Zeitschrift: Helvetica Physica Acta

Band: 60 (1987)

Heft: 1

Artikel: Interaction de Coulomb et supraconductivité près de la transition métal-

isolant

Autor: Dumoulin, L. / Lesueur, J. / Nédellec, P.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-115845

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. 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. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

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. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

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. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 23.11.2025

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

Helvetica Physica Acta Vol. 60, 1987 86-107

INTERACTION DE COULOMB ET SUPRACONDUCTIVITE PRES DE LA TRANSITION METAL-ISOLANT

L. Dumoulin, J. Lesueur et P. Nédellec Laboratoire de Physique des Solides et C.S.N.S.M. Université de Paris-Sud, 91405 ORSAY, France

La transition Métal-Isolant induite par le désordre est un vaste sujet de la Physique de la matière condensée. Nous rappellerons en introduction la formulation de ce problème fondamental. Récemment, l'application des concepts généraux des transitions de phases, a conduit à la "théorie d'échelle de la localisation" qui a stimulé ces dernières années une masse considérable de travaux théoriques et expérimentaux. Cette théorie donne une vue unifiée de la transition métal-isolant et de l'ensemble des propriétés de transport des systèmes désordonnés. Nous la présenterons brièvement au premier chapitre. Parallèlement on découvre que les interactions entre électrons sont profondément modifiées par le désordre et que la puissante théorie des liquides de Fermi doit être repensée pour les métaux désordonnés. Nous présenterons ces effets au deuxième chapitre. Parmi ceux-ci, les anomalies de densité d'états électroniques au niveau de Fermi sont particulièrement importantes et nous les analyserons au chapitre III. Parce qu'elle était réputée insensible au désordre et très sensible à la densité d'état électronique, parce qu'elle possède sa propre échelle caractéristique, la supraconductivité est un outil de choix dans les problèmes de localisation. Nous présenterons les résultats connus à ce jour concernant son comportement à l'approche de la transition Métal-Isolant. Cet exposé ne traite évidemment pas le sujet de manière exhaustive. En particulier nous ne donnons qu'une liste restreinte de références. Nous renvoyons, pour une bibliographie approfondie, aux articles de revue récemment publiés /1 et 2/.

Introduction : Qu'est-ce qu'un "Isolant d'Anderson" ?

Considérons un solide possédant une bande d'électrons de largeur B à moitié remplie. Si le potentiel ionique $V(\vec{r})$ est

parfaitement périodique toutes les fonctions d'onde sont étendues dans l'espace : c'est un "bon conducteur". Introduisons du désordre dans ce système en modulant aléatoirement les potentiels de site qui deviennent $V(\vec{r}) \pm \frac{1}{2} V_0(\vec{r})$, V_0 étant la largeur de la distribution aléatoire. Toutes les fonctions d'onde sont perturbées : leur phase change notablement sur une distance moyenne &, le libre parcours moyen élastique. Les fonctions d'onde électroniques de haute énergie restent étendues mais décrivent des mouvements diffusifs tandis que celles de basse énergie sont localisées dans l'espace avec une longueur moyenne de localisation ξ > ℓ . L'énergie caractéristique séparant les deux situations est appelée le "bord de mobilité" $E_{\rm c}$ /3/. La formulation et le premier traitement de ce problème ont été donnés par Anderson en 1958 /4/. La position du niveau de Fermi $E_{\rm F}$ dans la bande n'est pas considérablement affectée par le désordre mais pour un certain désordre critique $\rm V_0/B$ > 1.6 /5/, $\rm E_F$ devient inférieur à $\rm E_C$ et les électrons ne peuvent plus diffuser à T = 0. C'est l'"isolant d'Anderson".

Le traitement semi-classique de Boltzmann du transport considère que les mouvements électroniques sont décrits par des fonctions de Bloch entre deux chocs sur les centres diffuseurs (tout écart à la périodicité du réseau), sans corrélation entre les trajectoires séparées par des chocs. La conductivité électrique est alors $\sigma = ne^2 \tau/m$ où n est le nombre d'électrons de charge e et de masse m par unité de volume et τ le temps de relaxation (ou temps moyen entre deux chocs successifs, pendant lequel le libre parcours moyen $\ell = v_F^{\tau}$ est parcouru à la vitesse de Fermi V_F). Dans un modèle d'électrons libres : $\tau = (\frac{1}{12^{\pi 3}})$ $(\frac{e^2}{1/2})$ $S_{F_{e^2}}^{\ell}$ où $S_F = 4\pi k_F^2$ est la surface de Fermi de vecteur de Fermi k_F . $(\frac{e^2}{M})$ est une grandeur importante pour la suite ; elle a les dimensions d'une conductance de l'ordre de $(4000 \Omega)^{-1}$. Dans cette description "balistique" du transport il est évident que & ne peut devenir inférieur à la distance a entre centres diffuseurs, laquelle est au minimum une distance interatomique dans les alliages les plus désordonnés. La relation & > a est connue sous le nom de critère de Ioffe et Regel. Mott en a déduit l'existence d'un minimum de

conductivité métallique estimé à $\sigma_{M} \sim 0.03$ ($\frac{e^{2}}{M}$) $\frac{1}{a}$ (à 3 dimensions) correspondant à des résistivités typiques de 10^{-3} à 10^{-2} Ω cm. Dans ce modèle, à T = 0, la conductivité passe brutalement de la valeur fine σ_{M} à une valeur nulle. A température finie divers processus de conductivité thermiquement activée ont été étudiés par Mott /3/.

Il est important de noter que la transition métal-isolant décrite ici n'est pas due à un effet de structure de bande : l'isolant d'Anderson n'est pas un semi-conducteur. Nous avons introduit deux longueurs caractéristiques ℓ et $1/k_F$. Le paramètre sans dimension $(k_F\ell)^{-1}$ donne une mesure du désordre : il croît avec ce dernier pour atteindre sa valeur critique $k_F\ell$ $\stackrel{\wedge}{\sim}$ 1. Enfin il convient de souligner que pour distinguer le métal de l'isolant il faudra travailler aux plus basses températures possibles.

