

**Zeitschrift:** Helvetica Physica Acta

**Band:** 52 (1979)

**Heft:** 5-6

**Artikel:** Modification du spectre de phonons acoustiques en fonction de la densité d'états électroniques dans les supraconducteurs de type A 15

**Autor:** Junod, A. / Bichsel, D. / Muller, J.

**DOI:** <https://doi.org/10.5169/seals-115042>

### **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

### **Conditions d'utilisation**

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

### **Terms of use**

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

**Download PDF:** 17.11.2024

**ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>**

# Modification du spectre de phonons acoustiques en fonction de la densité d'états électroniques dans les supraconducteurs de type A 15

**A. Junod, D. Bichsel et J. Muller**

Département de Physique de la Matière Condensée  
Université de Genève, 32 Boulevard d'Yvoy  
1211 Genève 4, Suisse

(10. XII 1979)

*Abstract.* The lattice specific heat curves in the A 15-type series  $Nb_3(Ir-Pt-Au)$  and  $V_3(Ir-Pt-Au)$  were analyzed using a simplified inversion process.

The characteristic frequencies of the phonon spectrum are tightly correlated with the linear coefficient  $\gamma$  of the electronic specific heat; a  $1 \text{ mJ/K}^2 \text{ atg}$  increase in  $\gamma$  corresponds to a  $5-10 \text{ K}$  decrease in the frequencies ( $\hbar\omega/k$ ) of the lower part of the spectrum, while the upper part is much less affected. A model of the renormalizing effect of the electron-phonon interaction accounts qualitatively for these observations.

## Introduction

La chaleur spécifique du réseau dans les supraconducteurs de type A 15 s'écarte fréquemment du modèle de Debye, et souvent déjà à des températures très basses [1, 2]. Par exemple, les composés  $V_3Pt$  et  $Ti_3(Ir_{0.8}Pt_{0.2})$  montrent deux types de comportement très différents (Fig. 1) [3, 4]. Les supraconducteurs à haute température critique se rapprochent en général du second exemple ( $Nb_3Sn$ ,  $V_3Ga$ ) ou sont des cas intermédiaires ( $Nb_3Al$ ,  $Nb_3Ge$ ), tandis que les composés non supraconducteurs se comportent comme le  $V_3Pt$ . Les résultats obtenus par la technique de diffusion inélastique de neutrons [5] permettent d'attribuer ces déviations à la forme du spectre de phonons  $F(\omega)$ . Il est clair que celle-ci peut être profondément modifiée en fonction du rapport des masses des atomes qui forment le cristal; les spectres mesurés dans  $Nb_3Al$  et  $Nb_3Sn$  ou encore dans  $V_3Si$  et  $V_3Ge$  en sont la preuve. Dans les cas représentés dans la Fig. 1 cependant, les rapports de masses sont pratiquement identiques (1:4) et il faut faire appel à d'autres mécanismes pour expliquer les changements de forme de  $F(\omega)$  que les mesures de chaleur spécifique impliquent.

Dans cet article, nous voulons passer en revue un certain nombre de mesures de chaleur spécifique effectuées dans notre laboratoire sur les composés de type A 15. Les tendances systématiques observées dans les déviations par rapport au modèle de Debye et dans les spectres  $F(\omega)$  correspondants seront dégagées. Comme ces effets paraissent fortement corrélés avec la valeur de la densité d'états

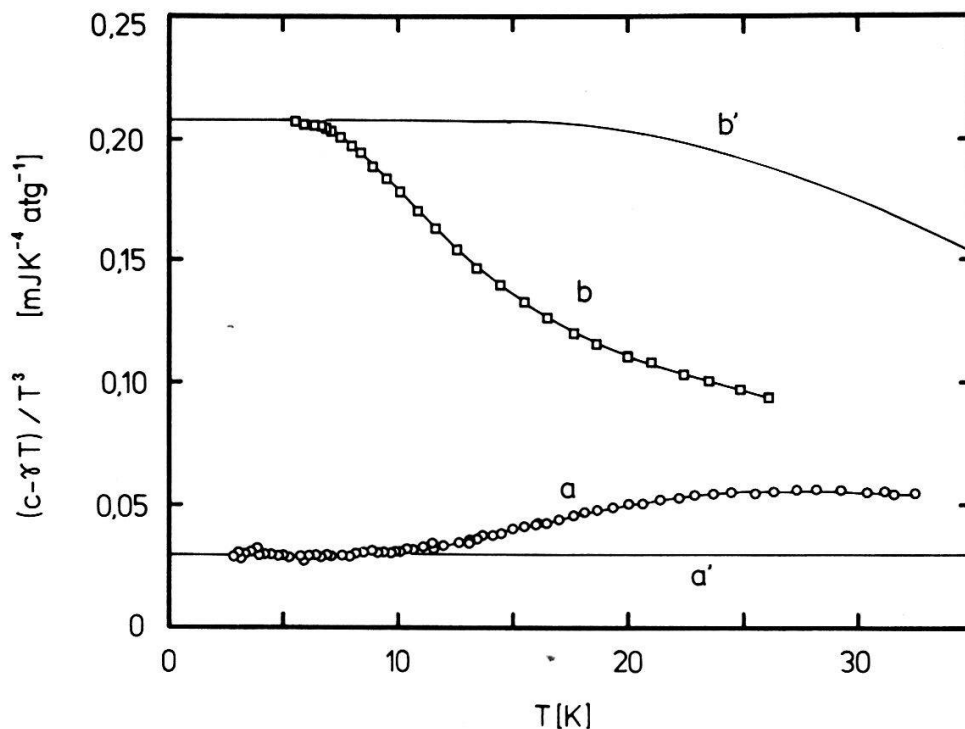


Figure 1

Chaleur spécifique du réseau divisée par  $T^3$  en fonction de la température dans les composés  $V_3Pt$  (courbe a) et  $Ti_3Ir_{0,8}Pt_{0,2}$  (courbe b). Les courbes a' et b' représentent la variation attendue dans le modèle de Debye.

au niveau de Fermi, pour un atome donné sur les sites de chaînes, nous présenterons un modèle qualitatif des effets de l'interaction électron-phonon sur les fréquences de phonons.

### Technique expérimentale

Les échantillons ont été préparés au four à arc et homogénéisés par un traitement thermique adéquat en mettant à profit l'étude des diagrammes de phases effectuée par le groupe de métallurgie physique de l'Université de Genève [6].

Les mesures de chaleur spécifique ont été effectuées dans un calorimètre conventionnel pour les basses températures [7]. Le contact thermique nécessaire au refroidissement initial et à la calibration *in situ* du thermomètre à film de carbone est obtenu au moyen d'une pince. L'échelle de température est basée sur la pression de vapeur de l'hélium (1958) et sur la pression donnée par un thermomètre à gaz relié à un manomètre capacitif à haute résolution [8]. Les addenda (verniss, cuivre) représentent environ 0, 1% de la masse de l'échantillon, qui est elle-même de l'ordre de 5 à 20 grammes. L'ensemble des corrections effectuées est donc de faible poids dans le calcul de la température et de la capacité calorifique.

### Dépouillement des résultats

L'analyse des résultats a été raffinée afin d'extraire le maximum d'informations sur le spectre de phonons. Nous avons abandonné le développement

classique de la chaleur spécifique en polynômes du type

$$c = \gamma T + \sum_k \alpha_k T^{2k+1} \quad (1)$$

où le premier terme est d'origine électronique et le second phononique, car, si l'on cherche à l'appliquer jusqu'à des températures de l'ordre de 40 K, il est nécessaire d'inclure un grand nombre de termes qui n'ont plus de signification physique. L'extrapolation aux températures supérieures est alors sans valeur. Il est préférable de paramétriser directement le spectre de phonons. Nous avons adopté un développement en composantes élémentaires de Debye  $F_i(\omega) = 3\omega^2 T_i^{-3}$ ,  $\omega \leq T_i$  ( $\omega$  étant mesuré en Kelvin). En notant par  $c_D(T/T_i)$  la chaleur spécifique associée à une composante, on a

$$c = \gamma T + \sum_{i=1}^M D_i c_D(T/T_i) \quad (2)$$

En tenant compte de la condition de normalisation

$$\int F(\omega) d\omega = \sum_{i=1}^M D_i = 1 \quad (3)$$

il reste  $2M$  paramètres à ajuster, y compris le coefficient électronique  $\gamma$ .

