



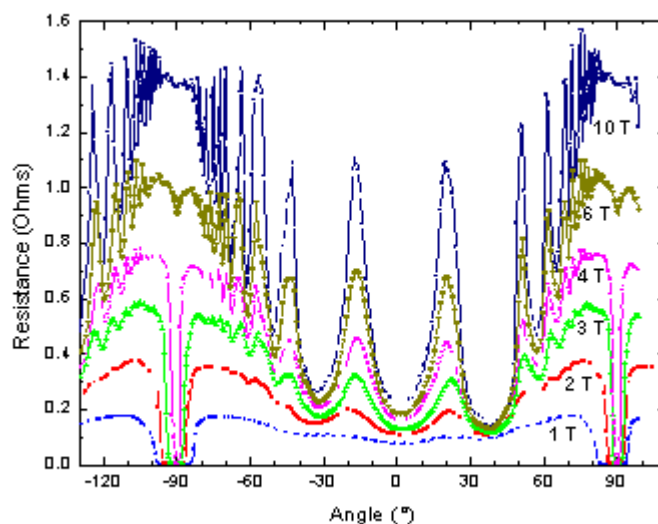
Mémoire pour l'obtention de l'

HABILITATION A DIRIGER LES RECHERCHES

présenté par

Claude PASQUIER

Etat mixte de supraconducteurs moléculaires



Soutenu le 7 Novembre 2003

Jury :	M. Héritier	Président
	A. Buzdin	Rapporteur
	J. Cooper	Rapporteur
	P. Kes	Rapporteur
	D. Feinberg	
	B. Plaçais	
Invité :	D. Jérôme	

TABLE DES MATIERES

<u>Introduction</u>	7
<u>Chapitre I : Etat mixte d'un supraconducteur homogène de la famille κ-(BEDT-TTF)₂X</u>	21
I Couplage transverse dans les κ -(BEDT-TTF) ₂ X	22
II Champ critique supérieur	28
III Piégeage des vortex	34
1) Ligne de fusion	35
2) Piégeage résiduel dans l'état liquide	40
3) Volume corrélé	46
IV Transport dans la direction de faible conductivité	50
V Anisotropie supraconductrice	59
VI Unité du diagramme de phase champ magnétique- température	62
1) Longueur de pénétration et anisotropie	62
2) Diagramme de phase	64
3) Relation avec les propriétés microscopiques	66
VII Conclusion	69
<u>Chapitre II : Etat mixte de (TMTSF)₂ClO₄</u>	71
I Diagramme de phase de (TMTSF) ₂ ClO ₄	72
1) Champ critique supérieur	72
2) Ligne de fusion du réseau de vortex	74
3) Piégeage des vortex	75
4) Courant critique	77
5) Conclusion	79
II Comparaison (TMTSF) ₂ ClO ₄ - κ -(BEDT-TTF) ₂ X	79
<u>Chapitre III : Coexistence Magnétisme- supraconductivité dans les matériaux moléculaires</u>	81
I Mise en évidence de la coexistence de phase	84
1) Introduction	84
2) Coexistence de phase dans les composés de la famille κ -(BEDT-TTF) ₂ X	86
3) Coexistence de phase dans les sels de Bechgaard et de Fabre	89
a) Coexistence de phase dans (TMTSF) ₂ PF ₆	89
b) Coexistence de phase dans (TMTTF) ₂ BF ₄	91

II Modèle de ségrégation de phases	95
1) Le modèle de ségrégation de phases	95
2) Comparaison du modèle avec nos résultats expérimentaux	100
III Géométrie des domaines supraconducteurs	101
1) Discussion qualitative	101
2) Topologie des domaines dans $(\text{TMTTF})_2\text{BF}_4$	105
3) Topologie des domaines dans les $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{X}$	108
4) Résumé et conclusion	109
IV Conclusion	111
<u>Conclusion</u>	113
<u>Références bibliographiques</u>	117
<u>Résumé</u>	129
<u>Summary</u>	130

REMERCIEMENTS

Il m'est évidemment impossible de citer toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à ces dix ans de travail au Laboratoire de Physique des Solides ou à l'Université d'Orsay dans le cadre de mon enseignement. Que ces personnes, qui se reconnaîtront, m'en excusent par avance. En effet, la vie dans une université est la juxtaposition de contributions humaines sous différentes formes au moins aussi importantes que le 'travail scientifique' lui-même.

Je tiens, tout d'abord, à remercier les trois directeurs du Laboratoire de Physique des Solides depuis mon arrivée au laboratoire en 1993 qui m'ont soutenu : Michel Héritier, Jean Charvolin, Jean-Paul Pouget.

Je remercie également chaleureusement les membres du jury qui ont accepté de participer : Michel Héritier pour m'avoir fait l'honneur de le présider, les professeurs A.Buzdin de l'Université de Bordeaux, J.Cooper de l'Université de Cambridge et P.Kes de l'Université de Leiden pour avoir rapporter sur ce mémoire et les directeurs de recherche D.Feinberg du LEPES à Grenoble et B.Plaçais de l'Ecole Normale Supérieure à Paris pour avoir été membre du jury.

Je rajoute évidemment à la liste précédente, Denis Jérôme, qui m'a accueilli dans son groupe il y a dix ans. A ses côtés, j'ai découvert et je découvre encore la physique des matériaux moléculaires et les propriétés remarquables de ces composés quasiment ignorés ou abandonnés par le reste de la communauté scientifique française. Je ne regrette évidemment pas une seconde mon choix de mobilité après une thèse sur un sujet différent. Je suis impressionné d'être dirigé par quelqu'un qui a toujours autant d'idées originales...

Ce travail doit également énormément à Pascale Auban-Senzier, les 'doigts d'or' du groupe et à sa gentillesse, son calme et sa serviabilité exemplaires. Sa discrétion ne doit pas cacher son rôle central dans la vie du groupe et de ce travail, même si elle n'y a participé directement que dans le cadre du dernier chapitre. J'espère que l'avenir permettra que l'on continue à profiter mutuellement de nos expériences respectives.

Pas de physique sans matériaux. La plupart des composés étudiés ici ont été synthétisés dans le groupe de Patrick Batail. Je remercie en particulier Cécile Mézière et André Deluzet, les 'petites mains' qui leur ont donné vie. Je souhaite que la route commune tracée par l'histoire ne s'arrête pas. Je remercie également Klaus Bechgaard et Alec Moradpour pour les échantillons de $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$.

Ensuite, le travail présenté recouvre celui de plusieurs thésards du groupe, ce mémoire est aussi le fruit de leur travail : Stefan Friemel, Cuong Pham-Phu, Nor-Eddine Akaaboune, et dans une moindre mesure, Nada Joo et Patrice Limelette. Je tiens à leur exprimer ma gratitude.

Je remercie aussi les autres thésards du groupe que j'ai côtoyé : Luis Balicas, Joel Moser, Hadrien Mayaffre, Sylvie Lefebvre, Barbara Simovic ainsi

que la bonne vingtaine de stagiaires de différents horizons qui sont passés dans le groupe. Je remercie également mon alter-ego en RMN, Pawel Wzietek.

J'ai une pensée particulière pour Marc Nardone qui a construit le réfrigérateur à dilution utilisé pour le chapitre II de ce mémoire. Sans sa contribution, ce chapitre ne serait pas et ce mémoire en aurait été très différent. Je rajouterais Jean-Paul Cromières qui a toujours rajeuni mes souvenirs d'électronique avec plaisir et a réalisé certains montages sans lesquels ce mémoire ne serait pas ce qu'il est.

La physique expérimentale nécessite des moyens techniques. Je remercie toutes les personnes des différents ateliers et services techniques du laboratoire qui m'ont permis de réaliser les montages nécessaires pour le travail présenté ici et m'ont beaucoup dépanné, en particulier Gilles Guillier. J'exprime ma sympathie, en particulier aux ex-membres de l'ex-Atelier Aile Nord auquel j'ai été longtemps 'affilié' : Pierre Demianozcuk, Marc Ermacora, Pascal Truchelut et le regretté André Le Moullec.