Nous allons donner un exemple d'une telle transition au moyen du système que nous avons le plus étudié "Al $_x^{Ge}$ 1- $_x$ ultratrempé" /6/. Les échantillons sont des films de 400 Å d'épaisseur, préparés par coévaporation sous ultra vide, à des taux contrôlés d'Al et Ge purs sur un substrat de quartz monocristallin maintenu à très basse température (5 K). Leur forme permet la mesure de la résistance par la méthode standard dite "à quatre points". Ces échantillons sont ensuite étudiés "in situ" jusqu'à 0,25 K. Cette procédure permet de bloquer le système dans l'état le plus désordonné possible et de l'étudier sans qu'il ait pu évoluer ou se contaminer. Des études complémentaires ont montré que les films ainsi préparés sont amorphes et que pour toutes les propriétés étudiées ils ont un comportement tridimensionnel. La figure 1 montre la résistivité p en fonction de la température T pour différentes compositions. Pour repérer la TMI il faut déterminer la loi ρ (T) et l'extrapoler à T = 0. Les métaux montrent des lois de puissance ρ \sim T $^{\alpha}$ qui s'extrapolent à ρ finie tandis que les isolants montrent des lois exponentielles $\rho \sim e^{\left(T_0/T\right)\beta}$ qui divergent à T = 0. Le système Al Ge ultra trempé présente la TMI vers x \sim 0,5.

De nombreux systèmes ont été étudiés pour décrire la TMI d'Anderson :

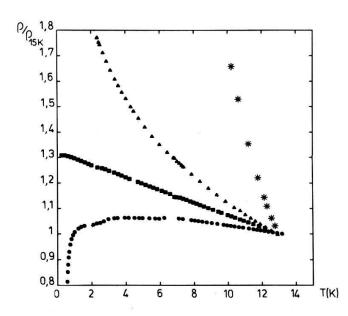


Figure 1. Dépendance de la résistivité avec la température pour une série d'échantillons Al_xGe_{1-x} ultratrempés. De bas en haut on rencontre les courbes correspondant à x=0,525; x=0,50; x=0,475; x=0,45 respectivement.

- 1. Les semi-conducteurs cristallins fortement dopés du type $\underline{\rm SiP}$ sont de loin les mieux connus. Le désordre est dû à la distribution aléatoire des donneurs. Ils présentent une concentration critique ($n_{\rm C} \simeq 4.10^{18}~{\rm cm}^{-3}$ pour SiP) en excellent accord avec le critère de Mott.
- 2. Les semi-conducteurs amorphes chargés de métal du type a $\underline{\text{Si}}$ Nb, a $\underline{\text{Si}}$ Au, a $\underline{\text{Ge}}$ Au. Le désordre est structural. Il y a une concentration critique de métal \mathbf{x}_{C} entre 10 et 20 % en nombre d'atomes.
- 3. Les métaux granulaires dans lesquels des grains métalliques cristallisés sont mélangés à un isolant (gaz rare, oxyde de métal, semiconducteur). Le type de ces matériaux est l'Al granulaire qui est un mélange Al/Al₂O₃ -et c'est de loin le plus étudié. Les propriétés physiques dépendent de la fraction volumique de métal mais aussi de la taille des grains. Ces systèmes sont a priori plus complexes que les précédents pour l'étude de la TMI.

Notre système Al $_x$ Ge $_{1-x}$ s'apparente a priori à la deuxième classe. Il faut cependant noter que pour lui la concentration critique x_c est 0,5 au lieu de $x_c o 0,1$ à 0,2 ce qui en fait un système original comme nous le verrons par la suite. Nous voulons faire remarquer également que tous les matériaux 3D (tridimensionnels) candidats à la TMI impliquent toujours l'utilisation d'un non-métal. En fait, les alliages purement métalliques les plus désordonnés ont des résistivités de 100 à 200 $\mu\Omega$ cm, un ordre de

grandeur plus faible que le maximum de résistivité métallique de Mott. Le lien entre métaux désordonnés et TMI n'était pas évident avant la formulation de la théorie d'échelle de la localisation que nous présentons maintenant.

I. Théorie d'échelle de la localisation

Thouless /7/ a permis de réaliser progressivement à partir de 1974 que les propriétés de transport d'un métal désordonné dépendent de l'échelle à laquelle on les mesure. Les propriétés sont donc renormalisées lorsque l'on varie la taille L du système. Thouless a de plus montré que cette renormalisation peut se faire au moyen d'un seul paramètre : la conductance $g = G/(\frac{e^2}{W})$ de l'hypercube de taille L. Puis Wegner /8/ a montré (1976) que la TMI relève de la théorie générale des phénomènes critiques si $\sigma(T = 0)$ tend continuement vers zéro c'est-à-dire s'il n'y a pas de minimum de conductivité métallique. En 1979, Abrahams, Anderson, Licciardello et Ramakrishnan /9/ ont combiné les idées d'échelle de Thouless avec des résultats obtenus par perturbation dans la limite du désordre faible, pour formuler une théorie analysant les comportements de la conductivité, depuis le métal pur jusqu'à l'isolant d'Anderson en fonction de la dimensionnalité spatiale du système. Les résultats sont présentés de manière synthétique sur la figure 2.

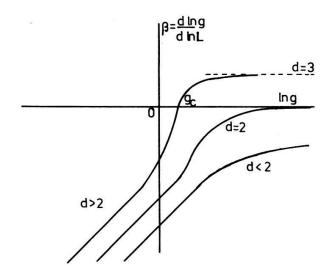


Figure 2. La fonction $\beta(g)$ telle qu'elle a été donnée dans la première publication de la théorie d'échelle de la localisation (9)

Soit g la conductance (en unité e2/1/h) de l'hypercube de taille L. La dépendance de g avec L est donnée par la fonction β (g). Supposons que l'on connaisse la conductance g_0 du matériau à l'échelle L_0 (la plus petite échelle sur laquelle on peut définir g étant Si $\beta(g_0)$ est négatif g est une fonction décroissante de L et un échantillon de taille suffisamment grande sera isolant (à T = 0) avec une longueur de localisation $\xi_{\ell}(g_0,L_0)$. C'est toujours le cas à une et deux dimensions pour lesquelles il n'y a donc pas de vrai métal quel que soit le désordre (à T = 0 toutes les fonctions d'onde sont localisées). A 3D il existe une conductance critique g_c . Si g_0 < g_c , $\beta(g)$ est négative comme précédemment. En revanche, si $g_0 > g_c$, β est positive, g croît avec L et finit par atteindre pour L $^{\wedge}$ $^{\xi}_{\mathbf{C}}$ des valeurs où $^{\beta}$ $^{\underline{\ }}$ 1, ce qui entraîne g = σL qui est l'expression de la loi d'Ohm. $\xi_{_{\mathbf{C}}}$ qui est l'échelle spatiale séparant un comportement normal d'un comportement critique est appelée la longueur de corrélation /10/.