Ce type de paramétrisation est équivalent à celui de Chambers [9] qui reconstruit le spectre de phonons sous la forme  $\omega^{-2}F(\omega)$  par un grand nombre de "blocs" rectangulaires. L'optimisation du procédé par la méthode des moindres carrés pour chaque valeur de  $M$  présente ici l'avantage de montrer exactement à quel moment on a extrait toute l'information de la mesure (le nombre de paramètres à ajuster peut être diminué d'une unité en imposant par exemple  $T_M = \theta(0)$  ou toute valeur raisonnable commune à une famille d'échantillons). Pour nos mesures, qui s'étendent de 1 à 40 K environ avec une dispersion de l'ordre de 0,5%, c'est toujours le cas pour  $M \leq 3$ . Le modèle de spectre résultant est représenté dans la Fig. 2. En fait, les paramètres que nous ajustons ne sont pas

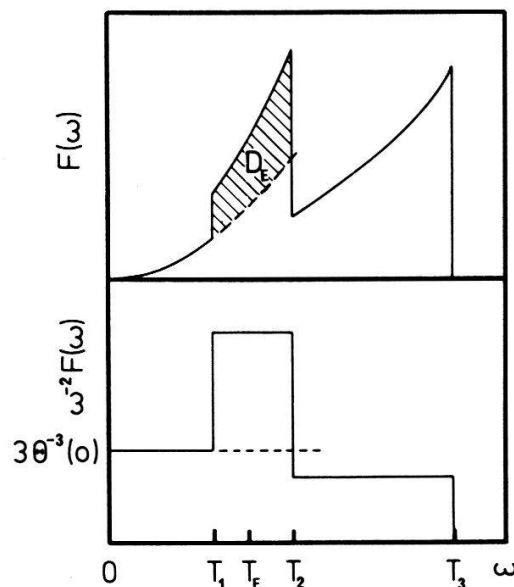


Figure 2

Modèle de spectre de phonons  $F(\omega)$  utilisé pour dépouiller les mesures de chaleur spécifique et paramètres utilisés.

$\{\gamma, D_1, D_2, D_3, T_1, T_2, T_3\}$ , qui seraient fortement corrélés, mais  $\{\gamma, \theta(0), T_E, D_E, L, T_3\}$  où  $\gamma$  est le coefficient linéaire de chaleur spécifique électronique,  $\theta(0)$  la température de Debye initiale,  $T_E = (T_1 T_2)^{1/2}$  la fréquence centrale du premier pic ou "bloc" du spectre,  $D_E$ , le nombre de modes contenus dans ce pic,  $L = T_E/T_1 = T_2/T_E$  la demi-largeur géométrique de ce pic et  $T_3$  la fréquence limite du spectre. Les quatre premiers paramètres peuvent être évalués par une simple inspection de la courbe de chaleur spécifique [3, 9], ce qui assure effectivement une faible corrélation et une bonne initialisation du programme de raffinement par itérations. Celui-ci est basé sur la méthode des variables conjuguées [10].

Lorsque le composé étudié est supraconducteur au-dessus de 5 K environ, l'entropie  $S_s(T_c)$  dans l'état supraconducteur à la température critique  $T_c$  peut être mesurée avec une précision suffisante. L'entropie à l'état normal  $S_n(T_c)$  est calculée à partir de la formule (2) et  $(S_s - S_n)^2$  est minimalisé en même temps que les autres écarts quadratiques, avec le même poids qu'un point de mesure. L'écart  $|(S_s - S_n)/S_s|$  après ajustage est de l'ordre de 0,1%. Lorsque la température critique dépasse 10 à 12 K, les points de mesure à basse température définissent généralement la température de Debye initiale  $\theta(0)$ , qui peut alors être traitée comme un paramètre fixe.

Des tests sur le composé  $Nb_3Ir$  ont montré que cette méthode de dépouillement est assez puissante. La transition supraconductrice du  $Nb_3Ir$  a lieu dans le domaine où la chaleur spécifique du réseau est encore proportionnelle à  $T^3$ , si bien que  $\gamma$  et  $\theta(0)$  sont déterminés sans ambiguïté. Pour simuler le cas d'un supraconducteur à haute température critique, nous essayons de retrouver ces paramètres du  $Nb_3Ir$  uniquement à partir des points mesurés au-dessus de 16 K, température à laquelle la température de Debye effective a déjà baissé de 25 K. Les résultats (Table I) sont dans tous les cas meilleurs que ceux obtenus par l'ajustage de polynômes, sans parler des informations supplémentaires gagnées.

Comme le spectre paramétrisé obtenu par ce procédé d'inversion reproduit exactement la chaleur spécifique mesurée, il contient l'information permettant de calculer simplement les moments généralisés utilisés dans la théorie de la supraconductivité. Ce point a été discuté précédemment [11] et les résultats, analysés dans cette optique, seront présentés dans un prochain article [12].

## Résultats

Les séries de composés de type  $A_{15}Nb_3(Ir-Pt-Au)$  et  $V_3(Ir-Pt-Au)$  offrent un champ d'expérimentation bien adapté à l'étude des corrélations entre les propriétés électroniques et phononiques car:

- la densité d'états au niveau de Fermi peut être manipulée dans de larges limites soit en jouant sur la composition (tout en laissant la stoechiométrie inchangée), soit en ordonnant le composé au moyen d'un traitement thermique. Les valeurs extrêmes du coefficient de chaleur spécifique électronique sont 2 et  $13 \text{ mJ K}^{-2} \text{ atg}^{-1}$ ;
- la masse des atomes reste pratiquement inchangée dans chacune des séries;
- certaines difficultés que l'on rencontre dans les supraconducteurs à haute température critique (structure instable, composition non stoechiométrique, température de dégenérescence électronique basse et impliquant

Table I  
 Tests de la méthode de dépouillement sur le composé Nb<sub>3</sub>Ir. Les symboles sont définis dans le texte.  
 Les résultats ( $\gamma$ ,  $\theta(0)$ ) de la première ligne sont pris comme valeurs de référence pour le calcul des écarts  $\Delta\gamma$  et  $\Delta\theta(0)$ . Les deux dernières lignes simulent le problème de l'analyse de la chaleur spécifique d'un supraconducteur dont la température critique est de 16 K, et dans lequel  $\theta(0)$  a pu être mesuré à très basse température. Dans les cas où  $M=3$ ,  $T_M$  a été fixé à 350 K.

Domaine d'ajustement	Méthode d'analyse	Paramètres libres	Variance relative	Entropie donnée à 16 K	$\theta(0)$ donné	$\gamma$ [mJ/K <sup>2</sup> atg] $\Delta\gamma/\gamma$	$\theta(0)$ [K] $\Delta\theta(0)/\theta(0)$	$\theta_g$ [K]
3-9 K	Polynôme	2	0,8%	non	non	2,05 <sub>3</sub>	377,6	—
3-40 K	Polynôme	7	0,8%	non	non	+2,4%	+2,4%	—
3-40 K	Spectre	4 (M=2)	0,85%	non	non	+0,4%	+0,4%	298
3-40 K	Spectre	5 (M=3)	0,7%	non	non	-0,05%	-0,00%	310
16-40 K	Polynôme	6-7	0,3%	oui	non	+13 à +18%	+12 à +36%	—
16-40 K	Spectre	5 (M=3)	0,5%	oui	non	-8%	-3%	312
16-40 K	Polynôme	7	0,9%	oui	oui	-3,6%	(0)	—
16-40 K	Spectre	5 (M=3)	0,5%	oui	oui	+1,0%	(0)	311

une variation du coefficient  $\gamma$  en fonction de la température) sont généralement absentes ici.