Au niveau administratif, merci à Sophie Tourlet, Marie-France Mariotto et Hélène Albouze (mes 'secrétaires') pour leur aide apportée avec gentillesse et efficacité, Marie-France Cozic, Brigitte Le Guevel, Raymonde Sévère pour les commandes, les missions... Christiane Séguy pour les petits problèmes de la vie du laboratoire, les administrateurs du laboratoire, feu Jacqueline Houeix, Philippe Henry et Jean-Luc Picot. J'ajouterais à cette liste, Pierre Jodry qui m'a toujours donné l'impression d'avoir tenu les murs du laboratoire sur son dos, qui peut maintenant se reposer et Annie Warnet. Je remercie également tous les membres actuels des services généraux : Paul Ballongue l'actuel chef d'orchestre, Yves Pavard à la plomberie, Max Mourouvin à l'électricité, Jean-Pierre Sauvage à l'Hélium et au perçage... A notre époque, l'informatique joue un rôle primordial et j'ai une pensée pour tous les sympathiques collègues informaticiens qui s'occupent de la toile et nous évitent des tuiles : Gilles Poulleau, Hervé Lebeux, Hervé Ballans, Eric Moge et Christophe Millien.

J'ai une pensée particulière pour celle qui a déjà tiré et va reproduire ce mémoire en N exemplaires et qui m'a toujours dit oui avec le sourire quand j'arrivais avec beaucoup de retard pour des tirages urgents : Yvette Dufour.

Enfin merci à toutes celles et tous ceux que j'ai involontairement oublié et que je n'aurais jamais dû oublier et dont je m'apercevrais de l'oubli dans cette liste, ... trop tard.

INTRODUCTION

La supraconductivité dans les conducteurs organiques a été découverte au Laboratoire de Physique des Solides fin 1979 [Jérôme80]. Si l'origine de cette supraconductivité n'est pas encore connue, les fluctuations de spin jouent très certainement un rôle moteur dans cette supraconductivité au moins dans les conducteurs organiques quasi-unidimensionnels de la série $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ ou $(\text{TMTTF})_2\text{X}$ ¹ [Bourbonnais88, Jérôme94]. Il est également fortement probable que celles-ci soient pertinentes dans les conducteurs quasi-bidimensionnels de la famille $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{X}$ [Louati00]. Ces idées de supraconductivité d'origine non-phononique se rapprochent de celles développées dans les 'supraconducteurs à haute température critique' à base d'oxyde de cuivre dont les températures critiques varient selon le nombre de plans CuO_2 par maille élémentaire d'environ 10-20K pour les systèmes à un plan à 120-160K pour les systèmes à trois plans. Tous ces matériaux organiques ou inorganiques présentent des structures cristallines très voisines fortement anisotropes qui contrastent avec les 'supraconducteurs conventionnels' qui cristallisent dans des systèmes cristallins de haute symétrie (cubique en général).

Cette structure anisotrope entraîne une modification profonde des propriétés physiques de l'état supraconducteur par rapport à un supraconducteur isotrope :

- La réduction de la dimensionalité entraîne tout d'abord un rôle accru des **fluctuations** : la transition supraconductrice devient élargie rendant encore plus difficile une détermination précise de cette transition. L'introduction d'un champ magnétique amplifie la situation car celui-ci réduit la dimensionalité du système.
- Une deuxième conséquence est que l'anisotropie de structure cristalline va entraîner une nouvelle structure des vortex. Au lieu des cylindres relativement rigides d'un supraconducteur isotrope, l'affaiblissement de la supraconductivité entre les plans CuO_2 ou les plans de molécules organiques conductrices va entraîner une bien meilleure pénétration du champ magnétique dans ces régions très faiblement conductrices (voire isolantes). Les vortex sont ainsi constitués d'un empilement de **vortex crêpes** individuels dont l'interaction entre eux est relativement faible. Le cisaillement transverse du réseau de vortex est plus aisé ce qui entraîne une dissipation plus facile et donc un décalage vers les plus basses températures de l'état de résistance nulle.

¹ TMTSF=tétraméthyltétrasélenafulvalène; TMTTF=Tétraméthyltétrathiafulvalène, BEDT-TTF=Biséthyledithio-tétrathiafulvalène

- Enfin, cette structure anisotrope peut avoir des conséquences dramatiques sur la structure même des vortex selon l'orientation du champ magnétique. Dans un supraconducteur conventionnel, un vortex est constitué par un cœur normal de rayon ξ dans lequel peut pénétrer le champ magnétique. Autour de ce vortex, des courants d'écrantage circulent et ce sur un rayon caractéristique qu'est la longueur de pénétration du champ magnétique, λ [voir par exemple Tinkham96]. Dans un supraconducteur anisotrope, lorsque le champ magnétique se retrouve parallèle aux plans ou chaînes supraconductrices, le champ magnétique va pénétrer le matériau entre les plans supraconducteurs sans créer de régions normales ce qui est un gain d'énergie pour le système : les vortex ainsi créés sont dits **Josephson** et ne possèdent pas de cœur constitué d'électrons normaux [Feinberg90]. Ceci permet également une augmentation forte du champ critique supérieur pour cette orientation du champ magnétique.

Un aspect important de la supraconductivité est que la physique des vortex dans un supraconducteur est basée sur les deux longueurs caractéristiques que sont la longueur de cohérence, ξ et la longueur de pénétration, λ . Pour un supraconducteur anisotrope, on peut rajouter à ces deux longueurs, un paramètre clé qui est l'anisotropie γ du supraconducteur. Ces trois paramètres fixent les propriétés de l'état supraconducteur. D'autre part, il existe des modèles microscopiques qui donnent ces deux longueurs caractéristiques en fonction des paramètres microscopiques du matériau. La physique des vortex et les propriétés de la 'matière de vortex' sont donc les conséquences de propriétés microscopiques. On peut également prendre le problème à l'envers et considérer que la mesure des longueurs de cohérence et de pénétration permettent d'atteindre des informations (les causes) sur les propriétés microscopiques, même si cela est très indirect.

- ❖ En effet, la longueur de cohérence s'obtient à partir du champ critique via la relation :

$$H_{c2} = \frac{\Phi_0}{2\pi\xi^2} \quad (1)$$

Et, en utilisant la relation microscopique :

$$\xi = a \frac{\hbar v_F}{\Delta} \quad (2)$$

où a est une constante, v_F est la vitesse de Fermi qui peut être supposée constante en première approximation pour des matériaux d'une même famille. Si la relation BCS pour un supraconducteur conventionnel est vérifiée, on s'attend à ce que H_{c2} soit proportionnel à T_c^2 . Comme nous le verrons, cette relation n'est absolument pas vérifiée dans les composés de la famille κ -(BEDT-TTF)₂X.

❖ D'autre part, la longueur de pénétration s'écrit :

$$\lambda = \left(\frac{4m^*}{\pi e^2 n} \right)^{1/2} \quad (3)$$

et dépend de la densité de porteurs, n , et de la masse effective des porteurs, m^* . D'un point de vue de la physique des vortex, cette quantité intervient dans le champ critique inférieur H_{c1} par la relation :

$$H_{c1} = \frac{\Phi_0}{2\pi\lambda^2} \ln\left(\frac{\lambda}{\xi}\right) \quad (4)$$

Comme les mesures présentées dans ce rapport sont des mesures de transport, cette quantité n'est pas accessible directement. Cependant, la longueur de pénétration apparaît également dans l'énergie de ligne d'un vortex qui est :

$$E_l = \left(\frac{\Phi_0}{4\pi\lambda} \right)^2 \ln\left(\frac{\lambda}{\xi}\right) \quad (5)$$

Or cette énergie est l'échelle d'énergie caractéristique pour le (dé)piégeage des vortex. En comparant les énergies de piégeage d'un composé à l'autre (ou d'une pression à l'autre), on peut obtenir une évolution qualitative de la longueur de pénétration avec la pression. Suivre l'évolution de la longueur de pénétration donne accès à l'évolution du rapport entre la masse effective et la densité de porteurs. La première peut être obtenue à partir des mesures d'oscillations de Schubnikov-de Haas, la dernière par des mesures d'effet Hall. Cependant, les mesures d'effet Hall dans les organiques sont très délicates (surtout dans les systèmes quasi-bidimensionnels de la famille κ -(BEDT-TTF)₂X de part la géométrie des échantillons (rapport d'aspect très défavorable)). A l'approche d'une transition isolante (ce qui est le cas pour tous les composés étudiés ici) lorsque la pression (hydrostatique ou chimique) diminue, on s'attend donc à ce que la densité diminue et donc la longueur de pénétration augmente (et devienne donc infinie à la disparition de la supraconductivité). D'autre part, si cette transition vers l'état isolant est une transition vers un état isolant de Mott, la masse effective et donc la longueur de pénétration doivent diverger. Ainsi dans les composés κ -(BEDT-TTF)₂X, à basse pression, la longueur de pénétration doit être très élevée et augmenter très rapidement par la conjugaison de ces deux phénomènes. Nous verrons dans ce mémoire que ceci n'est pas tout à fait exact et pose d'ailleurs des interrogations sur les propriétés électroniques de ces matériaux au voisinage de la transition métal-isolant.