Concentrons notre attention sur le cas 3D pour lequel la théorie prédit l'existence d'une TMI. Il n'y a pas de conductivité métallique minimum $\sigma_{\rm M}$: du côté métallique, près de ${\rm g}_{\rm C}$ $\sigma({\rm L} \!\!\! \to \!\!\! \circ) = \sigma_{\rm C} (\frac{90-9{\rm c}}{{\rm g}_{\rm C}})^{\vee} = \sigma_{\rm C} \epsilon^{\vee}$ où $\sigma_{\rm C}$ est en principe de l'ordre de $\sigma_{\rm M}$ et $\epsilon = ({\rm g}_0 - {\rm g}_{\rm C})/{\rm g}_{\rm C}$ mesure la "distance à la transition" en fonction des conductances mesurées à l'échelle du libre parcours moyen ℓ ; ν est un exposant critique de l'ordre de 1 /11/. Notons que c'est à l'échelle microscopique (la plus petite échelle possible étant le libre parcours moyen ℓ) que tout système a sa conductivité maximale. En approchant du point critique ${\rm g} = {\rm g}_{\rm C}$, ${\rm g}_{\ell}$ et ${\rm g}_{\rm C}$ divergent. A l'échelle microscopique (si L < ${\rm g}_{\ell}$ ou ${\rm g}_{\rm C}$) on ne peut pas faire la différence entre un métal et un isolant. Lorsque ${\rm g}_0 \stackrel{\sim}{}_{\rm G}$, une petite variation de la conductance locale ${\rm g}_0$ peut changer la nature du système. Voici une expérience, figure 3, qui illustre ce point particulier.

Pour les échantillons $\operatorname{Al}_{x}\operatorname{Ge}_{1-x}$ ultra trempés à 5 K on observe la TMI pour $x \geq 0,5$. Si l'on porte ces échantillons à une température de recuit T_{A} , on constate que leur résistivité augmente comme le logarithme du temps et donc n'évolue pratiquement plus après un temps que nous avons choisi de l'ordre de 15 mn.

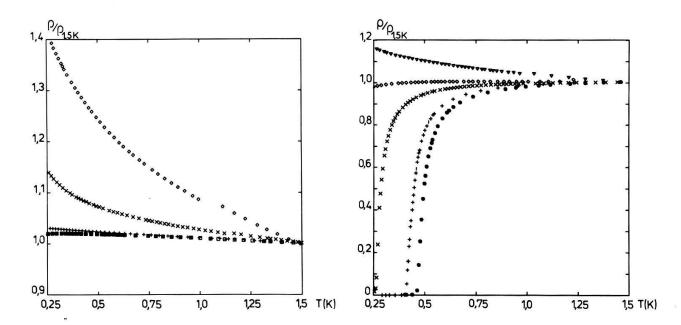


Figure 3. Evolution de la dépendance de la résistivité avec la température, normalisée par sa valeur à 1,5 K après différents recuits de 15 mn à des températures T_A croissantes. A gauche, $Al_{0,5}Ge_{0,5}$ est avant recuit très près de la TMI et celle-ci est franchie après un recuit à 40°K. A droite, $Al_{0,525}Ge_{0,475}$ est initialement plus loin de la TMI et montre la supraconductivité. La TMI est franchie après un recuit à 100°K. Pour chaque figure, on rencontre de bas en haut les courbes après recuit à 5 K (c'est-à-dire sans recuit) 20 K, 40 K, 60 K et 100 K (courbe de droite seulement) respectivement.

Les échantillons restent amorphes jusqu'à $T_A = 200~K$ où commence la cristallisation de l'Al. Pour $T_A < 200~K$, il se produit de petits remaniements à l'échelle atomique qui préservent la nature du système, mais augmentent sensiblement la résistivité locale, vraisemblablement par un mécanisme proposé pour les solutions solides métastables par Béal-Monod et Friedel /12/. Un échantillon $Al_{0,7}Ge_{0,3}$ a la résistivité typique des métaux amorphes (100 $\mu\Omega$ cm), il est donc loin de la TMI ; les effets d'échelle sont négligeables et donc sa variation de résistivité résiduelle après un recuit à T_A donne l'ordre de grandeur de la variation de la résistivité résiduelle à l'échelle microscopique après le même recuit, pour l'ensemble des échantillons. Pour ceux qui sont initialement proches de la TMI, cette faible perturbation locale a des effets

considérables à l'échelle macroscopique et peut, comme le montre la figure 3, transformer un métal en isolant. Cet effet s'explique parfaitement dans le cadre de la théorie d'échelle de la localisation. Comme nous l'avons vu $\sigma(\mathbf{L} + \infty) = \sigma_{\mathbf{C}}$ log $\frac{g_0 - g_{\mathbf{C}}}{g_{\mathbf{C}}} = \sigma_{\mathbf{C}}$ ϵ (on prend ν = 1) donc $\frac{d\rho}{\rho} = -\frac{1}{\epsilon}\frac{dg_0}{g_0}$ et le petit effet local des recuits sur g_0 est amplifié à l'échelle macroscopique par $1/\epsilon$ qui diverge à la TMI. Nous noterons que cette méthode des recuits permet d'approcher finement et de manière contrôlée la transition. Elle fournit donc un puissant moyen d'étude, la maîtrise fine d'une concentration étant plus délicate. Dans la limite de $T_{A} < 200$ K, les échantillons de résistivité résiduelle donnée ont les mêmes propriétés, qu'ils soient obtenus sans recuit en variant la concentration ou après recuit d'un échantillon donné. Cette méthode nous a permis de déduire les caractéristiques du comportement critique de $\mathrm{Al}_{\mathbf{x}}\mathrm{Ge}_{1-\mathbf{x}}$ pour 0,6 > x > 0,5 /13/.

Enfin il est intéressant de donner une image physique des processus conduisant au phénomène de localisation. En présence de désordre le mouvement diffusif des électrons est caractérisé par le coefficient de diffusion D. La probabilité de trouver un électron, initialement en $\vec{r}=0$ au temps t=0, en \vec{r} au temps t est (à 3D):

$$P(r,t) = (4\pi Dt)^{-3/2} \exp(-r^2/4Dt)$$
.