Les résultats du dépouillement des mesures de chaleur spécifique sont réunis dans la Table II. Les spectres correspondants sous la forme  $\omega^{-2}F(\omega)$  sont représentés dans les Figures 3 et 4. Le paramètre  $T_M$  (limite du spectre) a été fixé à une valeur comparable avec celle des composés voisins dans les quelques cas où, suite à l'insuffisance du domaine de mesure, le raffinement menait à une valeur divergente.

Quelques points sont remarquables. Dans la série  $Nb_3(\text{Ir-Pt-Au})$  (Fig. 3a), la valeur de  $T_M$  est toujours voisine de 300 K, tandis que dans la série  $V_3(\text{Ir-Pt-Au})$  (Fig. 4a) elle reste proche de 400 K. Ces valeurs sont sans rapport avec la température de Debye initiale ou avec le coefficient  $\gamma$ . La partie haute de spectre est donc peu influencée par la densité d'états au niveau de Fermi; mais elle dépend naturellement de la masse des atomes en présence. On remarque en effet que les masses atomiques du niobium et du vanadium sont telles que  $M_{Nb} \cdot (300 \text{ K})^2 = M_V(400 \text{ K})^2$ . L'effet de la structure cristalline apparaît dans la Fig. 4c), où les spectres des deux formes allotropiques du  $V_3\text{Au}$  sont représentés [17]. Les fréquences caractéristiques sont plus élevées dans la phase A15 qui est plus dure.

L'allure des spectres  $\omega^{-2}F(\omega)$  d'autre part semble suivre une progression régulière qui part de la forme en créneau (exemple:  $Nb_3\text{Pt}$ ) pour aboutir à la forme en escalier descendant (exemple:  $Nb_3\text{Sn}$ ),  $Nb_3\text{Al}$  étant un cas intermédiaire (Fig. 3b). Cette évolution résulte à la fois d'un abaissement des fréquences caractéristiques du bas du spectre ( $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_E$ ) et d'une augmentation de la densité des phonons de grande longueur d'onde (ce qui est équivalent à une diminution de la vitesse du son et de la température de Debye initiale). Le type de spectre en escalier observé dans le  $Nb_3\text{Sn}$  se rencontre également dans le  $V_3\text{Ga}$  et le  $Ti_3(\text{Ir}_{0,8}\text{Pt}_{0,2})$  (Fig. 4b). Ces trois supraconducteurs présentent la plus haute densité d'états au niveau de Fermi parmi les composés de type A 15 à base de Nb, V et Ti respectivement.

Le déplacement vers le bas des fréquences de phonons est d'autant plus marqué que l'énergie des phonons est plus faible. Ce point peut être mis en évidence plus clairement. Plutôt que de considérer les déplacements des fréquences de coupure  $T_1$ ,  $T_2$  et  $T_M$ , qui ne sont que celles d'un spectre de substitution au sens de Montroll [13], et qui dépendent donc de la paramétrisation adoptée, nous considérerons les déplacements de *moments* du spectre, qui, eux, peuvent s'écrire directement sous la forme d'intégrales de la chaleur spécifique [11, 14] et sont donc pratiquement indépendants du modèle. Ils s'obtiennent trivialement à partir des spectres paramétrisés. Suivant l'usage, nous calculons la température de Debye  $\theta_n$  correspondant au moment  $\mu_n$  d'ordre  $n$  selon les définitions suivantes:

$$\theta_n = \frac{n+3}{3} \mu_n^{1/n}; \quad \mu_n = \int \omega^n F(\omega) d\omega \quad (4)$$

$$\theta_g = e^{-1/3} \mu_g; \quad \mu_g = \exp \int \ln \omega F(\omega) d\omega$$

Table II

Résultats du dépouillement des mesures de chaleur spécifique dans les composés  $Nb_3X$  et  $V_3X$ . Les valeurs sont données à titre indicatif pour  $V_3Au$ ,  $Nb_3Sn$  et  $V_3Ga$  car l'hypothèse  $\gamma(T) = \text{constante}$  est suspecte. Les marges d'erreur  $\sigma$  correspondent à un intervalle de confiance de 68% (95% pour  $2\sigma$ ). Les mesures entre 1, 2 et 2 K ont permis de déterminer  $\theta(0)$  dans les cas marqués \*;  $T_M$  a été fixé arbitrairement dans les cas marqués \*\*.

Echantillon Traitement thermique	$T_c$ [K] Limite de mesure	M Variance	$\gamma$ [mJ K <sup>-2</sup> atg <sup>-1</sup> ] $\sigma(\gamma)$	$\theta(0)$ [K] $\sigma(\theta)$	$T_E$ [K] $\sigma(T_E)$	$D_E$ $\sigma(D_E)$	L $\sigma(L)$	$T_1$ [K] $T_2$ [K]	$T_M$ [K] $\sigma(T_M)$
$Nb_3Ir$ 1650°C	1,55	2	2,06	379	108	—	—	—	289
	38,4	0,85%	0,3%	0,2%	0,8%	—	—	—	0,2%
$Nb_3Ir$ 1650°C	1,55	3	2,05	377	138	0,079	1,09	127	300
	38,4	0,73%	0,3%	0,1%	0,5%	9%	4%	150	**
$Nb_3Pt_{0,6}Ir_{0,4}$ 1400°C	5,95	2	3,99	352	77,5	—	—	—	269
	34,1	0,85%	1,0%	0,6%	1,3%	—	—	—	0,2%
$Nb_3Pt_{0,6}Ir_{0,4}$ 1400°C	5,95	3	3,92	347	132	0,265	1,57	84	300
	34,1	0,61%	0,6%	0,3%	0,4%	3,5%	1,1%	207	**
$Nb_3Pt$ I 650°C	~9	3	5,32	339	107	0,224	1,53	70	306
	35,3	0,45%	0,8%	0,3%	0,2%	2,2%	0,8	163	0,6%
$Nb_3Pt$ II 1430°C	8,9	3	5,74	376	102	0,282	1,72	59	307
	29,0	1,2%	1,8%	1,4%	0,5%	4,4%	1,4%	175	3,8%
900°C	10,5	3	6,17	348	100	0,182	1,45	69	292
	40,3	0,61%	1,3%	0,7%	0,4%	3,9%	1,6%	145	0,6%
$Nb_3Pt_{0,6}Au_{0,4}$ 1450°C	11,5	3	7,48	316	93,5	0,193	1,69	55	296
	37,8	0,59%	1,0%	*	0,5%	4,2%	1,4%	158	1,1%
800°C	12,9	3	8,38	320	90,2	0,167	1,61	56	300
	22,6	0,36	0,7%	*	0,3%	2,2%	0,9%	145	**



Nb <sub>3</sub> Au <sub>0,7</sub> Pt <sub>0,3</sub> 1450°C	11,5	3	8,40	305	74,7	0,167	2,02	37	293
	40,4	0,33%	0,6%	*	0,3%	1,7%	0,5%	151	0,5%
800°C	12,9	3	10,14	290	67,7	0,132	2,13	32	300
	23,3	0,60%	1,4%	*	0,6%	2,4%	0,9%	144	**
Nb <sub>3</sub> Au 1450°C	10,6	3	8,96	251	76,4	0,066	1,77	43	284
	37,4	0,46%	1,1%	*	1,0%	10%	4,3%	135	2,2%
Nb <sub>3</sub> Al 750°C	18,2	3	8,72	292	145	0,106	1,52	95	400
	30,6	0,21	0,5%	*	0,7%	1,2%	1,4%	220	**
Nb <sub>3</sub> SnI 1550°C	18,0	2	12,4	232	89,9	—	—	—	277
	35,5	0,94%	3,0%	*	3,8%	—	—	—	0,6%
Nb <sub>3</sub> SnI 1550°C	18,0	3	14,3	232	62,5	-0,068	2,54	25	305
	35,5	0,51%	1,5%	*	1,0%	5%	1,0%	159	0,8%
Nb <sub>3</sub> SnII 1100°C	17,9	3	12,2	232	118	-0,154	1,65	71	322
	40,0	0,86	2,1%	*	0,8%	5%	1,2%	194	1,9%
V <sub>3</sub> Ir coulé	<0,02	3	1,94	445	159	0,125	1,26	126	415
	39,8	0,88%	0,2%	0,2%	0,8%	9%	4,4%	201	1,3%