Les propriétés de l'état de vortex sont donc liées aux propriétés microscopiques de l'état supraconducteur, qui sont elles-mêmes liées à la structure électronique des composés. Nous allons présenter très brièvement les propriétés électroniques

des deux familles de composés : la famille des $(\text{TMTSF})_2\text{X}$, la plus connue et la famille des $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{X}$ qui sera la plus étudiée par la suite.

Propriétés électroniques des composés de la famille $(\text{TMTSF})_2\text{X}$:

Étudiés depuis un grand nombre d'années, on peut dire que les grandes lignes des propriétés électroniques de ces composés sont maintenant cernées [Jérôme94,02]. Tout d'abord, la structure cristalline de ces composés $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ est quasi-unidimensionnelle comme le montre la figure 1. D'un point de vue propriétés électroniques, le diagramme de phase unifié expérimental actuel des composés $(\text{TMTTF})_2\text{X}$ et $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ est représenté sur la figure 2. Ces propriétés électroniques proviennent d'une surface de Fermi quasi-unidimensionnelle (figure 3) qui est ouverte et présente naturellement des propriétés d'emboîtement ('nesting'). L'objet de ce rapport n'étant pas les propriétés électroniques hors de l'état supraconducteur, le lecteur intéressé est invité à se reporter aux références expérimentales et théoriques suivantes : [Jérôme94,02, Bourbonnais99].

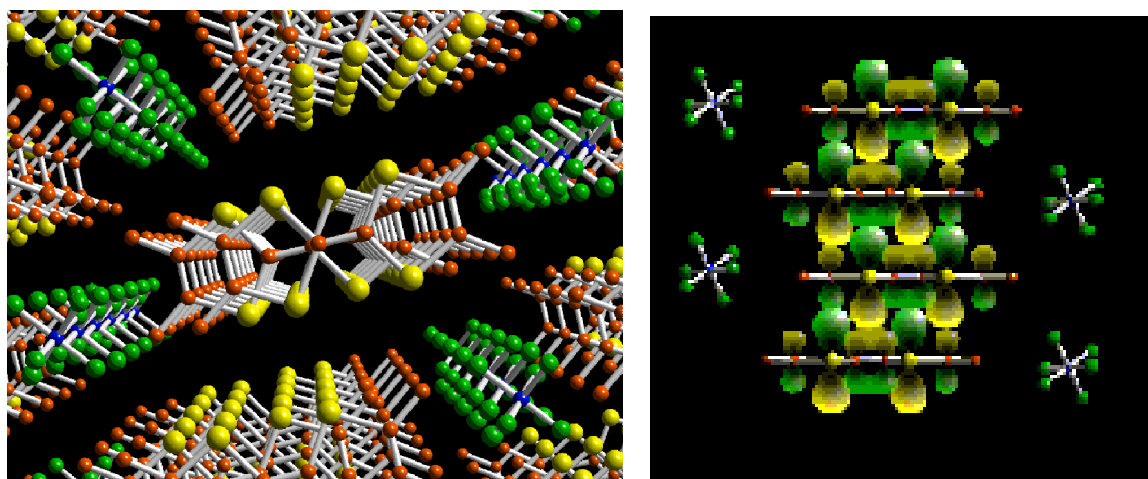


Figure 1 : Structure cristalline de $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$. A gauche, empilement des molécules, la vue en perspective est vue dans la direction cristallographique a : la direction cristallographique b correspond approximativement à la verticale, la direction c relie les molécules de PF_6 presque horizontalement. A droite, les orbitales atomiques sont représentées, la direction a est verticale, la direction c, quasiment horizontale, la direction b est à peu près perpendiculaire à la feuille. On peut ainsi remarquer les orbitales des atomes de soufre (couleur jaune sur les deux figures) et les orbitales π des doubles liaisons des atomes de carbone (en rouge sur les deux figures). Ces images ont été réalisées par Jean-Charles Riquier à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel de Nantes.

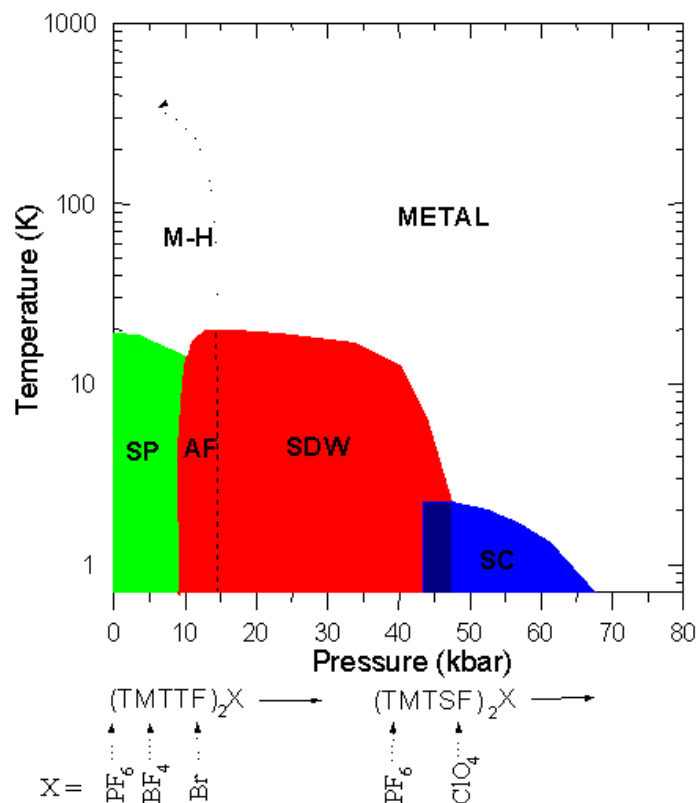


Figure 2 : Diagramme de phase unifié des composés quasi-unidimensionnels des familles $(\text{TMTTF})_2\text{X}$ et $(\text{TMTSF})_2\text{X}$. SP = Spin-Peierls, AF = Antiferromagnétisme, SDW = Spin Density Wave, M-H = Isolant de Mott-Hubbard, SC = Supraconductivité. Les flèches représentent la position de chaque composé défini par son anion à pression ambiante. Ce schéma a été réalisé par Pascale Auban-Senzier.

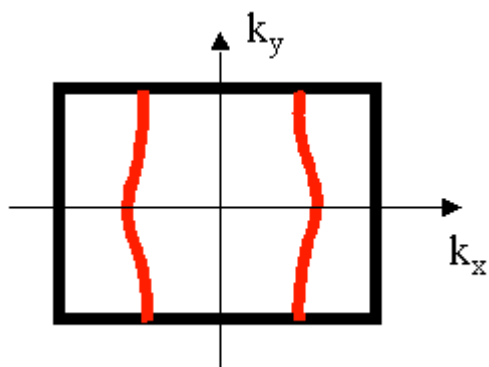


Figure 3 : Allure schématique de la surface de Fermi des conducteurs organiques quasi-unidimensionnels.

La région du diagramme de phase qui va nous intéresser dans ce mémoire est uniquement celle qui se situe à droite sur la figure 2, à la frontière entre l'état Onde de densité de spin (ODS ou SDW) et la supraconductivité. La figure 4 représente le diagramme de phase pression - température au voisinage de la transition ODS-métal tel que nous le présenterons au dernier chapitre.

