.* **108**, 1175 (1957).
- Bardeen, J., *Phys. Rev. Lett.* **6**, 57 (1961).
- Bardeen, J., *Phys. Rev. Lett.* **42**, 1498 (1979).
- Bardeen, J., *Phys. Rev. Lett.* **45**, 1978 (1980).
- Bardeen, J., *Phys. Rev. Lett.* **55**, 1010 (1985).
- Baruchel, J., *et al.* 7<sup>th</sup> Biennial Conf. On high resolution x ray diffraction and imaging, XOTP 2004 (Prague, Sept. 2004).
- Berezinskii, V. L., *JETP* **34**, 610 (1972).
- Berthier, C., A. Janossy, C. Butaud, and P. Ségransan, in *Nuclear Spectroscopy on Charge Density Wave Systems*, ed. T. Butz (Kluwer Acad. Publ., 1992), p. 177.
- Bervas, E., *Thèse d'Ingénieur-Docteur*, Université Scientifique, Technologique et Médicale de Grenoble (1984).
- Binnig, G., H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel, *Appl. Phys. Lett.* **40**, 178 (1982a).
- Binnig, G., H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 57 (1982b).
- Binnig, G., H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 120 (1983).
- Binnig, C. F. Quate, and Ch. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 930 (1984).
- Binder, K., in *Phase Transitions and Critical Phenomena*, edited by C. Domb and J. L. Lebowitz (Academic Press, London, 1983), Vol. 8.
- Becker, T., H. Hövel, M. Tschudy, B. Reihl, *Appl. Phys. A*, **66**, S27 (1998).
- Bouchard Jr, G. H., J. H. Perlstein, and M. J. Sienko, *Inorg. Chem.* **6**, 1682 (1967).
- Bourne, L. C., and A. Zetzl, *Solid State Comm.* **60**, 789 (1986).
- Brazovskii, S. A., *Sov. Phys.-JETP* **51**, 342 (1980).
- Brazovskii, S., J. P. Pouget, S. Ravy, and Rouzière S., *Phys. Rev. B* **55**, 3426 (1997).
- Brazovskii, S., N. Kirova, H. Requardt, F. Ya. Nad, P. Monceau, R. Currat, J. E. Lorenzo, G. Grübel, and Ch. Vettier, *Phys. Rev. B* **61**, 10640 (2000).
- Breuer, K., K. E. Smith, M. Greenblatt, and W. McCarroll, *J. Vac. Sci. Technol. A* **12**, 2196 (1994).
- Breuer, K., D. M. Goldberg, K. E. Smith, M. Greenblatt, and W. McCarroll, *Solid State Commun.*

- 94, 601 (1995a).
- Breuer, K., D. M. Goldberg, K. E. Smith, M. Greenblatt, and W. McCarroll, *abstract #* [N12.13], APS meeting, San Jose, march 23<sup>rd</sup> (1995b).
- Briggs, A., P. Monceau, M. Nunez-Regueiro, J. Peyrard, M. Ribault, and J. Richard, *J. Phys. C* **13**, 2117 (1980).
- Brihuega, I., O. Custance, R. Pérez, and J. M. Gomez-Rodriguez, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 046101 (2005).
- Brill, J. W., and N. P. Ong, *Solid State Commun.* **25**, 1075 (1978).
- Brill, J. W., C. P. Tzou, G. Verma, and N. P. Ong, *Solid State Commun.* **39**, 233 (1981).
- Brill, J. W., Ladino L., M Uddin, M. Freamat, and D. Dominko in *Book of Abstracts "Workshop Recent Developments in Low Dimensional Charge Density Wave Conductors"*, Skradin, Croatia (June 29th-July 3rd 2006) (Publishers Institute of Phys. Zagreb; Editors K. Biljakovic, J. Dumas, D. Staresinic), page 24.
- Brown, S. E., E. Fradkin, and S. A. Kivelson, *Phys. Rev. B* **71**, 224512 (2005).
- Bruinsma, R., and S. E. Trullinger, *Phys. Rev. B* **22**, 4543 (1980).
- Brun C., J. C. Girard, Z. Z. Wang, J. Marcus, J. Dumas, C. Schlenker, *J. Phys. IV France* **131**, 203 (2005a).
- Brun C., Z. Z. Wang, and P. Monceau, *J. Phys. IV France* **131**, 225 (2005).
- Brun C., J. C. Girard, Z. Z. Wang, J. Marcus, J. Dumas, C. Schlenker, *Phys. Rev. B* **72**, 235119 (2005b).
- Brun C., E. Machado-Charry, P. Ordejon, E. Canadell, and Z. Z. Wang, to be published *J. Phys.* (2006).
- Brun C., and Z. Z. Wang, to be published *J. Phys.* (2006).
- Bruseti, R., B. K. Chakraverty, J. Devenyi, J. Dumas, J. Marcus, and C. Schmenker in *Recent Development in Condensed Matter Physics* (Eds. J. T. Deevreese, L. F. Lemmens, V. E. Van Doren, and J. Van Royen), Plenum, New York, Vol.2, p.181 (1981).
- Bullett, D. W., *J. Phys. C* **12**, 277 (1979), **15**, 3069 (1982).
- Canadell, E., I. E-I. Rachidi, J. P. Pouget, P. Gressier, A. Meerschaut, J. Rouxel, D. Jung, M. Evain, and M.-H. Whngbo, *Inorg. Chem.* **29**, 1401 (1990).
- Carpinelli, J. M., H. H. Weitering, E. Ward Plummer, and R. Stumpf, *Nature* **381**, 6581 (1996).
- Chakraverty, B. K., *Phys. Rev. B* **31**, 899 (1986).
- Chaussy, J., P. Haen, J. C. Lasjaunias, P. Monceau, G. Waysand, A. Waintal, A. Meerschaut, P. Molinie, and J. Rouxel, *Solid State Commun.* **20**, 759 (1976).
- Chen, C. J., *Phys. Rev. Lett.* **65**, 448 (1990).
- Chen, C. J., *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy*, (Oxford University Press, New-York, 1993).
- Coleman, R. V., B. Drake, P. K. Hansma, G. Slough, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 394 (1985).
- Coleman, R. V., B. Giambattista, A. Johnson, W. W. McNairy, and G. Slough, P. K. Hansma, and B. Drake, *J. Vac. Sci. Technol. A* **6**(2), 338 (1988).
- Coleman, R. V., Z. Dai, Y. Gong, C. G. Slough, and Q. Xue, *J. Vac. Sci. Technol. B* **12**(3), 1801 (1994).
- Colonna, S., F. Ronci, A. Cricenti, L. Perfetti, H. Berger, and M. Grioni, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 036405 (2005).
- Cren, T., *Thèse de doctorat*, Université de Paris 7 (2000).
- Crommie, M. F., C. P. Lutz, and D. M. Eigler, *Science* **262**, 218 (1993).
- Dai, Z., C. G. Slough, R. V. Coleman, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 1318 (1991a).
- Dai, Z., C. G. Slough, R. V. Coleman, *reply to comment*, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 1472 (1991b).
- Dai, Z., C. G. Slough, R. V. Coleman, *Phys. Rev. B* **45**, 9469 (1992).
- Dai, Z., C. G. Slough, and R. V. Coleman, *Phys. Rev. B* **45**, 9469 (1992).
- Danneau, R., *Thèse de Doctorat*, Université Joseph Fourier de Grenoble I (2003).