Echantillon Traitement thermique	$T_c$ [K] Limite de mesure	M Variance	$\gamma$ [mJ K <sup>-2</sup> atg <sup>-1</sup> ] $\sigma(\gamma)$	$\theta(0)$ [K] $\sigma(\theta)$	$T_E$ [K] $\sigma(T_E)$	$D_E$ $\sigma(D_E)$	L $\sigma(L)$	$T_1$ [K] $T_2$ [K]	$T_M$ [K] $\sigma(T_M)$
V <sub>3</sub> Pt 900°C	2,88	3	7,09	403	134	0,132	1,29	103	374
	32,5	0,52%	0,2%	0,3%	0,5%	6%	2,8%	173	1,1%
V <sub>3</sub> Au I 1150°C	~0,6	3	8,00	342	111	0,125	1,53	73	396
	39,3	0,69	0,3%	0,3%	4,2%	40%	18%	170	18%
650°C	2,23	3	11,6	338	108	0,127	1,59	68	393
	37,5	0,30%	0,1%	0,2%	0,5%	3,9%	1,5%	172	1,9%
V <sub>3</sub> Au II 560°C	2,87	3	13,1	332	108	0,115	1,52	71	389
	36,3	0,37%	0,1%	0,2%	—	—	—	164	—
V <sub>3</sub> Au (A2) 1400°C trempé	<0,03	3	5,02	299	88,3	0,071	1,57	56	367
	40,7	0,45%	0,6%	0,4%	0,5%	2,7%	1,9%	139	1,2%
V <sub>3</sub> Ga 1250°C	13,5	2	19,9	310	148	—	—	—	372
	43,0	0,32%	0,2%	*	1,1%	—	—	—	0,4%
610°C	15,1	3	24,2	297	59	-0,012	2,53	23	372
	43,1	0,61%	0,8%	*	2,3%	17%	2,5%	149	0,6%
Ti <sub>3</sub> Ir <sub>0,8</sub> Pt <sub>0,2</sub> 1400°C	5,5	2	8,93	209	62	—	—	—	290
	26,2	0,32%	0,4%	0,2%	0,5%	—	—	—	0,2%

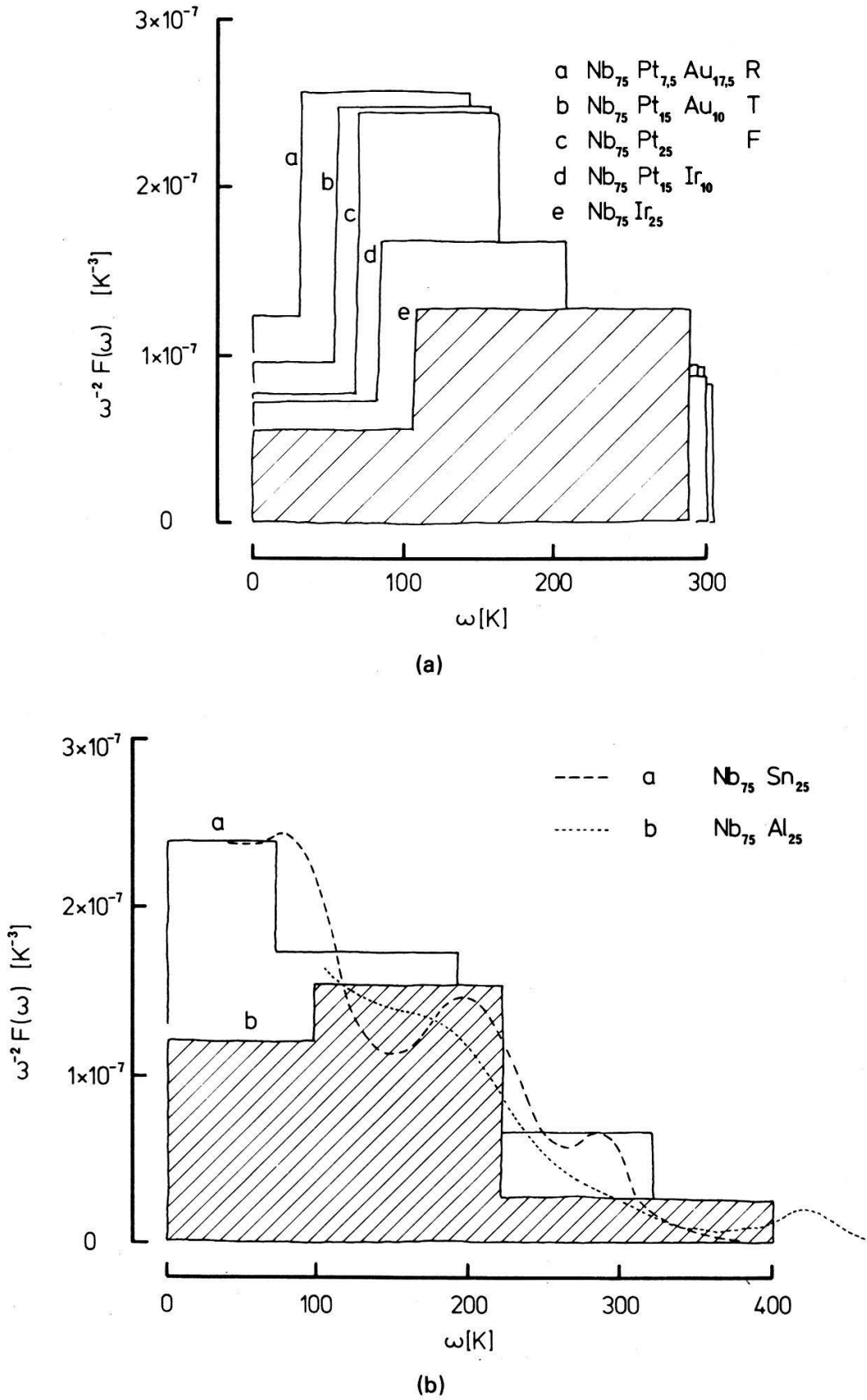


Figure 3 Spectres de phonons obtenus dans la série de composés Nb<sub>3</sub>X. Figure 3a: les spectres a-e sont classés par ordre de  $\gamma$  décroissant. Figure 3b: les lignes pointillées représentent les spectres  $G(\omega)$  obtenus par diffusion inélastique de neutrons [5]. On parvient à un meilleur accord dans le Nb<sub>3</sub>Sn en tenant compte d'une contribution électronique à la chaleur spécifique qui augmente plus lentement que  $\gamma T$  (effets de dégénérescence et de renormalisation).