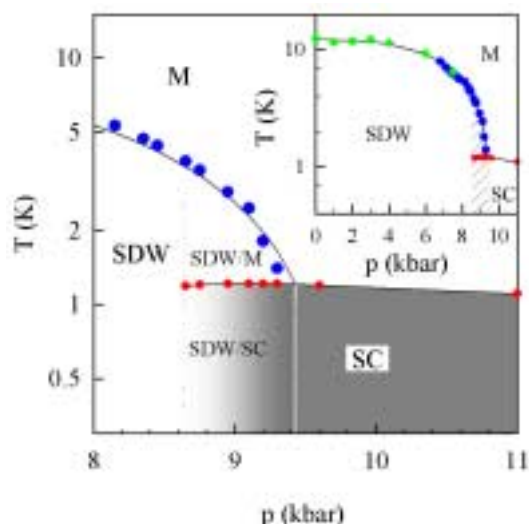


Figure 4 : Zoom sur la région du diagramme de phase pression - température au voisinage de la transition onde de densité de spin - supraconductivité. Ces résultats ont été obtenus sur le composé $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$. [Vuletic02]

Dans cette région de pression, les propriétés électroniques strictement unidimensionnelles ne sont plus visibles en dessous de la température ambiante et il faut considérer le système comme quasi-bidimensionnel à haute température et même tridimensionnel à basse température car l'intégrale de transfert dans la direction c (la moins conductrice) est de l'ordre de 10 Kelvin. On s'attend donc à ce qu'un supraconducteur de la famille $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ soit relativement tridimensionnel. Cette intégrale de transfert élevée provient de l'empilement moléculaire. En effet, si on observe l'empilement cristallin et celui des orbitales moléculaires sur la figure 1, on peut aisément constater que l'empilement en zigzag des molécules TMTSF, entraîne également une délocalisation de la charge sur quasiment toute la longueur de la molécule. On remarque sur cette figure, un recouvrement non négligeable des orbitales π des liaisons extérieures (notées II sur la figure 5) avec l'orbitale π de la double liaison centrale (notée I sur la figure 5) de la molécule adjacente de TMTSF. La distance entre les deux doubles liaisons extrêmes (longueur du noyau TSeF ou TTF dans la molécule de TMTTF) est de l'ordre de $6,35\text{\AA}$ ce qui donne une idée de l'épaisseur typique d'un plan (supra)conducteur. Les valeurs de la littérature pour la longueur de cohérence supraconductrice perpendiculaire aux plans, $\xi_c \approx 10\text{\AA}$, correspondent d'ailleurs à une extension de la supraconductivité sur toute la longueur de la molécule TMTSF [Mailly83, Mansky95].

Introduction

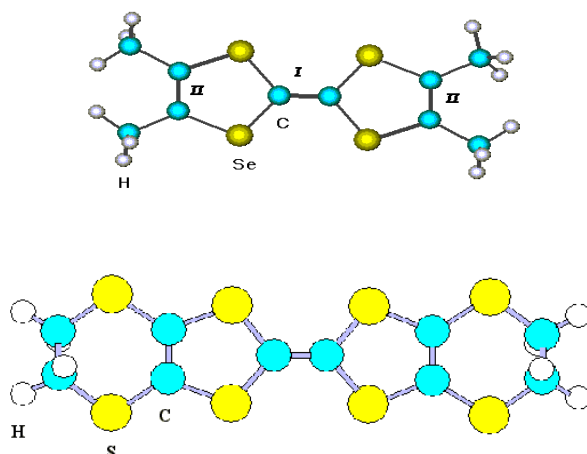


Figure 5 : Molécules de TMTSF (en haut) et BEDT-TTF (en bas) représentant les différents atomes. Sur la molécule de TMTSF, les doubles liaisons carbone sont précisées : I au centre et II à l'extérieur.

Le tableau I présente les différentes grandeurs caractéristiques des composés $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ sous 9kbar et $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ (dans son état relaxé²) dans leur état supraconducteur lorsque le champ magnétique est appliqué selon la direction c^* d'après la littérature.

Grandeur	$(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$	$(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$
Paramètres cristallins (298K)	$a = 7,297 \text{ \AA}$ $b = 7,711 \text{ \AA}$ $c = 13,522 \text{ \AA}$ $\alpha = 83,39^\circ$ $\beta = 86,29^\circ$ $\gamma = 71,01^\circ$	$a = 7,266 \text{ \AA}$ $b = 7,678 \text{ \AA}$ $c = 13,275 \text{ \AA}$ $\alpha = 84,58^\circ$ $\beta = 86,23^\circ$ $\gamma = 70,43^\circ$
Groupe d'espace	P-1	P-1
Température critique	1,1 K [Jérome80]	1,3 K [Bechgaard81]
H_{c1}	7Oe [Andres80]	10Oe [Mailly83]
H_{c2}	1kOe [Andres80]	1,6kOe [Mailly83]
ξ	575 $\text{\AA}$	450 $\text{\AA}$
λ	?	$\lambda_a \approx 0,5 \mu\text{m}$, $\lambda_b \approx 8 \mu\text{m}$, $\lambda_c \approx 80 \mu\text{m}$ [Schwenk84]

Tableau I : Caractéristiques des composés à base de TMTSF dans leur état supraconducteur.

² $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ présente une transition de mise en ordre d'anions à 24K car l'anion ClO_4^- est non centrosymétrique. Ceci se traduit par un doublement de la maille élémentaire dans la direction b en dessous de cette température. Si le refroidissement autour de 24K est très lent (état relaxé), on observe un état supraconducteur. Très rapide, l'état fondamental est un état onde de densité de spin. Entre les deux, on peut éventuellement avoir coexistence des deux états [Schwenk84].

Propriétés électroniques des composés de la famille κ -(BEDT-TTF)₂X :

Les matériaux à base de la molécule de BEDT-TTF sont des matériaux plus bidimensionnels que ceux à base de TMTSF ou TMTTF. Ceci est d'autant plus vrai pour les matériaux qui cristallisent selon l'arrangement κ . Des vues selon différents axes cristallins sont présentées sur la figure 6 pour le composé κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br dont la température critique supraconductrice est de 11,6K. On remarque l'alternance entre empilements croisés de dimères de BEDT-TTF et des plans constitués de chaînes polymérisées isolantes [Yoshimura91]. Contrairement à l'empilement des TMTSF (ou TMTTF), les molécules d'un même dimère sont quasiment face à face. Le noyau central de la molécule reste le noyau TTF avec ces trois doubles liaisons π ce qui peut entraîner une 'épaisseur' (supra) conductrice de l'ordre d'une longueur de molécule TTF³(cf figure 5), c'est à dire 6,35Å ou bien la plus réduite possible, c'est à dire au centre de la molécule : 1,4Å. On peut également noter que la structure cristalline ressemble à la structure des cuprates dans la mesure où plusieurs directions aisées de conduction apparaissent. En fait, la structure dans un plan est quasi-triangulaire, source de frustration dans un état magnétique. Par exemple, dans l'état antiferromagnétique, les composés présentent également un faible ferromagnétisme canté [Miyagawa95]. La figure 7 représente un diagramme de phase pression - température schématique 'universel' qui situe les composés à pression ambiante. Les matériaux différents dont il sera question ici sont placés en fonction de leur pressions chimiques relatives : de gauche à droite⁴, κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl, κ -(⁸D-BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br, κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br, κ -(BEDT-TTF)₂Cu(SCN)₂, κ -(BEDT-TTF)₂I₃. La complexité du diagramme de phase tient au fait que plusieurs instabilités électroniques se 'partagent' le terrain dans un petit domaine de pression et de température : un état isolant de Mott, un état isolant semiconducteur, un état antiferromagnétique, un état supraconducteur et un état métallique. Deux de ces transitions de phase étant du premier ordre, il faut s'attendre à des domaines de coexistence pour la transition isolant de Mott-métal et la transition antiferromagnétisme (AF) - supraconductivité (SC). La figure 8 présente le diagramme de phase au voisinage de la transition de Mott à partir du composé référence κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl indiquant la largeur de la transition métal-isolant de Mott [Limelette03]. La figure 9 présente une autre vision du diagramme de phase qui fait mieux apparaître la région de coexistence des phases AF et SC et a été obtenu à partir des mesures de RMN et de susceptibilité

³ TTF est le cœur de la molécule TMTTF analogue à la molécule de TMTSF représentée sur la figure 5: on obtient la molécule de TMTTF en remplaçant Se par S et la molécule de TTF en remplaçant ensuite les groupes méthyles par des hydrogènes.

⁴ Le symbole, ⁸D, qui précède BEDT-TTF indique que la molécule de BEDT-TTF est totalement deutérée (les 8 atomes d'hydrogène sont remplacés par 8 atomes de deutérium). Lorsque ce symbole est absent, la molécule est totalement hydrogénée.

alternative [Lefebvre00,01]. Nous chercherons, dans le dernier chapitre, à réconcilier ce diagramme de phase avec celui présenté figure 7. La complexité du diagramme de phase est certainement liée à celle de la structure de bandes des composés. La figure 10 représente un schéma simplifié de la structure de bandes avec une bande fermée (de trous) et une bande ouverte (d'électrons). Cette structure de bande a été calculée à partir d'une méthode de Hückel étendue [Kino96] et a pu être vérifiée expérimentalement par des mesures d'oscillations Schubnikov-de Haas [Oshima88, Kartsovnik95, Kartsovnik96], de Haas-van Alphen [Wosnitza92], oscillations angulaires de la magnétorésistance (AMRO) [Yamauchi96]. Le fait que les deux types de porteurs existent a été confirmée par des mesures de pouvoir thermoélectrique [Yu91, Buravov92, Tanatar95] et d'effet Hall [Murata90, Tanatar97].