- Dardel, B., D. Malterre, M. Gioni, P. Weibel, Y. Baer, and F. Lévy, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 3144 (1991).
- DeLand, S. M., G. Mozurkewich, and L. D. Chapman, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 2026 (1991).
- Demsar, J., K. Biljakovic, and D. Mihilovic, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 800 (1999).
- Desjonquères, M. C., and D. Spanjaard, *Concepts in Surface Physics*, (2<sup>nd</sup> ed. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New-York 1996) p. 140.
- Devreux, F., *J. Phys. (Paris)* **43**, 1489 (1982).
- de Wolff, P. M., T. Janssen, and A. Janner, *Acta Cryst.* **A37**, 625 (1981).
- DiCarlo, D., E. Sweetland, M. Sutton, J. D. Brock, and R. E. Thorne, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 845 (1993).
- DiCarlo D., R. E. Thorne, E. Sweetland, M. Sutton, and J. D. Brock, *Phys. Rev. B* **50**, 8288 (1994).
- Duke, C. B., in *Tunneling phenomena in solids*, (eds. E. Burstein and S. Lundquist, Plenum Press, New York, 1969).
- Dumas, J., C. Schlenker, J. Marcus, and R. Buder, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 757 (1983).
- Dumas, J., D. Feinberg, *Europhys. Lett.* **2**, 555 (1986).
- Dumas, J., and C. Schlenker, *Int. J. Mod. Phys. B*, **7**, 4045 (1993).
- ECRYS, International Workshops on Electronic Crystals, *Journal de Physique IV*, vol. **9**, (1999); *Journal de Physique IV*, vol. **12**, (2002); *J. Physique (France) IV*, vol. **131**, (2005).
- Efetov, K. B., and A. I. Larkin, *Zh. Eksp. Teor. Fiz* **72**, 2350 [*Sov. Phys.-JETP* **45**, 1236] (1977).
- Eigler, D. M., and E. K. Schweizer, *Nature* **344**, 524 (1990).
- Ekino, T., and J. Akimitsu, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, 625 (1987).
- Ekino, T., and J. Akimitsu, *Physica (Amsterdam)* **194-196B**, 1221 (1994).
- Emery, V. J., and D. Mukamel, *J. Phys. C* **12**, L677 (1979).
- Fedorov, A. V., S. A. Brazovskii, V. N. Muthukumar, P. D. Johnson, J. Xue, L-C. Duda, K. E. Smith, W. H. McCarroll, M. Greenblatt, and S. L. Hulbert, *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, L191 (2000).
- Feinberg, D., and J. Friedel, in *Low-Dimensional Electronic Properties of Molybdenum Bronzes and Oxydes*, edited by C. Schlenker (Kluwer Pub, Dordrecht, 1989).
- Feenstra, R. M., in *Scanning Tunneling Microscopy and Related Methods*, (eds. R. J. Behm et al.) p. 211 (1990).
- Fisher, J. C., Giaver, I., *J. Appl. Phys.* **32**, 172 (1961).
- Fleming, R. M., D. E. Moncton, and D. B. McWhan, *Phys. Rev. B* **18**, 5560 (1978).
- Fleming, R. M., J. A. Polo, and R. V. Coleman, *Phys. Rev. B* **47**, 1634 (1978).
- Fleming, R. M., and C. C. Grimes, *Phys. Rev. Lett.* **42**, 1423 (1979).
- Fleming, R. M., L. F. Schneemeyer, and D. E. Moncton, *Phys. Rev. B* **31**, 899 (1985).
- Fogle, W., and J.M. Perlstein, *Phys. Rev. B* **6**, 1402 (1972).
- Fournel, A., J. P. Sorbier, M. Konczykowski, and P. Monceau, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 2199 (1986).
- Frenkel, J., *Phys. Rev.* **36**, 1604 (1930).
- Friedel, J., *Philos. Mag. Suppl.* **3**, 446 (1954); *Nuovo Cimento Suppl.* **7**, 287 (1958).
- Fröhlich, H., *Proc. Roy. Soc. Ser. A*, 296 (1954).
- Fukuyama, H. and P. A. Lee, *Phys. Rev. B* **17**, 542 (1978).
- Gammie, G., J. S. Hubacek, S. L. Skala, R. Brockenbrough, J. R. Tucker, and J. W. Lyding, *Phys. Rev. B* **40**, 9529 (1989).
- Gammie, G., J. S. Hubacek, S. L. Skala, J. R. Tucker, and J. W. Lyding, *J. Vac. Sci. Technol. B* **9**(2) 1027 (1991).
- Ganne, M., A. Boumaza, and M. Dion, *Mat. Res. Bull.* **20**, 1297 (1985).
- Geserich, H. P., G. Scheiber, F. Lévy, and P. Monceau, *Solid State Commun.* **49**, 335 (1984).
- Ghedira, M., J. Chenavas, M. Marezio, and J. Marcus, *J. Solid State Chem.* **57**, 300 (1985).
- Giaver, I., *Phys. Rev. Lett.* **5**, 147 (1960).
- Girault, S., A. H. Moudden, G. Collin, J. P. Pouget, and R. Comes, *Solid State Comm.* **63**, 17