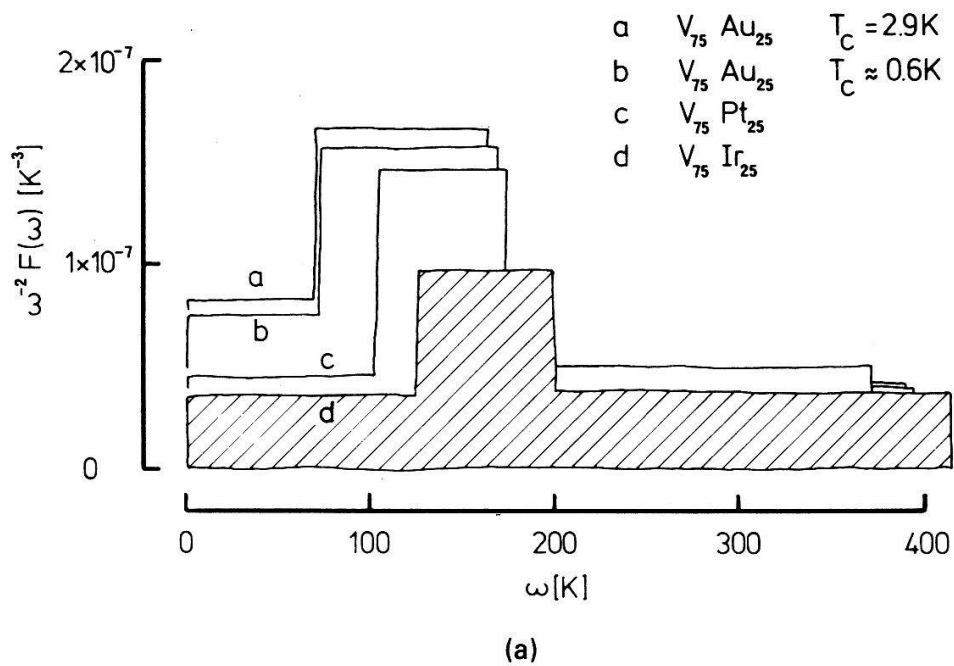
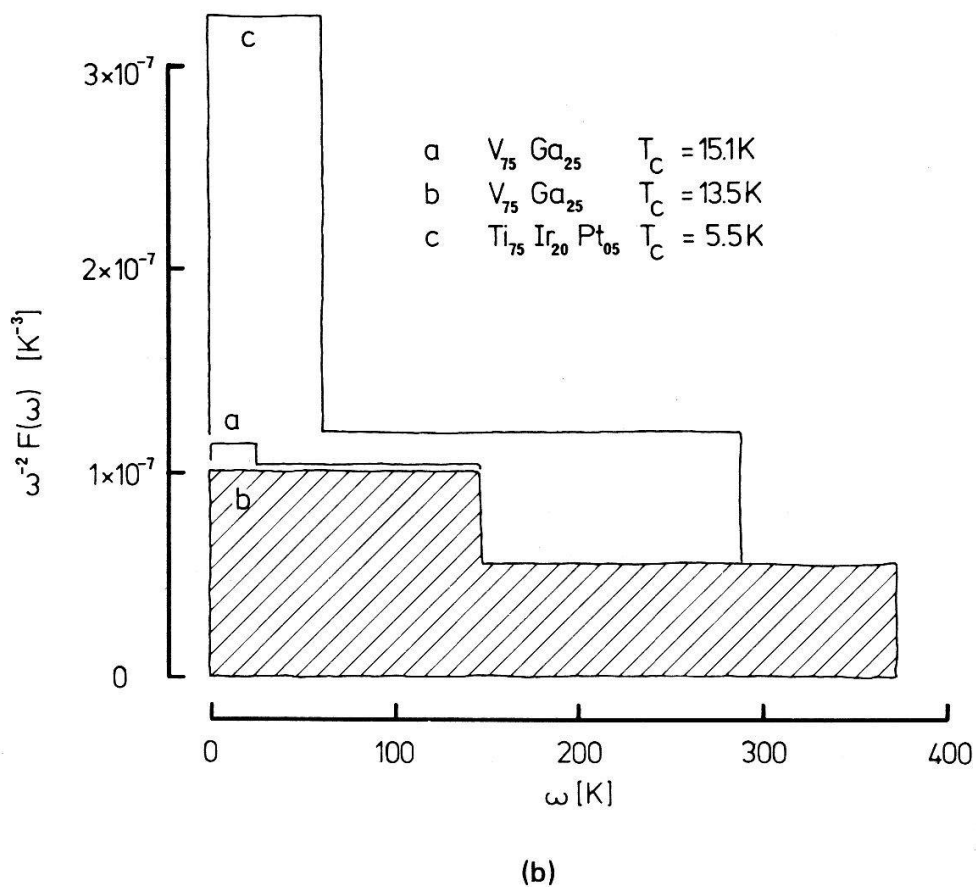


Figure 4

Spectres de phonons obtenus dans la série de composés V<sub>3</sub>X. Figure 4a: les spectres a-d sont classés par ordre de  $\gamma$  décroissant. Figure 4b: spectres dans V<sub>3</sub>Ga et Ti<sub>3</sub>Ir<sub>0,8</sub>Pt<sub>0,2</sub>. Figure 4c: spectres du V<sub>3</sub>Au dans la phase A 15 et dans la phase métastable A 2.



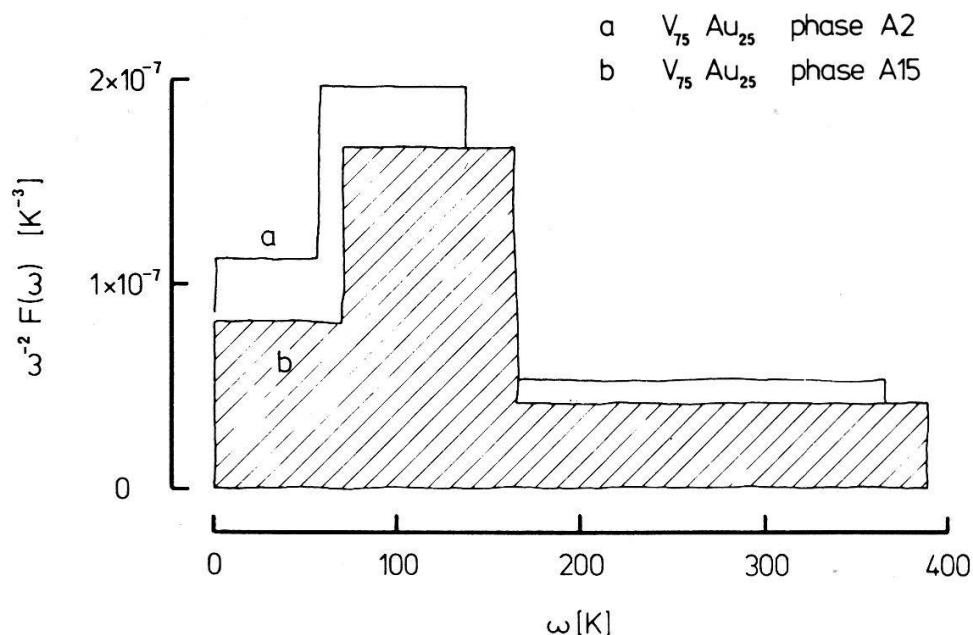


Fig. 4c

Le moment géométrique  $\mu_g$  peut s'écrire comme la limite des moments  $\mu_n$  pour  $n \rightarrow \pm 0$ . Pour  $n \rightarrow -3$ , on retrouve la température de Debye initiale  $\theta(0)$ . Remarquons que le moment  $\mu_2$  calculé ici ne serait pas significatif sans la condition de normalisation sur le spectre  $F(\omega)$ . Les moments d'ordre  $-3$  à  $+2$  sont représentés dans la Fig. 5 en fonction de la densité d'états nue au niveau de Fermi  $N_{sb}(\epsilon_F)$ . Cette dernière est obtenue à partir de  $\gamma$ ,  $T_c$  et  $F(\omega)$  en utilisant la formule d'Allen et Dynes [15] avec l'hypothèse  $\alpha^2(\omega) = \text{constante}$ . Il apparaît que les moments d'ordre élevé, dans lesquels les hautes fréquences ont le plus de poids, dépendent faiblement de la densité d'états ( $d\theta_2/dN_{sb} \approx -22 \text{ K} \cdot \text{eV}$  dans les  $Nb_3X$ ); inversement, la température de Debye initiale montre la plus forte variation ( $d\theta_{-3}/dN_{sb} \approx -150 \text{ K} \cdot \text{eV}$  dans la même série). Le cas des composés à base de vanadium est moins évident, probablement à cause de problèmes liés à la faible température de dénégérescence électronique du  $V_3\text{Au}$  [16]; mais les conclusions sont qualitativement les mêmes (Fig. 6).

## Modèle

Afin de comprendre les corrélations observées entre les valeurs de  $\gamma$  et de  $\theta(0)$ , nous considérons un modèle qui tient compte de l'interaction électron-phonon. Il est alors possible de calculer la dépendance des fréquences phononiques en fonction de la densité d'états électroniques au niveau de Fermi.