Si l'on connait D on calcule la conductivité par la relation d'Einstein σ = e² D(dn/dµ)où n est le nombre d'électrons par unité de volume et µ leur potentiel chimique. Evaluons la probabilité pour un électron d'aller de A en B lorsque la distance AB est grande devant ℓ . En mécanique classique P_{cl} (AB) est la somme des probabilités de tous les chemins allant de A à B. En mécanique quantique P_{Q} (AB) est le carré de la somme des <u>amplitudes</u> de probabilité de tous les chemins possibles. A cause du désordre il n'y a pas de corrélation de phase entre les amplitudes et P_{cl} (AB) = P_{Q} (AB) Ceci est cependant inexact pour les chemins présentant une boucle fermée en M. A un tel chemin on peut associer celui pour lequel la boucle est décrite en sens inverse. Les deux amplitudes sont alors en phase au moint M et pour cette boucle P_{Q} (M,M) = $2P_{cl}$ (MM). Donc, du fait des interférences quantiques, la probabilité pour un électron de repasser au même point est plus grande que la probabi-

lité classique. Elle est exactement deux fois celle-ci si la cohérence de phase est conservée sur toutes les boucles que l'on peut construire à partir de ce point. Il est clair que ce processus -d'origine purement quantique- est un processus de confinement, de localisation. Il est clair aussi qu'il dépend de l'échelle L de la taille maximale des boucles sur lesquelles la cohérence de phase est conservée : plus cette taille est grande, plus la localisation est forte. A T = 0, L est la taille de l'échantillon, mais à T finie apparaissent des processus inélastiques à la fréquence $1/\tau$, \propto T^p où l'index p dépend du processus inélastique (choc électron-électron, électron-phonon, etc...) et de la dimensionalité. On peut lui associer une longueur inélastique $L_i = \sqrt{D_{\tau_i}}$ qui fixe la taille maximale des boucles avec interférence quantique (IQ) et donc la taille effective sur laquelle porte la mesure. L, étant une fonction décroissante de T, la localisation et donc la résistivité décroît lorsque T croît. Ainsi s'explique très simplement les coefficients négatifs de dépendance de o avec T dans les systèmes désordonnés à basse température (Mooij 1973) /14/. On peut ainsi comprendre l'effet du champ magnétique, du spin orbite, des impuretés magnétiques, etc... /15/.

Il est important de noter que c'est le coefficient de diffusion D qui est affecté et à travers lui toutes les propriétés de transport. Fondamentalement c'est D qui dépend de l'échelle et qui tend vers zéro à grande échelle à la TMI.

II. Interactions de Coulomb dans les métaux désordonnés

La théorie d'échelle de la localisation traite d'électrons sans interaction. En 1979, Altshuler et Aronov /16/ montrent que dans un gaz d'électrons en interaction, le désordre conduit à de fortes singularités au niveau de Fermi. L'effet de ces singularités sur les propriétés physiques est du même ordre de grandeur que celui des interférences quantiques. Dans l'étude des systèmes désordonnés on trouve toujours ces deux aspects : interférences quantiques (IQ) (ou localisation proprement dite) et effet du désordre sur les interactions de Coulomb (IEE). Ils sont compétitifs, complémentaires et peuvent être traités indépendamment sauf

en ce qui concerne la compréhension complète de la TMI. Dans la limite du désordre faible, les calculs en perturbation qui constituent la théorie de la localisation faible ont permis d'expliquer un nombre considérable d'observations expérimentales. Dans cette limite nous allons montrer sur quelques exemples les caractéristiques essentielles des deux aspects:

Interférences quantiques (IQ) Interactions Coulombiennes (IEE) Dépendance de la conductivité à 2 et 3 dimensions (noté 2D et 3D) $\sigma_{2D}^{IQ}(T) = \sigma_0 + \frac{p}{2} \frac{e^2}{||f|\pi|^2} \ln |\frac{T}{T_0}|$ rappelons que $\tau_i \propto T^{-p}$ T^{-p} Fest un paramètre lié à l'écrantique compris entre 0 et 1

On voit que les deux expressions sont semblables. Les deux contributions sont nécessaires à l'interprétation des expériences. Au premier ordre elles sont additives. Pour les distinguer, il faut analyser la magnétorésistance /15/

 $\sigma_{3D}^{IQ}(T) = \sigma_{0} + \frac{e^{2}}{M\pi^{2}} (\frac{1}{a}) T^{p/2}$ $où L_{i} = aT^{-p/2} \frac{(\frac{1}{a}) T^{p/2}}{D}$ OD coefficient de diffusion

A 3D p est toujours supérieur à 1 /17/ donc les IEE donnent toujours la contribution dominante à très basse température.

On observe un effet important des champs magnétiques faibles (quelques dizaines à quelques milliers de Gauss). Les boucles qui ensèrent un quantum de flux ne contribuent plus aux IQ: c'est un effet orbital et donc fortement anisotrope à 2D (épaisseur inférieure à Li).

Les IQ ne donnent pas d'anomalie La densité d'états "à un électron" de densité d'états au niveau de présente une anomalie au niveau de Fermi. E . en ln E à 2D et en

Dans les métaux normaux /18/, il n'y a pas d'effet du champ magnétique tant que celui-ci n'a pas espacé les niveaux Zeeman des spins opposés d'une valeur supérieure à k_BT (environ 1 Tesla vers 1 K). C'est un effet isotrope.

La densité d'états "à un électron" présente une anomalie au niveau de Fermi, E_F , en ln E à 2D et en \sqrt{E} à 3D où E est l'énergie comptée à partie de E_F . Cet effet est la signature la plus directe des effets d'IEE.

On ne peut pas donner de l'effet du désordre sur les IEE une image aussi parlante que celle que nous avons rapportée pour la localisation due aux IQ. Nous insistons sur le fait que ces effets sont directement dûs au caractère diffusif des mouvements électroniques, indépendamment des IQ. Ce caractère diffusif augmente le temps pendant lequel les électrons demeurent dans une région donnée de l'espace, ce qui accroît leurs interactions. Dès 1974, Schmid /19/ avait montré que la fréquence de collision entre électrons $1/\tau_{\mbox{\footnotesize ee}}$ était considérablement augmentée en présence de désordre (2 à 3 ordres de grandeur dans les expériences usuelles de localisation). Schématiquement, la diffusion change l'équilibre entre les termes d'échange (dûs au principe d'exclusion de Pauli) et les termes de Hartree (interaction coulombienne directe) dans les calculs du gaz d'électrons en interaction. Cette compétition se reflète dans la présence du facteur (2 - 2F) où le premier terme provient de l'échange et le deuxième de l'interaction directe. F est relié au vecteur d'écran K (par exemple $K^2 = 4\pi e^2 dn/d\mu$ dans un modèle de Thomas-Fermi)

 $F = \frac{K}{2k_F} \ln (1 + \frac{2k_F}{K})$ donc 0 < F < 1

Des calculs plus poussés /20/ ont remplacé l'expression (2 - 2F) par des fonctions $f_X^D(F)$ qui dépendent de la propriété physique X étudiée et de la dimensionalité D et peuvent être positives ou négatives. Il est important de noter que les effets d'IEE dépendent de la nature du système et ne présentent donc pas l'universalité à laquelle peut prétendre la théorie d'échelle de la localisation. C'est par ce biais que l'on explique les comportements différents des semiconducteurs cristallins dopés et des semiconducteurs amorphes /21,1,2/.