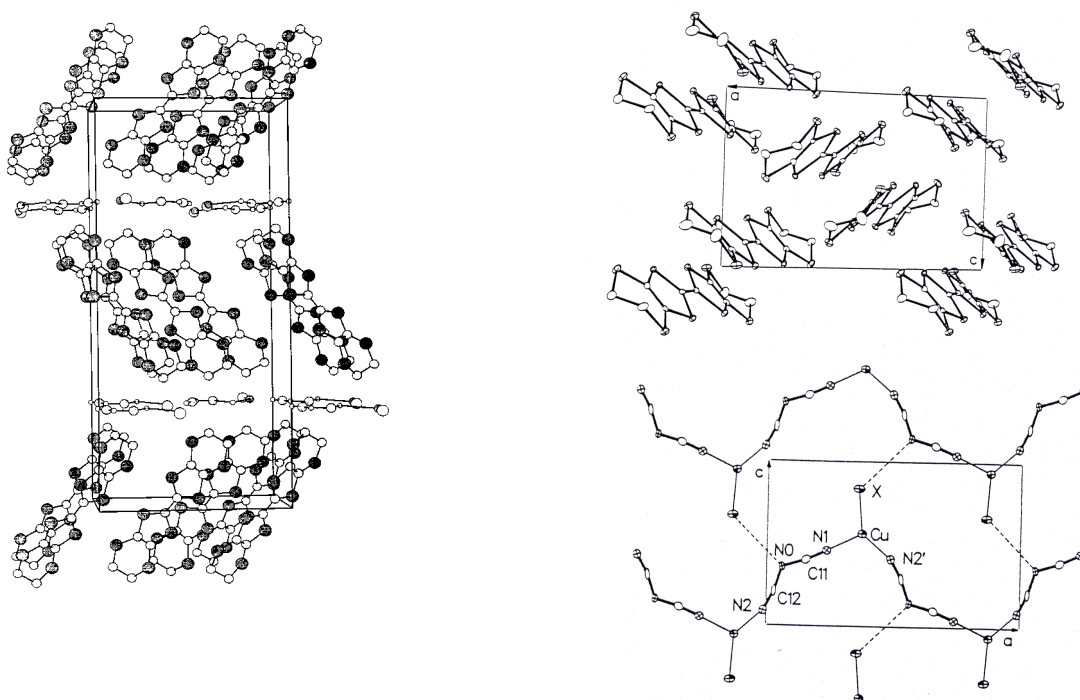


Figure 6 : Structure cristalline des composés de la famille κ -(BEDT-TTF) $_2$ X. A gauche : structure de κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Cl ou Br (extrait de [Mayaffre96b]). Les régions conductrices sont au centre des molécules de BEDT-TTF. A droite, vue selon la direction perpendiculaire aux plans : en haut vue en perspective des cations BEDT-TTF. En bas, vue des anions polymériques (X=Br ou Cl) (extrait de [Geiser91])

L'objet de ce mémoire n'étant pas une description de l'état au dessus de la température critique supraconductrice, le lecteur intéressé est invité à se référer aux livres et articles de revues suivantes [Ishiguro98, McKenzie98, Lang96, Lang03] où à un travail très récent sur la question [Limelette03a]. A titre d'exemple, la figure 11 présente pour les composés étudiés ici, la variation de leur résistivité inter-plans en fonction de la température. Le tableau II présente les paramètres pertinents pour la supraconductivité d'après la littérature pour les

composés de cette famille. Enfin, il faut préciser que nous allons noter s , la distance inter-plans conducteurs et c ou bien avec un symbole $\perp$, la direction de plus faible conductivité faisant fi des notations cristallographiques. Dans ce tableau II, la direction de plus faible conduction est indiquée en gras (et n'est donc jamais la direction cristallographique c). Notre convention permet une simplification de la discussion et de s'approcher des notations utilisées dans les supraconducteurs à haute température critique et donc de pouvoir mieux comparer nos matériaux aux autres systèmes électroniques.

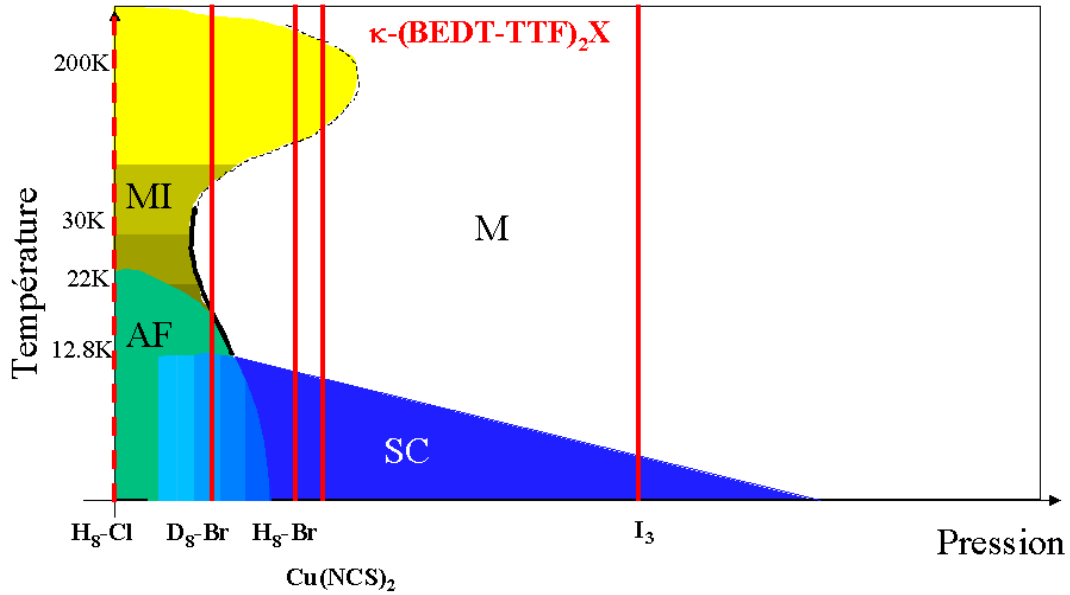


Figure 7 : Diagramme de phase pression - température des composés de la famille κ -(BEDT-TTF) $_2$ X. Les lignes verticales indiquent la position des différents composés à pression ambiante en fonction de l'anion. Les abréviations suivantes sont utilisées : D_8 -Br= κ -(8 D-BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Br, H_8 -Br= κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Br, $Cu(NCS)_2$ = κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu(SCN) $_2$, I_3 = κ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$.

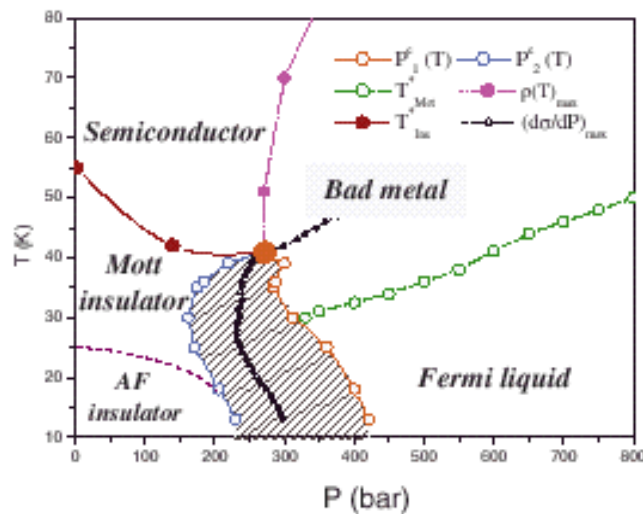


Figure 8 : Diagramme de phase de κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Cl en fonction de la pression. L'accent est mis ici sur le voisinage de la transition de Mott. Extrait de [Limelette03, Limelette03a].