Un calcul de perturbation effectué au deuxième ordre montre que le spectre des phonons est corrigé par l'interaction électron-phonon de la manière suivante [18, 19, 20]:

$$\hbar\omega_{\vec{q}} = \hbar\omega_{\vec{q}}^0 + \sum_{\vec{k}} \frac{f(E_{\vec{k}}) - f(E_{\vec{k}-\vec{q}})}{E_{\vec{k}} - E_{\vec{k}-\vec{q}} + \hbar\omega_{\vec{q}}^0 + i\delta} |I_{\vec{k}, \vec{k}-\vec{q}}|^2 \quad (5)$$

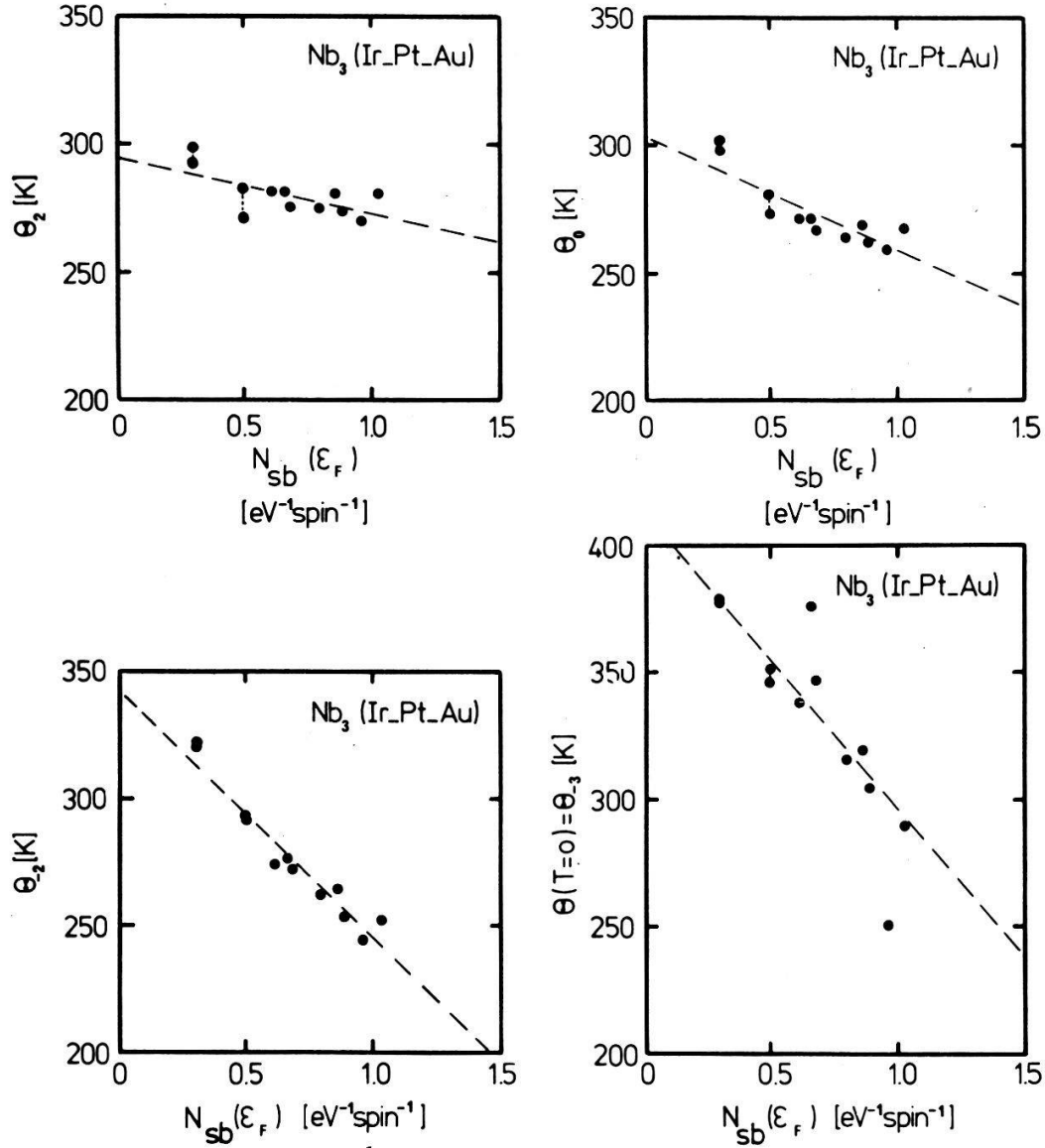


Figure 5

Moments des spectres d'ordre +2, 0, -2, et -3 dans la famille de composés Nb<sub>3</sub>(Ir-Pt-Au) en fonction de la densité d'états non renormalisée au niveau de Fermi  $N_{sb}(E_F)$ .

où  $\hbar\omega_{\vec{q}}^0$  est l'énergie des phonons libres,

$$I_{\vec{k}, \vec{k}-\vec{q}} = \sum_{i=1}^3 \left( \frac{\hbar}{2NM\omega_{\vec{q}}^0} \right)^{1/2} \langle \vec{k} | \nabla_i V(\vec{x}) | \vec{k}-\vec{q} \rangle e_i(\vec{q}) \quad (6)$$

sont les éléments de matrices de l'interaction électron-phonon, la fonction  $f(E) = (e^{\beta(E-\mu)} + 1)^{-1}$  est la fonction de Fermi et  $E_{\vec{k}}$  est un niveau électronique. La partie réelle de  $\hbar\omega_{\vec{q}}$ :  $\text{Re}(\hbar\omega_{\vec{q}})$  représente l'énergie des phonons renormalisés tandis que la partie imaginaire de  $\hbar\omega_{\vec{q}}$ :  $\text{Im}(\hbar\omega_{\vec{q}})$  représente l'inverse du temps de vie moyen de ces états.

Nous traiterons séparément le bas du spectre acoustique et le reste du spectre des phonons. Considérons tout d'abord le bas du spectre acoustique. Pour simplifier nous le supposons décrit par une seule vitesse du son  $c_s$ . Il est défini par les deux relations:  $\hbar\omega_{\vec{q}}^0 = \hbar c_s |\vec{q}|$  et  $\hbar\omega_{\vec{q}}^0 \cong 0$ . Il faut encore rappeler qu'au voisinage

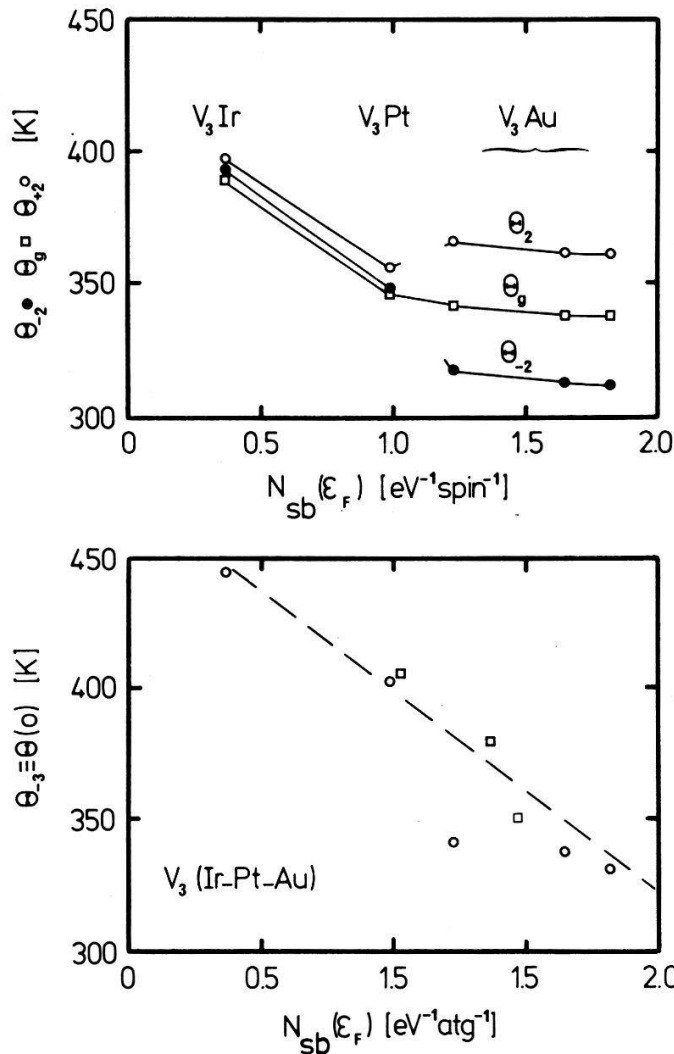


Figure 6

Moments des spectres d'ordre +2, 0, -2 et -3 dans la famille de composés  $V_3(\text{Ir-Pt-Au})$ . La figure représentant les valeurs de  $\theta(0)$  comprend également des mesures effectuées au-dessous de 4 K seulement ( $\square$ ).