(1987).

Girault, A. H. Moudden, J. P. Pouget, and J. M. Godard *Phys. Rev. B* **38**, 7980 (1988).

Girault, S., A. H. Moudden, and J. P. Pouget, *Phys. Rev. B* **39**, 4430 (1989).

Gong, Y., Q. Xue, Z. Dai, C. G. Slough, and R. V. Coleman, L. M. Falicov, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 3303 (1993).

Gorkov, L. P., *JETP Lett.* **38**, 87 (1983).

Gorkov, L. P., in *Charge Density Wave in Solids*, (ed. L. P. Gorkov and G. Grüner north-Holland 1989) vol. 25, page 403.

Graham, J., and A.D. Wadsley, *Acta Crystallogr.* **20**, 93 (1966).

Griani, M., L. Perfetti, and H. Berger, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **137**, 417 (2004).

Griani, M., Ch. R. Ast, D. Pacilé, M. Papagno, H. Berger, and L. Perfetti, *New J. Phys.* **7**, 106 (2005).

Grüner, G., *Rev. Mod. Phys.* **60**, 1129 (1988).

Grüner, G., *Density waves in solids* (Frontier in Physics vol. 89) (Reading, MA: Addison-Wesley, 1994).

Guentherodt, H.-J., and R. Wiesendanger, *Scanning Tunneling Microscopy*, Vol. I, II, and III, eds. Guentherodt, H.-J., and R. Wiesendanger, (Springer, 1993, 1995, 1996).

Gweon, G. H., J. W. Allen, R. Claessen, J. A. Clack, D. M. Poirier, P. J. Benning, C. G. Olson, W. P. Ellis, Y-X. Zhang, L. F. Schneemeyer, J. Marcus, and C. Schlenker, *J. Phys.: Condens. Matter* **8**, 9923 (1996).

Gweon, G.-H., J. D. Denlinger, J. W. Allen, R. Claessen, C. G. Olson, H. Höchst, J. Marcus, C. Schlenker, and L. F. Schneemeyer, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **117**, 481 (2001).

Haen, P., P. Monceau, B. Tissier, G. Waysand, A. Meerschaut, P. Molinie, and J. Rouxel, *Proceedings Fourteenth International Conference on Low Temperature Physics* (Otaniami, Finland 1975) ed. M. Krusius and M. Vuorio, North-Holland Vol. 5 (1975) p.445.

Haifeng, H., and Z. Dianlin, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 811 (1999).

Hamers, R. J., R. M. Tromp, J. E. Demuth, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 1972 (1986).

Hanaguri, T., C. Lupien, Y. Kohsaka, D.-H. Lee, M. Azuma, M. Takano, H. Takagi, and J. C. Davis, *Nature* (London) **430**, 1001 (2004).

Harrison, W. A., *Phys. Rev.*, **123**, 85 (1961).

Heil, J., J. Weser, B. Lommel, W. Assmus, and W. Grill, *J. Appl. Phys.* **65**, 5220 (1985).

Hess H. F., R. B. Robinson, R. C. Dynes, J. M. Valles Jr., and J. V. Waszczak, *Phys. Rev. Lett.*, **62**, 214 (1989).

Hillenius, S. J., and R. V. Coleman, *Phys. Rev. B* **25**, 2191 (1982).

Hoffmann, R., S. Shaik, J. C. Scott, M. H. Whangbo, and M. J. Foshee, *Solid State Chem.* **34**, 263 (1980).

Hohenberg, P., and W. Kohn, *Phys. Rev. B* **136**, 864 (1964).

Huang, X.-Z., and K. Maki, *Phys. Rev. B* **40**, 2575 (1988), *Phys. Rev. B* **42**, 6498 (1990).

Isakovic, A. F., P. G. Evans, J. Kmetko, K. Cicak, Z. Cai, B. Lai, and R. E. Thorne, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 046401 (2006).

Itkis, M. E., B. M. Emerling, and J. W. Brill, *Phys. Rev. B* **52**, R11545 (1995).

Johnston, D. C., *Phys. Rev. Lett.* **52**, 2049 (1984).

Kaiser, W. J., and L. D. Bell, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 1406 (1988).

Kleinman, L., and D. M. Bylander, *Phys. Rev. B* **48**, 1425 (1982).