Introduction

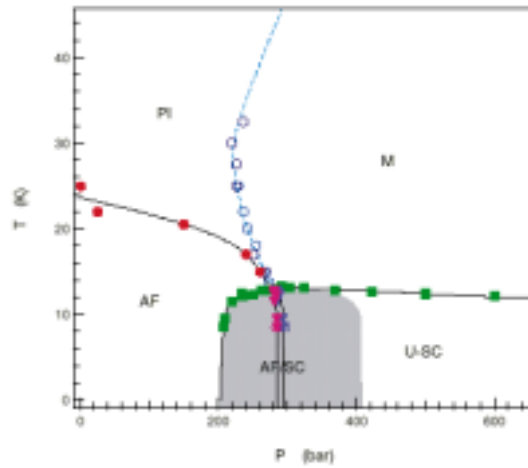


Figure 9 : Diagramme de phase et coexistence AF/SC dans κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Cl. Extrait de [Lefebvre00].

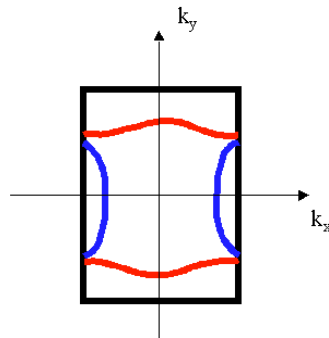


Figure 10 : Structure de bandes schématique des composés de la famille κ -(BEDT-TTF) $_2$ X faisant apparaître une bande ouverte (en haut et en bas) et une band fermée (à gauche et à droite).

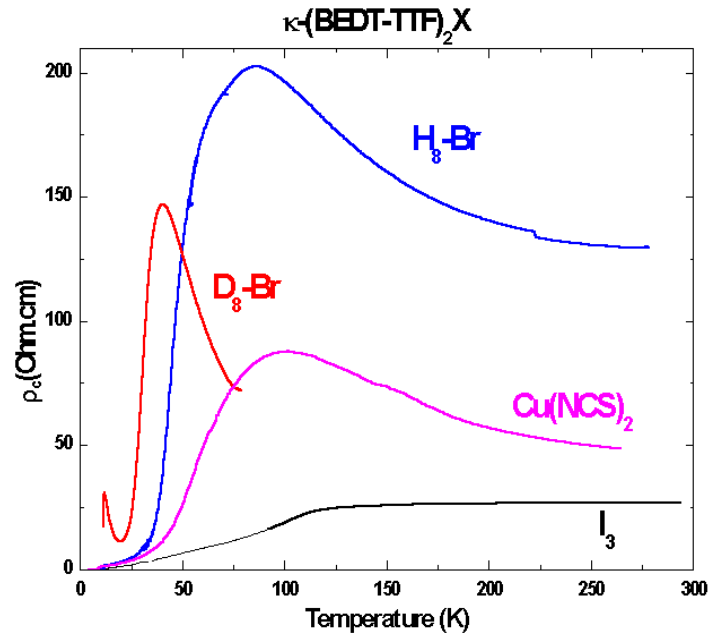


Figure 11 : Résistivité inter-plans des différents composés de la famille κ -(BEDT-TTF) $_2$ X présentés dans ce rapport. Mêmes abréviations que sur la figure 7.

L'état normal de ces composés n'est pas encore bien compris, ceci n'est pas non plus le cas de l'état supraconducteur. Même la détermination de la température critique reste assez imprécise. L'histoire la plus célèbre dans la famille est et restera celle du composé κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl. Découvert supraconducteur à température ambiante [Williams90], il perd ce privilège un an plus tard [Sushko91, Sushko93] à cause d'une couche de graisse trop épaisse qui l'enveloppait dans l'expérience originale, en devenant supraconducteur seulement pour une pression de 300bar. Le groupe de T.Ishiguro [Ito96] lui redonne son titre à pression ambiante par des mesures de résistivité et de magnéto-transport tout en notant un comportement anormal à basse température. Il semble de nouveau le perdre avec les mesures de RMN et susceptibilité ac de S.Lefebvre *et al* [Lefebvre00] et même des mesures de constante diélectrique à basse fréquence ne révèlent aucune trace de supraconductivité [Pinteric99]. Finalement, il semble bien qu'il y ait quelques régions supraconductrices à pression ambiante réconciliant mesures de transport et de RMN [Limelette02, Limelette03a], même si en 2003, certains groupes ne le considèrent toujours pas supraconducteur à pression ambiante [Fournier03]. Ce point sera abordé en détail dans le dernier chapitre consacré à la coexistence de phases.

	κ -(BEDT-TTF) ₂ Cu[N(CN) ₂]Cl	κ -(⁸ D-BEDT-TTF) ₂ Cu[N(CN) ₂]Br	κ -(⁸ H-BEDT-TTF) ₂ Cu[N(CN) ₂]Br	κ -(BEDT-TTF) ₂ Cu(SCN) ₂	κ -(BEDT-TTF) ₂ I ₃
a(298K)	12,977 Å	=	12,949 Å	16,248 Å	16,387 Å
b(298K)	29,977 Å	=	30,016 Å	8,440 Å	8,466 Å
c(298K)	8,480 Å	>	8,539 Å	13,124 Å	12,832 Å
Groupe d'espace	Pnma	Pnma	Pnma	P2 ₁	P2 ₁ /c
Distance inter-plans : s (T≈15K)	14,83 Å	14,84 Å	14,84 Å	15,25 Å	15,54 Å
T _c (K)	12,8 K [Williams90, Suhko93]	11,5±0,2K	11,5±0,3K [Kini90]	9-10,4K [Urayama88, Urayama88a]	3,8±0,2K [Kobayashi87]
H _{C2} (T)	10 T [Ito96]	?	10T [Mayaffre95]	5.2T [Belin99]	0,4T [Wanka96]
ξ	57 Å	24 Å [Ito91]	60 Å	74 Å	290 Å
λ	?	?	650-1500 nm [Le92, Lang92, 92a]	510-2000 nm [Le92, Lang92]	300 nm [Wanka96]
γ	?	?	30-150	60-200	35 [Wanka96]
m* _α (P=1bar)	?	?	?	3,5±0,4 [Oshima88]	1,9±0,1 [Heinecke93]
m* _β (P=1bar)	?	?	?	6,9±0,8 [Sasaki90]	3,9±0,1 [Heinecke93]

Tableau II : Principales propriétés des composés de la famille κ -(BEDT-TTF)₂X obtenues d'après la littérature. Pour les matériaux contenant du Brome, le composé deutéré possède des paramètres de maille quasi-identiques au composé hydrogéné (différence inférieure à 0,1%). Les symboles dans la colonne indiquent juste si ces paramètres sont plus petits, supérieurs ou égaux à ceux du composé hydrogéné. Le volume de la maille du composé deutéré est néanmoins très légèrement supérieure à celui de l'hydrogéné (voir [Watanabe97]).

D'un point de vue microscopique, dans les composés κ -(BEDT-TTF)₂X, la bataille supra de type s avec absence de nœuds dans le gap versus supra de type d avec présence de nœuds dans le gap n'est toujours pas tranchée, même si les derniers ont plus de points. Cette bataille ressemble d'ailleurs étrangement à celle qui se déroule dans les supraconducteurs à haute température critique. Dans le camp des tenants de la supra sans nœuds dans le gap, on compte les expériences suivantes : longueur de pénétration [Harshman90, Lang92], chaleur spécifique [Elsinger00, Müller02]. Pour les partisans de la supraconductivité avec excitations de basse énergie, on trouve des mesures de RMN [Mayaffre95, DeSoto95, Kanoda96], chaleur spécifique [Nakazawa97], conductivité thermique [Belin98, Izawa02], longueur de pénétration [Kanoda90, Le92, Achkir93, Carrington99, Pinteric00], mesures magnéto-optiques [Schrama99], microscopie à effet tunnel [Arai01]. On s'aperçoit donc qu'une même technique expérimentale appliquée sur un même type d'échantillon peut conduire à des résultats et interprétations différentes. Ceci pose un problème expérimental sérieux car si on ne peut mettre en doute les résultats publiés par ces différents groupes, ceci suppose éventuellement que les échantillons ne sont pas aussi identiques que cela d'un bout à l'autre du monde et que la qualité des échantillons est peut-être en jeu. On peut alors se demander qu'est-ce qu'un échantillon de bonne qualité? Même pour les mesures de résistivité, un certain nombre d'auteurs voient toujours un pic au voisinage de la température critique dans la résistivité intra-plans. Nous ne le voyons pas et ceci provient soit de la qualité des échantillons ou tout simplement de la disposition des contacts qui évite une mesure tenant compte de la résistivité inter-plans 10000 fois supérieure qui elle présente ce pic de résistivité. Qui dit désordre demande alors quel type de désordre? Dans la famille des κ -(BEDT-TTF)₂X, on peut en distinguer plusieurs :

- Le désordre des éthylènes en bout des molécules de BEDT-TTF et son gel à température intermédiaire au voisinage de 80K. Ceci a conduit à une littérature nombreuse dans les années 90 et concerne essentiellement les composés avec un anion contenant du Brome [Geiser91, Kawamoto97, Deluzet98, Su98]. La transition supraconductrice de κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ est large même en champ magnétique nul et varie d'un batch à l'autre, les origines de ces variations pour ce composé sont encore mal connues [Quirion91]. Ce désordre rappelle en partie, celui des anions non centro-symétriques dans la série des (TMTSF)₂X.
- Le phénomène précédent s'accompagne également de transitions structurales très faibles dans une seule direction cristallographique [Watanabe91, Kund93,94] qui induisent peut-être une coexistence entre régions ordonnées et désordonnées.
- Enfin, la plupart des anions qui constituent la famille contiennent du cuivre. En principe, la structure est obtenue uniquement avec des cuivres dans un état d'oxydation I. Cependant, on peut se demander si il n'y a pas quelques

atomes de cuivre d'oxydation II conduisant à des moments magnétiques [Montgomery99].