Les calculs en perturbation dont nous venons de donner quelques résultats sont extrêmement utiles pour appréhender les différents aspects de la TMI. Il n'y a pas, à l'heure actuelle, l'équivalent de la théorie d'échelle pour des électrons en interaction dans le cas général. La transition d'Anderson est loin d'être totalement comprise. Des descriptions approchées ou dans des cas particuliers ont été obtenues. On peut distinguer trois approches du problème :

- 1. Extension des résultats des calculs de perturbation jusqu'à la transition /22,2/. Cette approche est utile pour dégager les idées physiques mais ne peut pas "expliquer" la TMI.
- 2. Théorie d'échelle en présence d'interactions /23,24, 25/. La démarche est calquée sur celles faites pour les électrons libres : les résultats des calculs en perturbation aux premiers ordres sont renormalisés moyennant certaines approximations. Par exemple, la densité d'état "à un électron" à l'énergie ω et la conductivité en fonction de la température $T = \omega/k_B$ ou de la fréquence ω/k ont la forme (à 3D) :

$$N(\omega) = N(0) \left[1 + (\omega/\Delta)^{1/2}\right]$$

$$\sigma(\omega) = \sigma(0) \left[1 + (\omega/\Delta)^{1/2}\right]$$
(1)
$$(2) \quad \text{pour } \omega < \Delta$$

Pour $\omega > \Delta$ on entre dans le régime critique où les grandeurs fondamentales N(0), $\sigma(0)$ et Δ tendent vers zéro en vérifiant des relations où interviennent les exposants critiques. Les valeurs des exposants dépendent des théories. Ce qu'il est convenu d'appeler le pseudogap du corrélation Δ est une échelle d'énergie qui sépare le régime critique de la situation où les calculs en perturbation donnent la forme correcte des lois physiques. Ce concept fondamental a été introduit pour la première fois par Mc Millan en 1981, qui a élaboré l'archétype de ces théories /23/ donnant ainsi un cadre précieux pour l'analyse des résultats expérimentaux.

3. Renormalisation en calculant les IEE à tous les ordres. Ce sont les calculs les plus rigoureux -et les plus sophistiqués- qui aient été faits /26,27/. Ils démontrent l'existence d'une TMI et la décrivent dans certains cas particuliers intéressants (spin orbite ou champ magnétique fort). Pour une revue des différentes situations possibles, nous renvoyons à l'article de Béal-Monod /28/.

III. Les anomalies de densité d'états

Nous avons vu qu'elles constituent une prédiction spécifique des effets d'IEE. Expérimentalement elles ont été mises en évidence par de nombreux auteurs mais seules quelques expériences donnent une analyse quantitative complète jusqu'à la TMI /29,30, 13/.Il est important de souligner que la densité d'états N(E) dont il est question ici est celle qui se déduit directement de la "self énergie" dans un calcul de gaz d'électrons en interaction. On l'appelle aussi la densité d'états "à un électron" ou densité d'états non relaxée. Il convient de la distinguer soigneusement de la densité d'états thermodynamique dn/dµ qui intervient dans toutes les propriétés pour lesquelles le système peut faire une moyenne sur une échelle finie d'énergie (chaleur spécifique, conductivité thermique, effet Hall, longueur d'écran, etc...). On ne peut atteindre N(E) que par une mesure quasi-instantannée qui est typiquement réalisée dans l'effet tunnel.

Expérimentalement on réalise une jonction tunnel : sur un film d'environ 1000 Å d'Al pur, évaporé sous ultra-vide, nous formons une barrière d'oxyde de l'ordre de 25 Å par décharge électrique dans une faible pression d'oxygène pur. Après évacuation de cet oxygène et refroidissement du substrat à 5 K, nous préparons le film d'Al $_{\rm X}$ Ge $_{\rm 1-x}$ comme décrit plus haut. Les deux électrodes sont croisées pour permettre la mesure standard à quatre points de la caractéristique courant-tension I(${\rm V}_{\rm dc}$) de la diode. Des fenêtres d'isolant délimitent la surface utile de la jonction afin d'éviter tout effet de bord. La propriété fondamentale de l'effet tunnel est que à T = 0, la conductance dynamique de la diode, Σ (eV) = $\frac{{\rm dI}}{{\rm dV}}$ (eV) à l'énergie E = eV est proportionnelle à la densité d'états N(E). L'anomalie prédite par l'équation (1) doit donc se traduire par Σ (E) = Σ (0) (1 + (E/ Δ) $^{1/2}$). La figure 4 montre

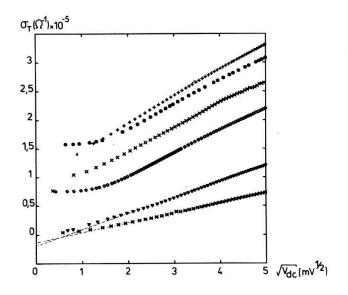


Figure 4. Conductivité tunnel $\sigma_T = \Sigma(E)$ en fonction de la racine carrée de la polarisation. L'extrapolation de la partie linéaire à $V_{dc} = 0$ donne $\Sigma(0)$ qui décroît lorsque l'on approche la TMI et s'annule à la TMI. Les deux courbes inférieures correspondent à des isolants d'après les lois $\rho(T)$.

 $\Sigma\left(E\right)=\sigma_{T}$ en fonction de /E proportionnel à / $\overline{V_{dc}}$. La loi théorique est bien vérifiée. Le comportement à eV < $k_{B}T$ (près de l'origine) est en accord avec le calcul de Al'tshuler et Aronov à température finie /16/ mais il faut aussi tenir compte de l'effet des arrondissements thermiques sur l'effet tunnel. $\Sigma\left(0\right)$ est obtenu par extrapolation de la partie linéaire des courbes. On obtient une valeur positive de $\Sigma\left(0\right)$ tant que l'échantillon est métallique selon le critère donné au moyen de $\rho\left(T\right)$; elle est négative pour les isolants montrant que la densité d'états à un électron au niveau de Fermi s'annule à la TMI. Ce résultat a été montré également sur l'Al granulaire /29/, le SiNb /30/ et le SiAu /31/ amorphes.