Kohn, W., and L. J. Sham, *Phys. Rev. B* **140**, 1133 (1965).

Konaté, K., Thèse de 3ème Cycle, Université Scientifique, Technologique et Médicale de Grenoble (1984).

Kosterlitz, J. M., and D. J. Thouless, *J. Phys. C* **6**, 1181 (1973).

Kuk, Y., P. J. Silverman, and H. Q. Nguyen, *J. Vac. Sci. Technol. A* **6**, 524 (1988).

Kulick, J. D., and J. C. Scott, *Solid State Commun.* **32**, 217 (1979).

- Hodeau, J. L., M. Marezio, C. Roucau, R. Ayroles, A. Meerschaut, J. Rouxel, and P. Monceau, *J. Phys. C* **11**, 4117 (1978).
- Imry, J., and S-K. Ma, *Phys. Rev. Lett.*, **35**, 1399 (1975).
- Lang, N. D., *Phys. Rev. Lett.* **55**, 230 (1985).
- Lang, N. D., *Phys. Rev. Lett.* **56**, 1164 (1986).
- Latyshev, Yu. I., Laborde O., P. Monceau, and S. Klaumünzer, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 919 (1997).
- Latyshev, Yu. I., P. Monceau, O. Laborde, and B. Pannetier, *Synthetic Metals* **103**, 2582 (1999).
- Latyshev, Yu. I., P. Monceau, A. A. Sinchenko, L. N. Bulaevskii, S. Brazovskii, T. Kawae, T. Yamashita, *J. Phys. A* **36**, 9323 (2003).
- Latyshev, Yu. I., P. Monceau, S. Brazovskii, A. P. Orlov, and T. Fournier, *Phys. Rev. Lett.*, **95**, 266402 (2005).
- Le Bolloc'h, D., S. Ravy, J. Dumas, J. Marcus, F. Livet, C. Detlefs, F. Yakhou, and L. Paolasini, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 116401 (2005).
- Lee, P. A., T. M. Rice, and P. W. Anderson, *Phys. Rev. Lett.*, **31**, 462 (1973).
- Lee, P. A., T. M. Rice, and P. W. Anderson, *Solid State Commun.*, **14**, 703 (1974).
- Lee, P. A., and H. Fukuyama, *Phys. Rev. B*, **17**, 542 (1978).
- Lee, P. A., and T. M. Rice, *Phys. Rev. B*, **19**, 3970 (1979).
- Lemay, S. G., M. C. de Lind van Wijngaarden, T. L. Adelman, and R. E. Thorne, *Phys. Rev. B* **57**, 12781 (1998).
- Lévy, F., and H. Berger, *J. Crystal Growth* **61**, 61 (1983).
- Li, J. T., R. Berndt, and W.-D. Schneider, *Appl. Phys. Lett.* **67** (7), 921 (1995).
- Li, Y., D. Y. Noh, J. H. Price, K. L. Ringland, J. D. Brock, S. G. Lemay, K. Cicak, R. E. Thorne, and M. Sutton, *Phys. Rev. B* **63**, 041103 (2001).
- Little, W. A., *Phys. Rev.* **134** (A6) A1416 (1964).
- Lyding, J. W., J. S. Hubacek, G. Gammie, S. Skala, and R. Brockenbrough, J. R. Shapley, and M. P. Keyes, *J. Vac. Sci. Technol. A* **6**(2) 363 (1988).
- Lynn, P. A., *An introduction to the Analysis and Processing of Signals*, 2<sup>nd</sup> ed. (MacMillan London, 1983).
- Machado-Charry, E., P. Ordejon, E. Canadell, C. Brun, and Z. Z. Wang, *Phys. Rev. B* **74**, 155123 (2006).
- Machado-Charry, P. Ordejon, E. Canadell, *et al.*, to be published (2006b).
- Machado-Charry, E., P. Ordejon and E. Canadell, *private communication* (2006).
- Machida, K., and M. Nakano, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 1927 (1985).
- Mallet, P., W. Sacks, D. Roditchev, D. Défourneau and J. Klein, *J. Vac. Sci. Technol. B* **14**(2), 1070 (1996).
- Mallet, P., K. M. Zimmermann, Ph. Chevalier, J. Marcus, J. Y. Veuillen, and J. M. Gomez Rodriguez, *Phys. Rev. B* **60**, 2122 (1999).
- Mallet, P., H. Guyot, J. Y. Veuillen, and N. Motta, *Phys. Rev. B* **63**, 165428 (2001).
- Mantel, O. C., H. S. J. van der Zant, A. J. Steinfort, C. Dekker, A. C. Traeholt, and H. W. Zandbergen, *Phys. Rev. B* **55**, 4817 (1997).
- Mantel, O. C., C. Dekker, H. S. J. van der Zant, Yu. I. Latyshev, B. Pannetier, and P. Monceau, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 538 (2000).
- Martin, Y., H. K. Wickramasinghe, *Appl. Phys. Lett.*, **50**, 1455 (1987).
- McCarten, J., D. A. DiCarlo, M. P. Mahler, T. L. Adelman, and R. E. Thorne *Phys. Rev. B* **46**, 4456 (1992).
- Meerschaut, A. and J. Rouxel, *J. Less Common. Metals* **39**, 197 (1975).
- Meerschaut, A. and J. Rouxel, in *Crystal Chemistry and Properties of Materials with Quasi-one-Dimensional Structures*, Ser. B., edited by P. Monceau (Reidel, Dordrecht, 1986), p. 205-279.
- Monceau, P., N. P. Ong, A. M. Portis, A. Meerschaut, and J. Rouxel, *Phys. Rev. Lett.* **37**, 602 (1976).
- Monceau, P., *Solid State Commun.* **24**, 331 (1977).