Si donc les propriétés microscopiques peuvent être modifiées et lissées par le désordre, on peut au moins espérer que les propriétés de la physique des vortex, elles ne seront pas trop variables d'un groupe à l'autre. Ceci n'est pas non plus le cas. Les valeurs expérimentales obtenues dans la littérature pour l'anisotropie ou bien la longueur de pénétration (cf tableau II) sont dans un intervalle extrêmement large qui est même pire que l'incertitude sur ces paramètres dans les supraconducteurs à haute température critique les plus célèbres du type $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$.

L'objet de ce rapport est d'essayer d'obtenir une image de l'état supraconducteur et en particulier de l'état mixte. Ces matériaux moléculaires sont en effet des matériaux anisotropes tout comme les supraconducteurs à haute température critique. Ces derniers ont certes une température critique très élevée, il est néanmoins difficile d'accéder à leurs propriétés jusqu'au champ critique supérieur. Ainsi un supraconducteur à haute température critique tel que $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ possède un champ critique supérieur inaccessible expérimentalement même avec les champs magnétiques pulsés. Dans le composé $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ($T_c \approx 40\text{K}$), le champ critique est de l'ordre de 60 Tesla [Ando95] lorsque le champ magnétique est appliqué perpendiculairement aux plans supraconducteurs et est totalement inaccessible lorsque le champ est appliqué parallèlement à ces mêmes plans. L'intérêt des matériaux moléculaires est alors évident : grâce à une température critique plus faible, leur champ critique est également beaucoup plus faible et accessible avec les moyens expérimentaux. Ceci permet d'observer et d'étudier l'ensemble du diagramme de phase champ magnétique - température et de s'écarter de la limite $H \ll H_{c2}$ très souvent sondée dans les supraconducteurs à haute température critique. Cet aspect est le point principal de ce rapport et sera exposé au chapitre I pour les composés de la famille des $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{X}$ et au chapitre II pour $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$.

Dans le dernier chapitre, nous démontrerons expérimentalement la coexistence de phase magnétisme - supraconductivité et discuterons les conséquences possibles de celle-ci sur l'état mixte en s'appuyant sur nos résultats obtenus dans le composé $\kappa\text{-(}^8\text{D-BEDT-TTF)}_2\text{Cu[N(CN)}_2\text{]Br}$ et les composés quasi-unidimensionnels $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ et $(\text{TMTTF})_2\text{BF}_4$.

CHAPITRE I :

ETAT MIXTE

D'UN SUPRACONDUCTEUR HOMOGENE

DE LA FAMILLE κ -(BEDT-TTF)₂X

Dans ce chapitre, nous nous restreindrons aux composés de la famille κ -(BEDT-TTF)₂X qui présentent de manière quasi certaine une supraconductivité homogène, c'est à dire qu'ils sont suffisamment loin des régions isolantes du diagramme de phase où des phases isolantes existent. Ainsi, l'état au dessus de la température critique est métallique et suit une loi parabolique de la forme $\rho = \rho_0 + aT^2$ et ce que le courant soit appliqué parallèlement ou perpendiculairement aux plans conducteurs. Les composés ainsi étudiés à pression ambiante seront donc κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br ($T_c=11.6K$), κ -(BEDT-TTF)₂Cu(SCN)₂ ($T_c=9,6-10,4K$) et κ -(BEDT-TTF)₂I₃ ($T_c=4,2K$) qui seront notés dans ce chapitre Br, NCS et I₃ respectivement. Même s'il ne vérifie pas ces conditions, nous donnerons parfois les résultats obtenus sur le composé κ -(⁸D-BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br noté D8-Br qui présente un état semi-conducteur au-dessus de T_c et qui sera présenté avec plus de détail au chapitre III. Une très grande proportion de l'échantillon étant supraconductrice, ces propriétés de piégeage ressemblent pour une bonne part à celles d'un supraconducteur homogène.

Dans un premier temps, nous allons présenter un résultat de l'état normal qu'est la détermination de l'intégrale de transfert selon la direction de plus faible conduction, t_c , qui va nous donner une idée de l'anisotropie des composés. La deuxième partie sera consacrée à la détermination du champ critique supérieur par mesures de transport et les limitations de cette méthode. La partie suivante concernera la détermination de la ligne de fusion du réseau de vortex et la nature du piégeage des vortex. Le couplage Josephson entre les plans sera sondé dans la quatrième partie par l'intermédiaire de mesures de résistivité inter-plans dans l'état supraconducteur. La partie suivante donnera un bref aperçu des mesures angulaires qui permettent de déterminer l'anisotropie supraconductrice avec une bonne précision. Enfin, une dernière partie sera consacrée d'une part à dégager la cohérence entre les diagrammes de phase des différents composés et également à discuter ces résultats en relation avec les propriétés microscopiques des composés.

I Couplage transverse dans les κ -(BEDT-TTF)₂X :

Les composés de la famille κ -(BEDT-TTF)₂X sont formés d'un empilement de régions métalliques (les plans) et de régions isolantes (les anions en particulier) entre ces plans. Dans cette partie, nous allons nous intéresser à la détermination de l'intégrale de transfert dans la direction la moins conductrice, $c : t_{\perp}$. Cette détermination est également importante pour comprendre la nature du transport dans cette direction, c'est à dire savoir si le transport électronique est cohérent ou incohérent.

Cette question de la cohérence du transport est un problème extrêmement général que l'on retrouve dans tous les systèmes électroniques où des régions conductrices alternent avec des régions faiblement conductrices que ce soit dans les supraconducteurs lamellaires (organiques ou cuprates), les systèmes lamellaires du type manganites ou bien en physique mésoscopique dans les systèmes de boîtes quantiques ou encore les systèmes granulaires. Ce problème de la cohérence pose même la question de la dimensionalité du système électronique. La problématique est la suivante : si $t_{\perp}$ est l'intégrale de saut d'un plan à l'autre et τ le temps de diffusion dans les plans, $l_{e\perp}$ est le libre parcours moyen dans la direction perpendiculaire aux plans et s cette distance inter-plans, alors si $l_{e\perp} < s$ et $\hbar / \tau \gg t_{\perp}$, le transport est incohérent dans la direction transverse au sens que les événements tunnels successifs entre chacun des plans ne sont pas corrélés. Dans ce cas, on peut considérer que le système électronique est constitué d'un empilement de plans indépendants (système bidimensionnel). Dans le cas contraire, le transport est cohérent, le système peut être considéré comme tridimensionnel. Connaître le 'degré de cohérence' d'un système moléculaire n'est pas aisé et revient à mesurer les différentes quantités citées précédemment. Cette question a d'ailleurs été soulevée par Moses et McKenzie [Moses99] et ces auteurs proposent différentes expériences pour trancher entre transport cohérent et transport incohérent dans les systèmes moléculaires :

-) La première expérience est basée sur l'observation de fréquence de battements dans les oscillations Shubnikov de Haas et de Haas-van Alphen due à l'ondulation de la surface de Fermi qui entraîne donc l'existence de deux orbites extrémales. Ceci n'a pas été observé dans les composés de la famille κ -(BEDT-TTF)₂X (pour X=I₃ [Heinecke93, Balthes99], pour X=Cu(NCS)₂ [Wosnitza92, Caulfield94]. Bref, cette méthode n'a pas donné de résultats clairs en faveur d'un transport cohérent et semble donc indiquer un transport incohérent dans les composés de la famille κ -(BEDT-TTF)₂X.