Pour les échantillons métalliques, on peut tracer $\Sigma\left(E\right)/\Sigma\left(0\right)$ en fonction de \sqrt{E} ce qui permet de présenter les résultats sous une forme plus systématique (indépendamment de la résistance des diodes). La figure 5 donne le réseau obtenu d'où l'on déduit immédiatement Δ pour chaque échantillon. La dépendance de

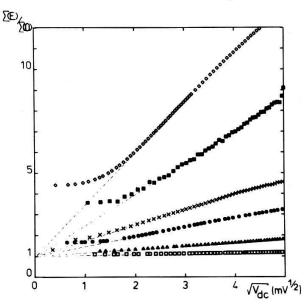


Figure 5. Conductivité tunnel $\Sigma(E)$ normalisée à sa valeur à E=0 pour les échantillons métalliques. Le pseudogap de corrélation Δ est donné par l'inverse du carré des pentes. On approche la TMI en suivant les courbes de bas en haut.

Δ avec la résistivité résiduelle est donnée figure 5 où nous avons porté aussi, en pointillés, les résultats sur a SiNb /30/ et Al granulaire /29/. Si l'on peut considérer qu'il y a un accord raisonnable sur l'exposant, il faut constater que la courbe pour ${\rm Al}_{\rm X}{\rm Ge}_{1-{\rm X}}$ est décalée d'un ordre de grandeur vers les faibles résistivités. La dépendance ${\rm A}(\rho)$ n'est donc pas universelle comme on a pu le penser /30/ et comme le suggérait la théorie de

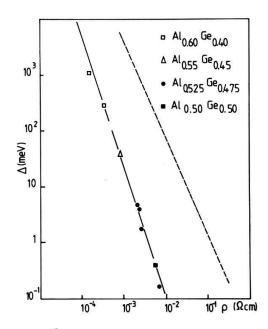


Figure 6. Dépendance du pseudogap de corrélation Δ avec la résistivité résiduelle ρ . Nous trouvons $\Delta \sim \rho^{-2.3}$. La courbe en pointillé a été obtenue en regroupant les résultats sur Al granulaire (29) et aSiNb (30)



Mc Millan /23/. Ce désaccord est lié au fait que Mc Millan identifie la densité d'états "à un électron" et la densité d'états thermodynamique que nous avons différenciées plus haut. Dans la formule d'Einstein σ = e² D dn/d μ , c'est l'annulation de D qui entraîne l'annulation de σ et non l'effet de densité d'états car dn/d μ reste non singulière à la TMI.

Efros et Shklovskii /32/ avaient montré depuis longtemps que les IEE dans l'isolant d'Anderson conduisaient à l'existence d'un gap de corrélation. L'anomalie que nous venons de décrire dans l'état métallique est un signe précurseur de ce fait. Pour les effets d'IEE il y a donc aussi continuité des propriétés au passage de la TMI. Il faut cependant se garder d'interpréter les expériences tunnel sur l'isolant (qui sont possibles à température finie) comme une mesure directe du gap d'Efros et Shklovskii /33/.

IV. La supraconductivité près de la TMI

Une des propriétés remarquables de la supraconductivité tient au fait que la température critique $T_{\rm C}$ est insensible aux impuretés, tant qu'elles ne sont pas magnétiques. La raison fondamentale en a été donnée par Anderson en 1959 /34/: la $T_{\rm C}$ est insensible aux perturbations qui préservent la symétrie de l'Hamiltonien par renversement du temps. Gorkov /35/ a explicitement calculé que ce théorème est vrai au premier ordre en $(k_{\rm F}1)^{-1}$ à 3D.

Les expériences montrent effectivement cette insensibilité dans la limite d'un désordre faible, sauf pour certains systèmes où la structure cristalline joue un rôle déterminant dans la supraconductivité, le cas le plus célèbre étant les composés de type A15. Inversement, le désordre peut augmenter la T_C de certains métaux comme le Mo ou l'Al /36/. Le problème qui nous intéresse ici est de dégager l'effet spécifique du désordre (c'est-àdire des IQ et des IEE) sur la supraconductivité à l'exclusion d'autres effets (modification de la structure de bande, du spectre des phonons, etc...). On voit donc que, expérimentalement, le problème n'est pas simple.

A 2D, des expériences systématiques /37,38/ ont démontré l'effet spécifique du désordre qui est un abaissement de la $T_{\rm C}$ proportionnel à $R_{\rm D}$ (la résistance par carré, égale au quotient de la résistivité par l'épaisseur) en accord avec les calculs en perturbation /39/. A 3D les effets spécifiques du désordre sont relativement plus faibles et il faut approcher la TMI pour les analyser. Expérimentalement la $T_{\rm C}$ décroît dans tous les cas à l'approche de la TMI. Elle peut s'annuler avant /31,33/, juste à la transition /40/ ou persister dans un système ayant un comportement d'isolant au-dessus de $T_{\rm C}$ /41/. Les deux questions importantes sont les suivantes :

- 1. Les abaissements de $T_{\rm C}$ sont-ils susceptibles d'une analyse universelle ou dépendent-ils crucialement de la nature du système ? Ce point a été discuté par Deutscher et al /42/.
- 2. Quel est le diagramme de phase "Métal, Isolant, Supraconducteur" en fonction du désordre ? En particulier peut-on concevoir l'état supraconducteur dans un isolant d'Anderson ? Des réponses théoriques positives ont été données /43,44/.

Le sujet est vaste, complexe et en plein développement. Dans le cadre de cet exposé nous nous limiterons à une image physique d'une cause possible d'abaissement de $\mathbf{T}_{\mathbf{C}}$ à l'approche de la TMI et nous indiquerons les lois que suggèrent nos propres expériences.

La T résulte d'une compétition entre l'interaction attractive entre deux électrons, médiatisée par les phonons (constante de couplage λ) et leur répulsion coulombienne μ^* :

 $T_c = \omega_D \exp (-1/g)$

où $\boldsymbol{\omega}_D$ est la fréquence de Debye qui coupe le spectre de phonons $F\left(\boldsymbol{\omega}\right)$.

où $\lambda = \int_0^{\omega_D} \frac{\alpha^2 \ F(\omega)}{\omega} \ d\omega$ est le terme attractif, (α^2 est l'élément de matrice du couplage électron-phonon et λ est proportionnelle à la densité d'états au niveau de Fermi) et où $\mu^* = \frac{\mu}{1+\mu \ln E_F/\omega_D}$ est le terme répulsif. Ce dernier est de l'ordre de 0,1, beaucoup plus faible que l'interaction coulombienne directe $\mu \sim 0,5$. Cette renormalisation bénéfique pour la supraconductivité est liée au fait que l'attraction est retardée (temps caractéristique $1/\omega_D$) tandis que la répulsion est quasi instantanée (temps k/E_F). D'où le terme E_D/ω_D dans l'expression de μ^* .