- Monceau, P., J. Richard, and M. Renard, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 43 (1980).
- Monceau, P., J. Richard and R. Lagnier, *J. Phys. C* **14**, 2995 (1981).
- Monceau, P., in *Electronic Properties of Inorganic Quasi-one-Dimensional Compounds, Physics and Chemistry of Materials with Low Dimensional Structures*, Ser. B, edited by P. Monceau, vol. 1 and 2 (Reidel, Dordrecht, 1985).
- Monceau, P., L. Bernard, R. Currat, F. Lévy, and J. Rouxel, *Synth. Met.* **19**, 819 (1987).
- Monceau, P., *Physica D* **216**, 167 (2006).
- Moncton, D. E., J. D. Axe, and F. J. DiSalvo, *Phys. Rev. Lett.* **34**, 734 (1975).
- Morelli, Rose, and M. B. Walker, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 1520 (1989).
- Moudden, A. H., J. D. Axe, P. Monceau, and F. Lévy, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 223 (1990).
- Mozos, J-L., P. Ordejon, and E. Canadell, *Phys. Rev. B* **65**, 233105 (2002).
- Mozurkewich, G., and G. Grüner, *Phys. Rev. Lett.* **51**, 2206 (1983).
- Murphy, B., J. Stettner, M. Traving, M. Sprung, I. Grotkopp, M. Müller, M. Tolan, C. S. Oglesby, and W. Press, *Physica B*, **336**, 103, (2003).
- Murphy, B. M., H. Requardt, J. Stettner, J. Serrano, M. Krisch, M. Müller, W. Press, *Phys. Rev. Lett.*, **95**, 256104 (2005).
- Mutka, H., S. Bouffard, J. Dumas, and C. Schlenker, *J. Phys. Lettres* **45**, L729 (1984).
- Nikiforov, M., A. Isakovic, R. Thorne, and D. Bonnell, *American Physical Society, APS March Meeting*, March 13-17, abstract #G44.003 (2006).
- Nishiguchi, M. Kageshima, N. Ara-Kato, and A. Kawazu, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 3187 (1998).
- Nomura, K., and K. Ichimura, *Solid State Commun.* **71**, 149 (1989).
- Nomura, K., and K. Ichimura, *J. Vac. Sci. Technol. A* **8(1)**, 504 (1990).
- O'Neill, K., E. Slot, R. E. Thorne, and H. S. J. van der Zant *Phys. Rev. Lett.* **96**, 096402 (2006).
- Ong, N. P., G. Verma, and K. Maki, *Phys. Rev. Lett.* **52**, 663 (1984).
- Ong, N. P., and P. Monceau, *Phys. Rev. B* **16**, 3443 (1977).
- Ong, N. P., *Phys. Rev. B* **17**, 3243 (1978).
- Ong, N. P., and P. Monceau, *Solid State Commun.* **26**, 487 (1978).
- Ong, N. P., and J. W. Brill, *Phys. Rev. B* **18**, 5265 (1978).
- Pauling, L., *The Nature of the Chemical Bond*, 3<sup>rd</sup> ed., Cornell University Press, Ithaca N.Y. (1960).
- Peierls, R. E., *Quantum theory of solids*, (Oxford University Press, 1955).
- Perfetti, L., H. Berger, A. Reginelli, L. Degiorgi, H. Höchst, J. Voit, G. Margaritondo, and M. Grioni, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 216404 (2001).
- Perfetti, L., S. Mitrovic, G. Margaritondo, M. Grioni, L. Forro, L. Degiorgi, and H. Höchst, *Phys. Rev. B* **66**, 075107 (2002).
- Perfetti, L., S. Mitrovic, and M. Grioni, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **127**, 77 (2002).
- Perfetti, L., A. Georges, S. Florens, S. Biermann, S. Mitrovic., H. Berger, Y. Tomm, H. Höchst, and M. Grioni, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 166401 (2003).
- Perloff, D. S., M. Vlasse, and A. Wold, *J. Phys. Chem. Solids* **30**, 1071, (1969).
- Perucchi, A., L. Degiorgi, and R. E. Thorne, *Phys. Rev. B* **69**, 195114 (2004).
- Pohl, D. W., W. Denk, and M. Lanz, *Appl. Phys. Lett.* **44**, 651 (1984).
- Pouget, J. P., S. Kagoshima, C. Schlenker, and J. Marcus, *J. Phys. (Paris) Lett.* **44**, L113 (1983).
- Pouget, J. P., R. Moret, A. Meerschaut, L. Guemas, and J. Rouxel, *J. Phys. (Paris), Colloq.* **44**, C3-1729 (1983b).
- Pouget, J.P., C. Noguera, A.H. Moudden, and J. Moret, *J. Phys. (Paris)* **46**, 1731 (1985).
- Pouget, J.P. in *Low-Dimensional Electronic Properties of Molybdenum Bronzes and Oxydes*, edited by C. Schlenker (Kluwer Pub, Dordrecht, 1989).
- Pouget, J. P., S. Girault, A. H. Moudden, B. Hennion, C. Escribe-filippini, and M. Sato *Phys. Scripta* **25**, 58 (1989).
- Pouget, J. P., B. Hennion, C. Escribe-Filippin, and M. Sato, *Phys. Rev. B* **43**, 8421 (1991).
- Prodan, A., and F. W. Boswell, *Acta Cryst.* **B43**, 165 (1987).