de  $|\vec{q}|=0$ , l'élément de matrice  $|I_{\vec{k}, \vec{k}-\vec{q}}|^2$ , est proportionnel à  $|\vec{q}|$  [21]:  $|I_{\vec{k}, \vec{k}-\vec{q}}|^2 = |\vec{q}|W(\vec{k})$ . Ainsi, en négligeant  $\hbar\omega_{\vec{q}}^0$  devant  $E_{\vec{k}} - E_{\vec{k}-\vec{q}}$ ,  $\text{Re}(\hbar\omega_{\vec{q}})$  devient:

$$\text{Re}(\hbar\omega_{\vec{q}}) \cong \hbar\omega_{\vec{q}}^0 + |\vec{q}| \sum_{\vec{k}} W(\vec{k}) \frac{f(E_{\vec{k}}) - f(E_{\vec{k}-\vec{q}})}{E_{\vec{k}} - E_{\vec{k}-\vec{q}}} \quad (7)$$

Afin de discuter  $\text{Re}(\hbar\omega_{\vec{q}})$ , nous subdiviserons cette somme en trois termes. Le premier,  $A_1$ , tient compte des états électroniques satisfaisant aux conditions ('):  $|(E_{\vec{k}} - \mu)\beta| > 1$  et  $|(E_{\vec{k}-\vec{q}} - \mu)\beta| > 1$ ; le deuxième,  $A_2$  tient compte de ceux qui satisfont aux conditions (''):  $|(E_{\vec{k}} - \mu)\beta| < 1$  et  $|(E_{\vec{k}-\vec{q}} - \mu)\beta| < 1$ , quant au troisième,  $A_3$ , il tient compte des états électroniques qui satisfont aux conditions (''''):  $|(E_{\vec{k}} - \mu)\beta| > 1$  et  $|(E_{\vec{k}-\vec{q}} - \mu)\beta| < 1$  ou alors  $|(E_{\vec{k}} - \mu)\beta| < 1$  et  $|(E_{\vec{k}-\vec{q}} - \mu)\beta| > 1$ .

Ainsi, le terme  $A_1$  est manifestement indépendant des états électroniques proches du niveau de Fermi, et, par conséquent, quasiment indépendant de la

température.  $A_2$ , lui, peut être approximé de la manière suivante:

$$A_2 = |\vec{q}| \sum_{\vec{k}}'' W(\vec{k}) \frac{f(E_{\vec{k}}) - f(E_{\vec{k}-\vec{q}})}{E_{\vec{k}} - E_{\vec{k}-\vec{q}}} \approx |\vec{q}| \sum_{\vec{k}} W(\vec{k}) \frac{\partial f(E_{\vec{k}})}{\partial E_{\vec{k}}} \quad (8)$$

La restriction (") peut être omise car elle est automatiquement vérifiée en vertu de la forme de  $\partial f(E)/\partial E$ .

Pour discuter le terme  $A_3$  considérons les conditions ('):  $|(E_{\vec{k}} - \mu)\beta| < 1$  et  $|(E_{\vec{k}-\vec{q}} - \mu)\beta| > 1$ .  $A_3$  vaut:

$$\begin{aligned} A_3 &= |\vec{q}| \sum_{\vec{k}}''' W(\vec{k}) \frac{f(E_{\vec{k}}) - f(E_{\vec{k}-\vec{q}})}{E_{\vec{k}} - E_{\vec{k}-\vec{q}}} \\ &= |\vec{q}| \sum_{\vec{k}}''' W(\vec{k}) \frac{f(E_{\vec{k}})}{E_{\vec{k}} - E_{\vec{k}-\vec{q}}} + |\vec{q}| \sum_{\vec{k}}''' W(\vec{k}) \frac{f(E_{\vec{k}-\vec{q}})}{E_{\vec{k}-\vec{q}} - E_{\vec{k}}} \end{aligned} \quad (9)$$

Le second de ces termes est quasiment indépendant des états dont l'énergie est proche du niveau de Fermi et il est indépendant de la température. Le premier, lui, dépend en principe de  $T$  mais le facteur  $(E_{\vec{k}} - E_{\vec{k}-\vec{q}})^{-1}$  et la conditions (') assurent qu'il est négligeable, comparé à  $A_1$  ou  $A_2$ .

Comme la contribution de  $A_1$  à  $\text{Re}(\hbar\omega_{\vec{q}})$  n'est pas discernable de  $\hbar\omega_{\vec{q}}^0$ , nous l'absorbons dans  $\hbar\omega_{\vec{q}}^0$ . Il en est de même du premier terme composant  $A_3$ .  $\text{Re}(\hbar\omega_{\vec{q}})$  peut alors être récrit sous la forme [19]:

$$\text{Re}(\hbar\omega_{\vec{q}}) = \hbar\omega_{\vec{q}}^0 + |\vec{q}| \sum_{\vec{k}} W(\vec{k}) \frac{\partial f(E_{\vec{k}})}{\partial E_{\vec{k}}} \quad (10)$$

Finalement, en approximant  $W(\vec{k})$  par une constante  $W$  [19] et en remplaçant  $\sum_{\vec{k}}$  par  $\int d\varepsilon N(\varepsilon)$ ,  $N(\varepsilon)$  étant la densité d'états électroniques,  $\text{Re}(\hbar\omega_{\vec{q}})$  devient:

$$\text{Re}(\hbar\omega_{\vec{q}}) = \hbar\omega_{\vec{q}}^0 + |\vec{q}| W \int d\varepsilon N(\varepsilon) \frac{\partial f(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \quad (11)$$

ou, ce qui est équivalent:

$$c_s = c_s^0 + \frac{W}{\hbar} \int d\varepsilon N(\varepsilon) \frac{\partial f(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \quad (12)$$

$c_s$  étant la vitesse du son, que nous avons supposée commune à tous les modes. Celle-ci est directement proportionnelle à la température de Debye. Ainsi,  $\theta(0)$  dépend de la densité d'états électroniques au niveau de Fermi:

$$\theta(0) = \theta^0(0) - \Gamma N(\varepsilon_F) \quad (13)$$

où  $\Gamma$  est une constante *positive*. Cette relation prédit que  $\theta(0)$  augmentera lorsque, dans une série d'alliages, le coefficient de chaleur spécifique électronique  $\gamma$  diminuera. C'est le phénomène qui a été mis en évidence dans la partie expérimentale de ce travail; d'autres exemples abondent (par exemple [22]).