Anderson et al /45/ ont montré que l'approche de la TMI affecte cette renormalisation. En effet, le coefficient de diffusion D, comme nous l'avons vu, dépend alors fortement de l'échelle ce qui modifie le temps de résidence des électrons dans une région donnée de l'espace . Moyennant certaines approximations sur la fonction $\beta(g)$, on peut calculer l'augmentation de μ^* et donc l'abaissement de $T_{\rm C}$. Cette démarche est typique des calculs qui peuvent être faits en "injectant" le résultat fondamental de la localisation dans la théorie classique de tel ou tel phénomène. Elle rend sûrement compte d'un aspect du problème mais en néglige d'autres a priori tout aussi importants tels que l'anomalie de densité d'états. Ce point a été récemment étudié par Belitz /46/.

L'Al $_x$ Ge $_{1-x}$ ultratrempé (ou préparé par implantation ionique à basse température) montre une T_c qui croît (de 1,2 K pour 1'Al pur) lorsque x décroît pour passer par un maximum à 7,3 K vers x = 0,7 et décroître ensuite pour s'annuler à la TMI vers x = 0,5. Le matériau est amorphe pour x < 0,8. Le mécanisme de l'augmentation initiale de T_c n'est pas établi. Nous proposons de considérer Al $_{0,7}$ Ge $_{0,3}$ ayant la T_c maximale de 7,3 K et une résistivité de l'ordre de 100 $\mu\Omega$ cm comme le supraconducteur de référence, peu affecté par le désordre et d'interpréter la chute rapide de T_c pour 0,7 > x > 0,5 comme une illustration des effets spécifiques de l'approche de la TMI, c'est-à-dire d'un désordre fort,

sur la supraconductivité. Les résultats que nous présenterons concernent cette région pour laquelle nous avons analysé le comportement critique et les anomalies tunnel.

La dépendance de T_C avec la résistivité résiduelle est donnée figure 7. La décroissance initiale de T_C est très rapide et rappelle dans sa forme et les ordres de grandeur, celle observée dans les A15. Puis vers $T_C \max/3$ s'ammorce une décroissance beaucoup plus lente. Les deux régimes sont séparés par la condition $\xi_C \cong \xi_S$: la longueur de corrélation ξ_C est estimée à partir de l'étude du comportement critique permise par les recuits /13/

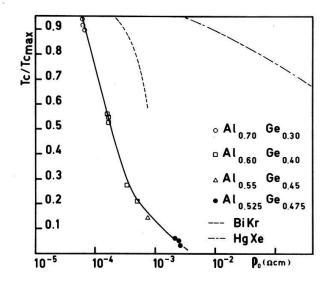


Figure 7. Variations de la température critique supraconductrice T_c à l'approche de la
TMI. Le comportement d'AlGe
ultratrempé est proche de
l'amorphe BiKr mais très différent d'un granulaire (HgXe)
Les courbes pointillées sont
tirées de la référence /42/.

et la longueur de cohérence supraconductrice $\xi_{\rm S}$ est déduite de la forme ρ (T) à la ${\rm T_C}$, analysée dans le cadre de la théorie des fluctuations d'Aslamazov et Larkin /47/. Sur la même figure, nous donnons les résultats rapportés par Deutscher, Goldman et Micklitz /42/ sur l'amorphe BiKr et le microgranulaire HgXe. Ces auteurs constatent qu'il n'y a pas de courbe universelle ${\rm T_C}(\rho)$ mais que à ρ donné, la ${\rm T_C}$ est d'autant plus affectée que le désordre est à plus petite échelle (on considère qu'un amorphe est dédordonné à l'échelle atomique tandis qu'un granualire est ordonné à l'échelle du grain). Dans cette perspective, il se confirme que AlGe ultra trempé est désordonné à l'échelle atomique, comme le montrent les observations de microscopie électronique /48/. On notera la courbure vers le haut de ${\rm T_C}$ = f(log ρ) qui est l'inverse de celle qui est toujours observée – à notre connaissance – sur les systèmes granulaires. La théorie d'Anderson et al /45/ ne rend

pas compte de nos résultats : les abaissements de $T_{\rm C}$ calculés sont toujours plus forts que ceux observés bien que la courbure soit correctement rendue.

Cette théorie, comme nous l'avons vu, ignore les effets IEE sur la densité d'états. Or nous constatons que les premiers abaissements de $T_{\rm C}$ s'accompagnent de l'apparition d'une anomalie tunnel (et donc d'un pseudo gap de corrélation Δ mesurable) tandis que l'échantillon de référence ${\rm Al}_{0,7}{\rm Ge}_{0,3}$ n'en présente pas. Les abaissements de $T_{\rm C}$ dûs à l'approche de la TMI semblent étroitement liés à cette anomalie tunnel et nos résultats sur AlGe suggèrent une relation de la forme $T_{\rm C}^{2,4}$ qu'il serait intéressant d'essayer d'expliquer théoriquement.

Près de la TMI, $T_{\rm C}$ est simplement proportionnelle à la conductivité résiduelle σ_0 . L'extrapolation de cette loi suggère que dans AlGe ultratrempé la supraconductivité disparait avant l'état métallique comme dans aSiNb /33/ et aSiAu /31/. Nous pensons que cette extrapolation n'est pas forcément correcte et qu'il faut faire des mesures à plus basse température.

Notons que Dynes et al /49/ ont observé un écart croissant de la forme de la densité d'états du supraconducteur avec la forme théorique BCS, à l'approche de la TMI. Nos expériences actuelles suggèrent que la relation de BCS liant le gap supraconducteur Ω à la $T_{\rm C}$ (Ω = 1,76 $k_{\rm B}T_{\rm C}$) est constamment vérifiée mais elles ne sont pas assez précises pour analyser la forme détaillée de la densité d'états supraconductrice. Des mesures de ce type sont importantes pour préciser les mécanismes éventuels de dépairage à l'approche de la TMI.