- Prodan, A., and N. Ramsak, V. Marinkovic, S. W. Hla, F. W. Boswell, J. C. Bennett, H. Böhm, *Phys. Rev. B* **54**, 10370 (1996).
- Rai, R. C., and J. W. Brill, *Phys. Rev. B* **70**, 235126 (2004).
- Ren, J., and M.-H. Whangbo, *Phys. Rev. B* **46**, 4917 (1992).
- Renner, C., *Thèse de doctorat N°2620*, Université de Genève (1993).
- Renner, D., and O. Fischer, *Phys. Rev. B* **51**, 9208 (1995).
- Requardt, H., F. Ya. Nad, P. Monceau, R. Currat, J. E. Lorenzo, S. Brazovskii, N. Kirova, G. Grübel, and Ch. Vettier, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 5631 (1998).
- Requardt, H., J. E. Lorenzo, P. Monceau, R. Currat, and M. Krisch, *Phys. Rev. B* **66**, 214303 (2002).
- Ravy, S., H. Requardt, D. Le Bolloc'h, P. Foury-Leylekian, J.-P. Pouget, R. Currat, P. Monceau, and M. Krisch, *Phys. Rev. B* **69**, 115113 (2004).
- Ravy, S., Rouzière S., J.-P. Pouget, S. Brazovskii, J. Marcus, J.-F. Bézar, E. Elkaim, *Phys. Rev. B*, **74**, 174102 (2006).
- Ravy, S., and J.-P. Pouget, *private communication* (2006).
- Richard, J., and P. Monceau, *Solid State Commun.* **33**, 635 (1980).
- Ross, J.H. Jr., A. Wang, and C.P. Slichter, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 663 (1986).
- Rouzière S., S. Ravy, J. P. Pouget, and R. E. Thorne, *Solid State Commun.* **97**, 1073, (1996).
- Rouzière S., S. Ravy, J. P. Pouget, and R. E. Thorne, *Phys. Rev. B* **59**, 15121 (1999).
- Rouzière S., S. Ravy, J. P. Pouget, and S. Brazovskii, *Phys. Rev. B* **62**, 16231 (2000).
- Rudd, G., D. Novak, D. Saulys, R. A. Bartynski, S. Garofalini, K. V. Ramanujachary, M. Greenblatt, and E. Garfunkel, *J. Vac. Sci. Technol. B* **9**, 909 (1991).
- Russ, J. C., *The Image Processing Handbook*, 3<sup>rd</sup> ed. CRC Press LLC & Springer-Verlag GmbH (Boca Raton, Heidelberg, 1999).
- Sacks, W., D. Roditchev, and J. Klein, *Phys. Rev. B* **57**, 13118 (1998).
- Schäfer, J., E. Rotenberg, S. D. Kevan, P. Blaha, R. Claessen, and R. E. Thorne, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 196403 (2001).
- Schäfer, J., M. Sing, R. Claessen, E. Rotenberg, X. J. Zhou, R. E. Thorne and S. D. Kevan, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 066401 (2003).
- Schlenker, C., *Low-Dimensional Electronic Properties of Molybdenum Bronzes and Oxydes*, edited by C. Schlenker (Kluwer Pub, Dordrecht, 1989).
- Schlenker, C., J. Dumas, C. Escribe-Filippini, and H. Guyot in *Low-Dimensional Electronic Properties of Molybdenum Bronzes and Oxydes*, edited by C. Schlenker (Kluwer Pub, Dordrecht, 1989).
- Schlenker, C., J. Dumas, M. Greenblatt, and S. Van Smaalen, *Nato ASI Series B, Physics Vol.* **354** (Plenum, New York, 1996).
- Schneemeyer, L. F., F. J. Di Salvo, R. M. Fleming, and J. V. Waszczak, *J. Solid State Chem.* **54**, 358 (1984).
- Schneemeyer, L. F., S. E. Spengler, F. J. Di Salvo, and J. V. Waszczak, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **125**, 41 (1985).
- Schutte, W. J., and J. L. De Boer, *Acta Cryst. B* **49**, 579 (1993).
- Selloni A., P. Carnevali, E. Tossati, and C. Chen, *Phys. Rev. B* **31**, 2602 (1985).
- Sham, L. J., and B. R. Patton, *Phys. Rev. B* **13**, 2151 (1976).
- Shima, N., *J. Phys. Soc. Japan* **51**, 11 (1982), **52**, 578 (1983).
- Sinchenko, A. A., Yu. I. Latyshev, S. G. Zybtssev, I. G. Gorlova, and P. Monceau, *Phys. Rev. B* **60**, 4624 (1999).
- Sinchenko, A. A., and P. Monceau, *Phys. Rev. B* **67**, 125117 (2003).
- Sinchenko, A. A., Yu. I. Latyshev, V. Ya. Pokrovskii, S. G. Zybtssev, and P. Monceau, *J. Phys. A: Math. Gen.* **36**, 9311 (2003).
- Sinchenko, A. A., and V. Ya. Pokrovskii, in *Book of Abstracts "Workshop Recent Developments in*