Considérons maintenant le reste du spectre phononique. Dans ce cas,



nous pouvons approximer  $|I_{\vec{k},\vec{k}-\vec{q}}|^2$  par une constante; cette approximation est habituelle en théorie de la supraconductivité [23].  $\text{Re}(\hbar\omega_{\vec{q}})$  devient:

$$\text{Re}(\hbar\omega_{\vec{q}}) = \hbar\omega_{\vec{q}}^0 + \langle I^2 \rangle \sum_{\vec{k}} \frac{f(E_{\vec{k}}) - f(E_{\vec{k}-\vec{q}})}{E_{\vec{k}} - E_{\vec{k}-\vec{q}} + \hbar\omega_{\vec{q}}^0} \quad (14)$$

Comme  $\hbar\omega_{\vec{q}}^0$  n'est plus restreint au bas du spectre, il n'est plus possible de négliger tout à fait  $\hbar\omega_{\vec{q}}^0$  devant  $E_{\vec{k}} - E_{\vec{k}-\vec{q}}$ . Ainsi, en développant

$$\sum_{\vec{k}} \frac{f(E_{\vec{k}}) - f(E_{\vec{k}-\vec{q}})}{E_{\vec{k}} - E_{\vec{k}-\vec{q}} + \hbar\omega_{\vec{q}}^0}$$

au premier ordre en  $\hbar\omega_{\vec{q}}^0/(E_{\vec{k}} - E_{\vec{k}-\vec{q}})$  nous trouvons:

$$\text{Re}(\hbar\omega_{\vec{q}}) = \hbar\omega_{\vec{q}}^0 + \langle I^2 \rangle \sum_{\vec{k}} \frac{f(E_{\vec{k}}) - f(E_{\vec{k}-\vec{q}})}{E_{\vec{k}} - E_{\vec{k}-\vec{q}}} \left( 1 - \frac{\hbar\omega_{\vec{q}}^0}{E_{\vec{k}} - E_{\vec{k}-\vec{q}}} \right) \quad (15)$$

Par une discussion identique à celle conduisant à la relation (10), nous pouvons scinder cette somme en deux termes et écrire:

$$\text{Re}(\hbar\omega_{\vec{q}}) \cong \hbar\omega_{\vec{q}}^0 + \langle I^2 \rangle \left\{ \sum_{\substack{\vec{k} \\ \beta|E_{\vec{k}} - E_{\vec{k}-\vec{q}}| > 1}} \frac{f(E_{\vec{k}}) - f(E_{\vec{k}-\vec{q}})}{E_{\vec{k}} - E_{\vec{k}-\vec{q}}} + \sum \frac{\partial f(E_{\vec{k}})}{\partial E_{\vec{k}}} - \frac{1}{2} \hbar\omega_{\vec{q}}^0 \sum \frac{\partial^2 f(E_{\vec{k}})}{\partial E^2} \right\} \quad (16)$$

En absorbant le second de ces quatre termes dans  $\hbar\omega_{\vec{q}}^0$ , et en passant de  $\sum_{\vec{k}}$  à  $\int d\varepsilon N(\varepsilon)$  nous trouvons:

$$\text{Re}(\hbar\omega_{\vec{q}}) \cong \hbar\omega_{\vec{q}}^0 + \langle I^2 \rangle \int d\varepsilon N(\varepsilon) \left\{ \frac{\partial f(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} - \frac{1}{2} \hbar\omega_{\vec{q}}^0 \frac{\partial^2 f(\varepsilon)}{\partial \varepsilon^2} \right\} \quad (17)$$

Ce résultat montre que le spectre des phonons peut dépendre de la température via l'interaction électron-phonon et qu'il peut être modifié par des changements de la densité d'états électroniques. Toutefois, la dépendance en température du haut du spectre phononique,  $\hbar\omega_{\vec{q}}^0 \approx \hbar\omega_D$ , sera toujours *moins importante* que celle du bas du spectre acoustique. Ceci résulte du fait que  $\hbar\omega_{\vec{q}}^0$  n'est pas négligeable comparé à  $|E_{\vec{k}} - E_{\vec{k}-\vec{q}}|$  dans la relation (14), alors qu'il l'est dans la discussion des corrections du bas du spectre acoustique (7). Il est remarquable qu'à l'aide d'un modèle si simple (il ne tient compte ni des éventuels modes instables, ni des effets multi-électrons), nous puissions reproduire les corrélations observées expérimentalement. Les hypothèses faites sur les grandeurs  $|I_{\vec{k},\vec{k}-\vec{q}}|^2$  ainsi que l'hypothèse d'une vitesse du son unique, peuvent aisément être supprimées afin d'expliquer d'éventuels effets anisotropiques.

## Conclusion

Le spectre de phonons des composés A15 est riche en structure et il est certainement insuffisant de le caractériser par *une* température de Debye équivalente. L'inversion de la chaleur spécifique met en évidence un déplacement systématique vers le bas des fréquences de phonons dans les supraconducteurs à

haute température critique et haute densité d'états électroniques au niveau de Fermi, déplacement qui peut être interprété simplement dans un modèle de l'interaction électron-phonon.

Dans un prochain article, nous utiliserons les spectres  $F(\omega)$  obtenus ici pour étudier la supraconductivité de ces composés.

## Remerciements

L'un de nous, D.B., tient à remercier le professeur C.P. Enz de l'intérêt qu'il a montré pour ce travail. La plupart des échantillons ont été aimablement mis à notre disposition par R. Flükiger. Ce travail a bénéficié du soutien du Fonds National de la Recherche Scientifique.

## RÉFÉRENCES

- [1] J. MULLER, R. FLÜKIGER, A. JUNOD, F. HEINIGER et C. SUSZ, *Low temperature physics*, LT13, Vol. 3, p. 446. (Edited by K. D. TIMMERHAUS, W. J. O'SULLIVAN, E. F. HAMMEL) Plenum Publishing Corp. New York (1974).
- [2] G. W. WEBB, Z. FISK et J. J. ENGELHARDT, *Phys. Rev. B* **15**, 2624 (1977).
- [3] A. JUNOD, P. BELLON, R. FLÜKIGER, F. HEINIGER et J. MULLER, *Phys. kondens. Materie* **15**, 133 (1972).
- [4] A. JUNOD, R. FLÜKIGER et J. MULLER, *J. Phys. Chem. Solids* **37**, 27 (1976).
- [5] B. P. SCHWEISS, B. RENKER, E. SCHNEIDER et W. REICHARDT, *Superconductivity in d- and f-band metals* (Edited by D. H. DOUGLASS) Plenum Press, New York (1976).
- [6] R. FLÜKIGER, Thèse No 1570, Université de Genève (1972).
- [7] P. SPITZLI, *Arch. Sc. Genève* **24**, 145 (1971).
- [8] Datametrics, 340 Fordham Road, Wilmington, Mass. 01887 (USA).
- [9] R. G. CHAMBERS, *Proc. Phys. Soc.* **78**, 941 (1961).
- [10] P. R. BEVINGTON, *Data reduction and error analysis for the physical sciences*, McGraw-Hill, New York (1969).
- [11] A. JUNOD, à paraître dans *Solid State Comm.* (1979).
- [12] A. JUNOD, à publier.
- [13] E. W. MONTROLL, *J. Chem. Phys.* **11**, 481 (1943).
- [14] J.-L. HWANG, *J. Chem. Phys.* **22**, 154 (1954).
- [15] P. B. ALLEN et R. C. DYNES, *Phys. Rev. B* **12**, 905 (1975).
- [16] A. JUNOD, *J. Phys. F: Metal Phys.* **8**, 1891 (1978).
- [17] E. Z. KURMAEV, V. P. BELASH, R. FLÜKIGER et A. JUNOD, *Solid State Comm.* **16**, 1139 (1975).
- [18] D. C. WALLACE, *Thermodynamics of crystals*, John Wiley and Sons, Inc. New York, 1972.
- [19] D. BICHSEL, Thèse No 1904, Université de Genève, 1979.
- [20] C. P. ENZ, *Green functions applied to phonon problems in the many body problems*, Plenum Press, New York, 1969.
- [21] J. M. ZIMAN, *Electrons and phonons*, Oxford University Press, London 1960.
- [22] E. W. COLLINGS et J. C. HO, *Phys. Rev. Letters* **40A**, 337 (1972).
- [23] J. BARDEEN, L. N. COOPER et J. SCHRIEFFER, *Phys. Rev.* **108**, 1175 (1957).