Conclusion

Nous avons montré les principales composantes du problème de la transition d'Anderson en les illustrant par l'exemple du système AlGe ultratrempé. Du point de vue théorique, cette transition est loin d'être totalement comprise. Les expériences ont mis en évidence des comportements différents suivant la nature des systèmes étudiés. Il convient de comprendre l'origine profonde de ces différences et, pour cela, de faire un effort de caractérisation des matériaux en accumulant les informations sur leur morphologie à l'échelle atomique et sur leur structure électronique. Des propriétés telles que la supraconductivité particulièrement sensible à ces données sont des outils précieux d'investigation.

Références

- 1. P.A. Lee and T.V. Ramakrishnan, Review of Modern Physics 57, 287 (1985)
- 2. N.F. Mott and M. Kaveh, Advances in Physics 34, 329 (1985)
- N.F. Mott, Metal-Insulator Transitions (Taylor and Francis, London) 1974
- 4. P.W. Anderson, Phys. Rev. 109, 1492 (1958)
- 5. T.V. Elyutin, B. Hickey, G.J. Morgan and G.F. Weir, Phys. Stat. Solidi (b) 124, 279 (1984)
- 6. J. Lesueur, Thèse de 3ème cycle, Orsay 1985, non publiée
- 7. D.J. Thouless, Phys. Rep. 13, 93 (1974)
- 8. F.J. Wegner, Z. Phys. B 25, 327 (1976)
- 9. E.P. Abrahams, P.W. Anderson, D.C. Licciardello and T.V. Ramakrishnan, Phys. Rev. Lett. 42, 673 (1979)
- 10. Y. Imry, Phys. Rev. Lett. 44, 469 (1980)
- 11. La valeur de cet exposant a fait l'objet de nombreux travaux.

 Pour une discussion, voir par exemple G.A. Thomas and M.A.

 Paalanen in "Localization, Interaction and Transport phenomena
 Springer Verlag (Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo) 1984
- 12. M.T. Béal and J. Friedel, Phys. Rev. 135, A 466 (1964)
- 13. J. Lesueur, L. Dumoulin and P. Nédellec, Phys. Rev. Lett. <u>55</u>, 2355 (1985)
- 14. J.H. Mooij, Phys. Stat. Solidi A17, 521 (1973)
- 15. G. Bergmann, Phys. Rep. 101, 1 (1984)
- 16 B.L. Altshuler and A.G. Aronov, S. S. Comm. 39, 115 (1979)
 and Zh. Eksp. Teor. Fiz. (Sov. Phys. JETP 50, 968 (1979))
- 17. D.E. Prober, Percolation, localization and superconductivity Plenum Press, Série B n° 109 (New York and London) (1983)
- 18. En toute rigueur il peut y avoir un effet de type orbital si l'on tient compte de l'interaction "particule-particule"

- (canal de Cooper). Ce terme reste faible pour les non supraconducteurs (1).
- 19. A. Schmid, Z. Phys. 259, 421 (1973)
- 20 B.L. Altshuler and A.G. Aronov, S. S. Comm. 46, 429 (1983)
- 21. T.F. Rosenbaum, R.F. Milligan, M.A. Paalanen, G.A. Thomas and R.N. Bhatt, Phys. Rev. B 27, 7509 (1983)
- 22. R.N. Bhatt and T.V. Ramakrishnan, Phys. Rev. B 28, 6091 (1983)
- 23. W.L. Mc Millan, Phys. Rev. B 24, 2739 (1981)
- 24. Y. Gefen and Y. Imry, Phys. Rev. B 28, 3569 (1983)
- 25. G. Grest and P.A. Lee, Phys. Rev. Lett. 50, 693 (1983)
- 26. A.M. Finkelshtein, Zh. Eksp. Teor. Fiz. 84, 168 (1983) (Sov.
 Phys. JETP 57, 97 (1983))
- 27. C. Castellani, C. Di Castro and G. Forgacs, Phys. Rev. <u>B 30</u>, 1593 (1984)
- 28. M.T. Béal-Monod, Phys. Rev. B 33, 1948 (1986)
- 29. R.C. Dynes and J.P. Garno, Phys. Rev. Lett. 46 137 (1981)
- 30. G. Hertel, D.J. Bishop, E.G. Spencer, J.M. Rowel and R.C. Dynes, Phys. Rev. Lett. 50, 743 (1983)
- 31. N. Nishida, T. Furubayashi, M. Yamaguchi, K. Morigaki, H. Ishimoto, S.S. Electronics 28, 81 (1985)
- 32. A.L. Efros and B.I. Shklovskii, J. Phys. C 8, L 49 (1975)
- 33. D.J. Bishop, E.G. Spencer and R.C. Dynes, S.S. Electronics 28
 73 (1985)
- 34. P.W. Anderson, J. Phys. Chem. Solids 11, 26 (1959)
- 35. L.P. Gor'kov, Zh. Eksp. Teor. Fiz <u>37</u>, 1407 (1959) (Sov. Phys. -JETP 10, 998 (1960))
- 36. A.M. Lamoise, J. Chaumont, F. Meunier and H. Bernas, J. Physique 37, L 287 (1976)
- 37. H. Raffy, R.B. Laibowitz, P. Chaudhari and S. Maekawa, Phys. Rev. B 28, 6607 (1983)
- 38. J.M. Graybeal and M.R. Beasley, Phys. Rev. B 29, 4167 (1984)
- 39. H. Ebisawa, S. Maekawa and H. Fukuyama, J. Phys. Soc. Japan 54, 6 (1985)
- 40. A.T. Fiory and A.F. Hebard, Phys. Rev. Lett. <u>52</u>, 2057 (1984)
- 41. Y. Shapiro and G. Deutscher, Phys. Rev. B 27, 4463 (1983)
- 42. G. Deutscher, A.M. Goldman and H. Micklitz, Phys. Rev. B 31,

1679 (1985)

- 43. M. Ma and P.A. Lee, Phys. Rev. B 32, 5658 (1985)
- 44. G. Kotliar and A. Kapitulnik, Phys. Rev. B 33, 3146 (1986)
- 45. P.W. Anderson, K.A. Muttalib and T.V. Ramakrishnan, Phys. Rev. B 28, 117 (1983)
- 46. D. Belitz, J. Phys. F <u>15</u>, 2315 (1985)
- 47. Pour une revue, voir W.J. Skocpol and M. Tinkham, Rep. Prog. Phys. 38, 1049 (1975)
- 48. M. O. Ruault, Communication privée
- 49. R.G. Dynes, J.P. Garno, G.B. Hertel and T.P. Orlando, Phys. Rev. Letters 53, 2437 (1984)