- Low Dimensional Charge Density Wave Conductors*", Skradin, Croatia (June 29th-July 3rd 2006) Publishers Institute of Phys. Zagreb; Editors K. Biljakovic, J.Dumas, D. Staresinic, page 1.
- Skradin, *Book of Abstracts "Workshop Recent Developments in Low Dimensional Charge Density Wave Conductors"*, Skradin, Croatia (June 29th-July 3rd 2006) Publishers Institute of Phys. Zagreb; Editors K. Biljakovic, J.Dumas, D. Staresinic; ISBN 953-98955-2-9.
- Slot, E., H. S. J. van der Zant, K. O'Neill, and R. E. Thorne *Phys. Rev. B* **69**, 073105 (2004a).
- Slot, E., M. A. Holst, H. S. J. van der Zant, and S. V. Zaitsev-Zotov *Phys. Rev. Lett.* **93**, 176602 (2004b).
- Slough, C. G., B. Giambattista, A. Johnson, W. W. McNairy, and R. V. Coleman, *Phys. Rev. B* **39**, 5496 (1989).
- Slough, C. G., B. Giambattista, W. W. McNairy, and R. V. Coleman, *J. Vac. Sci. Technol. A* **8**(1), 490 (1990).
- Soler, J. M., *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 2745 (2002).
- Solyom, J., *Adv. Phys.*, **28**, 201 (1979).
- Sorbier, J. P., H. Tortel, P. Monceau, and F. Lévy, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 676 (1996).
- Strobel, P., and M. Greenblatt, *J. Solid State Chem.* **36**, 331 (1981).
- Sweetland, E., C.-Y. Tsai, B. A. Wintner, and J. D. Brock, R. E. Thorne, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 3165 (1990).
- Tanaka, S., E. Ueda, and M. Sato, *Solid State Commun.* **87**, 877 (1993).
- Tersoff, J., and D. R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 1998 (1983); *Phys. Rev. B* **31**, 805 (1985).
- Thomson, R. E., B. Burk, A. Zettl, and J. Clarke, *Phys. Rev. B* **49**, 16899 (1994).
- Thorne, R. E., J. S. Hubacek, W. G. Lyons, J. W. Lyding, and J. R. Tucker, *Phys. Rev. B* **35**, 6348 (1987).
- Tomic, S., K. Biljakovic, D. Djurek, J. R. Cooper, P. Monceau, and A. Meerschaut *Solid State Commun.* **38**, 109 (1981).
- Travaglini, G., P. Wachter, J. Marcus, and R. Buder, *Solid State Commun.* **37**, 599 (1981).
- Travaglini, G., and P. Wachter *Lectures Notes in Physics vol. 217*, p.115, edited by G. Hutiray, J. Solyom (1985).
- Troullier, N., and J. L. Martins, *Phys. Rev. B* **43**, 1993 (1991).
- Tsutsumi K., T. Takagaki, M. Yamamoto, Y. Shiozaki, M. Ido, T. Sambongi, K. Yamaya, and Y. Abe *Phys. Rev. Lett.* **39**, 1675 (1977).
- van der Wielen, M. C. M. M., A. J. A. van Roij, and H. van Kempen, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 1075 (1996).
- Tütto, I, and A. Zawadowski, *Phys. Rev. B* **32**, 2449 (1985).
- van der Zant, H. S. J., E. Slot, S.V. Zaitsev-Zotov, and S. N. Artemenko, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 126401 (2001).
- van Smaalen, S., J.L. de Boer, P. Coppens, H. Graafsma, *comment*, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 1471 (1991).
- van Smaalen, S., J.L. de Boer, A. Meetsma, H. Graafsma, H.-S. Sheu, A. Darovskikh and P. Coppens, and F. Lévy, *Phys. Rev. B* **45**, 3103 (1992).
- van Smaalen, S., *private communication* (2006).
- Varma, C. M., P. B. Littlewood, S. Schmitt-Rink, E. Abrahams, and A. E. Ruckenstein, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 1996 (1989).
- Veullen, J. Y., *Thèse de Doctorat*, Université Scientifique, Technologique et Médicale de Grenoble (1986).
- Veullen, J. Y., R. C. Cinti, and E. Al Khoury Nemeh, *Europhys. Lett.* **3**, 355 (1987).
- Voit, J., *Rep. Prog. Phys.* **58**, 977 (1995).
- Voit, J., L. Perfetti, F. Zwick, H. Berger, G. Margaritondo, G. Grüner, H. Höchst, M. Grioni, *Science* **290**, 501 (2000).
- Vincent, H., and M. Marezio in *Low-Dimensional Electronic Properties of Molybdenum Bronzes*

- and Oxydes*, edited by C. Schlenker (Kluwer Pub, Dordrecht, 1989).
- Waghmare, U. V., H. Kim, I. J. Park, N. Modine, P. Maragakis, and E. Kaxiras *Comput. Phys. Commun.* **137**, 341 (2001).
- Walter, U., R. E. Thomson, B. Burk, M. F. Crommie, A. Zettl, and J. Clarke, *Phys. Rev. B* **45**, 11474 (1992).
- Walker, M. B., and Rose Morelli, *Phys. Rev. B* **38**, 4836 (1988).
- Wang, C., B. Giambattista, C. G. Slough, and R. V. Coleman, M. A. Subramanian *Phys. Rev. B* **42**, 8890 (1990).
- Wang, C., C. G. Slough, and R. V. Coleman, *J. Vac. Sci. Technol. B* **9**(2), 1048 (1991).
- Whangbo, M. H., P. Gressier, *Inorg. Chem.* **23**, 1305 (1984).
- Whangbo, M. H., L. F. Schneemeyer, *Inorg. Chem.* **25**, 2424 (1985).
- Whangbo, M. H., in *Crystal Chemistry and Properties of Materials with Quasi-one-Dimensional Structures*, Rouxel, J. ed.; (Reidel, Dordrecht, 1986).
- Wiesendanger, R., *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy: Methods and Applications*, (Cambridge University Press, 1998).
- Wilson, J. A., F. J. DiSalvo and S. Mahajan, *Adv. Phys.* **24**, 117 (1975).
- Wilson, J. A., *Phys. Rev. B* **19**, 6456 (1979).
- Wold, A., W. Kunnmann, R.J. Arnett, and A. Feretti, *Inorg. Chem.* **3**, 545 (1964).
- Wolf, E. L., *Principles of Electron Tunneling Spectroscopy* (Oxford University Press, New York, 1985), chap.2, 8 and 9.
- Wu, X. L., and C. M. Lieber, *Science* **243**, 1703 (1989).
- Yazdani, A., B. A. Jones, C. P. Lutz, M. F. Crommie, and D. M. Eigler, *Science* **275**, 1767 (1997).
- Yeom, H. W., S. Takeda, E. Rotenberg, I. Matsuda, K. Horikoshi, J. Schaefer, C. M. Lee, S. D. Kevan, T. Ohta, T. Nagao, and S. Hasegawa, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 4898 (1999).
- Yue, S., C. A. Kuntscher, M. Dressel, and S. van Smaalen, *arXiv.org:cond-mat/0501332* (2005-01-14).
- Zachariasen, W. H., *J. Less-Commn. Metals* **62**, 1 (1978).
- Zaitsev-Zotov, S. V., *Phys. Usp.* **47**, 533 (2004).
- Zhu, X-M., R. Moret, H. Zabel, I. K. Robinson, E. Vlieg, and R. M. Fleming, *Phys. Rev. B* **42**, 8791 (1990).

**Résumé** : “Etude de composés quasi-unidimensionnels à onde de densité de charge par microscopie à effet tunnel.”

Ce travail s’inscrit dans le cadre de l’étude des systèmes physiques de basse dimension. Nous présentons une étude des propriétés électroniques locales de deux composés quasi-unidimensionnels (Q1D) à onde de densité de charge (ODC), le bronze bleu  $\text{Rb}_{0.3}\text{MoO}_3$  et  $\text{NbSe}_3$ , par microscopie à effet tunnel (STM), sous ultra-haut vide (UHV) et à basse température. Ces matériaux ont été clivés *in-situ* suivant leur plan naturel, (-201) pour  $\text{Rb}_{0.3}\text{MoO}_3$  et (100) pour  $\text{NbSe}_3$ . Notre étude montre que la distribution spatiale de surface des ODC peut être qualitativement différente de celle du volume et qu’une préparation *in-situ* des surfaces de ces composés est nécessaire pour avoir accès à leurs propriétés électroniques véritables. En surface de  $\text{Rb}_{0.3}\text{MoO}_3$ , l’ODC a été visualisée par STM. Un phénomène nouveau a été observé: la composante  $q_b=2k_f$  du vecteur d’onde de l’ODC n’est pas homogène en surface. Nous proposons que ces déviations résultent d’inhomogénéités de surface du vecteur de Fermi, dues à la distribution inhomogène des atomes alcalins sur la surface, après clivage du matériau. Les implications de ces résultats sont discutées. Nos mesures STM sur  $\text{NbSe}_3$  offrent une première étude cohérente des états ODC  $q_1$  et  $q_2$ , et de leur distribution spatiale sur les différentes chaînes de la structure. A basse température, l’existence d’une interaction entre les ODC  $q_1$  et  $q_2$  est révélée par l’apparition d’une nouvelle superstructure. Enfin, tandis que l’ODC  $q_1$  possède en surface une température de transition ( $T_c$ ) comparable à celle du volume, l’ODC  $q_2$  possède une  $T_c$  de 10 à 15K plus élevée en surface. Différents mécanismes reposant sur des effets spécifiques de surface sont discutés.

**Mots Clés** : onde de densité de charge, ODC, système quasi-unidimensionnel, quasi-1D, STM, microscopie à effet tunnel.

**Abstract** : “Study of Quasi-One-Dimensional Charge Density Wave Systems by Scanning Tunneling Microscopy.”

This work lies within the scope of the study of low dimensional systems. We present a study of the local electronic properties of two quasi-one-dimensional (Q1D) charge-density wave (CDW) compounds, the blue bronze  $\text{Rb}_{0.3}\text{MoO}_3$  and  $\text{NbSe}_3$ , using scanning tunneling microscopy (STM), under ultra-high vacuum (UHV) and at low temperature. These materials were cleaved in-situ along their natural plane, (-201) for  $\text{Rb}_{0.3}\text{MoO}_3$  and (100) for  $\text{NbSe}_3$ . Our study shows that the spatial distribution of the CDWs at the surface can be qualitatively different from that of the bulk, and that an in-situ preparation of the surfaces of these compounds is required to give access to their true electronic properties. At  $\text{Rb}_{0.3}\text{MoO}_3$  surface, the CDW was visualized by STM. A new phenomenon was observed: the  $q_b=2k_f$  component of the CDW wave vector is inhomogeneous at the surface. We propose that this effect results from the inhomogeneous distribution of the surface Fermi vector, due to the inhomogeneous distribution of the alkali atoms on the surface, after cleavage of the material. The consequences of these results are discussed. Our STM measurements on  $\text{NbSe}_3$  show a first coherent study of the CDW states  $q_1$  and  $q_2$ , and of their spatial distribution on the various chains of the structure. At low temperature, the existence of an interaction between the  $q_1$  and  $q_2$  CDWs is revealed by the appearance of a new superstructure. Lastly, while at the surface, the  $q_1$  CDW has a transition temperature ( $T_c$ ) comparable with that in the bulk, the  $q_2$  CDW has a  $T_c$  that is 10 to 15K higher at the surface than the bulk value. Various mechanisms relying on specific surface effects are discussed.

**Key Words** : charge density wave systems, CDW, quasi-one-dimensional system, quasi-1D, STM, scanning tunneling microscopy.