-) La deuxième méthode est d'observer un changement du comportement de la résistance transverse en fonction du champ magnétique appliqué parallèlement aux plans [Schofield97] : comportement linéaire à bas champ lorsque $\Omega\tau \ll 1$ avec $\Omega = \omega_0 \eta (t_{\perp} / E_F)^{1/2}$ et $\eta = k_F s$ puis quadratique pour $\Omega\tau \gg 1$. La différence entre transport cohérent et transport incohérent correspond à la

valeur du champ de transition, de l'ordre de 10 Tesla pour un transport cohérent et au delà de 1000 Tesla pour un transport incohérent. Les résultats expérimentaux manquent également.

-) La troisième méthode est de détecter la présence d'un pic dans la magnétorésistance transverse autour de la position, $\theta=90^\circ$ où le champ magnétique est strictement parallèle aux plans⁵. Ce pic est totalement absent dans le cas d'un transport incohérent et est relié à l'existence d'orbites fermées qui existent lorsque le champ magnétique est strictement parallèle aux plans conducteurs. Ces orbites sont associées à la fréquence cyclotron Ω dont l'expression est donnée ci-dessus. La largeur (en angle) de ce pic, θ_c , dépend de l'intégrale de transfert $t_\perp$ par la relation : $\theta_c = \eta t_\perp / E_F$ [Hanazaki 98]. Ce pic en champ parallèle est différent des oscillations angulaires de la magnétorésistance (AMROs) prévues lorsque l'orientation du champ magnétique évolue par rapport aux plans conducteurs. Dans un système bidimensionnel, ces AMROs se traitent très aisément dans le cadre de la théorie de Yamaji [Yamaji89]. La conductivité selon l'axe de plus faible conductivité, s'écrit :

$$\sigma_{zz}(\theta) = \sigma_{zz}^0 \left[J_0(\eta \tan \theta)^2 + 2 \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{J_n(\eta \tan \theta)^2}{1 + (n\omega_0 \tau \cos \theta)^2} \right] \quad (1)$$

où σ_{zz}^0 est la conductivité en champ magnétique nul, $J_n(x)$ est la fonction de Bessel d'ordre n , $\omega_0 = eB/m^*$ est la pulsation cyclotron associée au champ magnétique. La méthode d'étude est connue : à partir d'oscillations AMROs telles que celles présentées sur la figure 1 pour le composé I_3 (qui ressemblent à celles de la littérature sur ce composé [Helm95, Wosnitza02]), on trace la position des maxima de résistivité en fonction de $\tan \theta$. Ces maxima sont en effet attendus pour les valeurs θ_m qui vérifient : $\eta \tan \theta_m = \pi(m \pm 1/4)$ (m entier) et sont donc indépendants du champ magnétique. Le signe est - pour les angles positifs et + pour les angles négatifs. Le composé I_3 est à ce titre absolument remarquable car il présente un nombre record (30 ici) d'oscillations visibles. Outre cet exploit, cela indique une excellente qualité de ce type d'échantillons car l'observation de telles oscillations n'est possible que lorsque $\omega_0 \tau > 1$. Comme le montre la figure 1, cette condition est vérifiée dès un champ magnétique de 1 Tesla. La figure 2 représente la courbe $\tan \theta_m$ en fonction de $(m \pm 1/4)$ pour 'seulement' 25 oscillations et montre donc un comportement linéaire qui nous permet de déduire le vecteur d'onde de Fermi. De $\pi/k_F s = 0.6154$ et en utilisant $s = 1.554 \text{ nm}$ (tableau II introduction) dans I_3 , on en déduit $k_F \approx 3.29(3) \cdot 10^9 \text{ m}^{-1}$ en accord avec la valeur trouvée par Wosnitza *et al.* [Wosnitza02], $k_F \approx 3.36(5) \cdot 10^9 \text{ m}^{-1}$ ou en analysant les fréquence d'oscillation de Haas-van Alphen (voir par exemple [Helm95, Balthes99]).

⁵ Dans cette partie I, nous utiliserons la convention utilisée pour les 'AMROs', c'est à dire que la valeur $\theta=0^\circ$ correspond au champ magnétique perpendiculaire aux plans et la situation $\theta=90^\circ$ correspond à la situation champ magnétique parallèle aux plans.

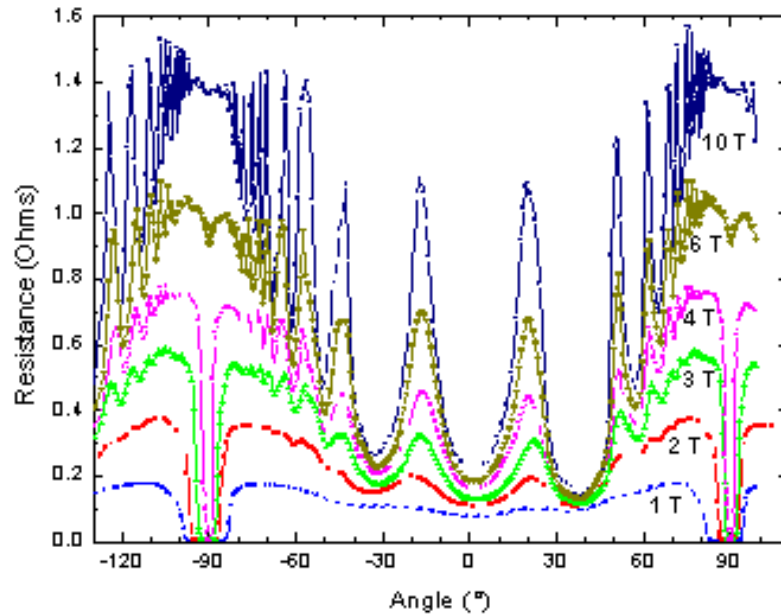


Figure 1 : Oscillations de la résistance inter-plans (AMROs) dans I_3 pour différents champs magnétiques de 1 à 10 Tesla. La température est fixée à 1,5 Kelvin.

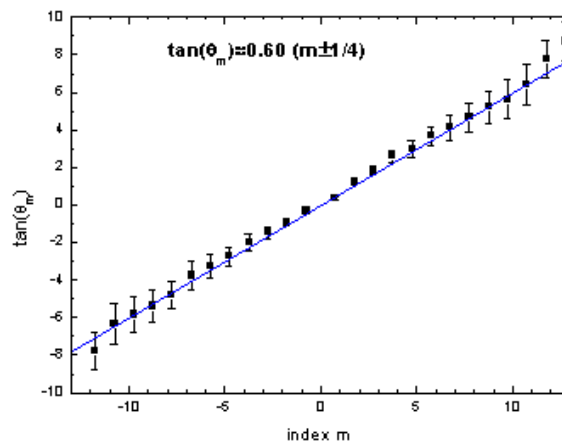


Figure 2 : Évolution de la position des maxima de résistance en fonction du numéro du pic (décalé de $\pm 0,25$). La température est 1,5 Kelvin.

Pour que le transport soit cohérent, il faudrait voir un pic autour de $\theta = 90^\circ$. Ceci impose d'être dans l'état normal, et donc de se placer à 1,5 Kelvin à un champ magnétique supérieur à 8 Tesla. Nous ne voyons pas de pic sur la courbe à 10 Tesla mais Wosnitza *et al.* [Wosnitza02] l'ont observé à 31 mK et pour des champs supérieurs ou égal à 10 Tesla. Ils trouvent alors $\theta_c = 0,17(2)^\circ$ et donc $t_\perp \approx 60 \mu\text{eV}$ c'est à dire une température caractéristique de 700 mK. Cela veut dire qu'on ne peut considérer I_3 comme tridimensionnel que à très basse température et il est donc logique que nous n'observions pas ce pic à 1,5 Kelvin.

Avec un tel couplage transverse, I₃ est certainement LE système bidimensionnel par excellence et donc celui où les AMROs ont les chances d'être les plus développées. Il a en plus la chance d'avoir une température et des champs critiques relativement réduits pour la supraconductivité. Qu'en est-il des autres membres de la famille ? Le voisin qui vérifie les propriétés de plus bas champ et température critiques est NCS. Récemment Singleton *et al.* [Singleton02] prétendent avoir observé un pic de 'cohérence' pour $\theta=90^\circ$ en appliquant un champ magnétique de 42 Tesla sur NCS (avec les molécules de BEDT-TTF complètement hydrogénées ou complètement deutérées). Le problème est que ce pic est de nouveau extrêmement étroit et conduit pour NCS à $t_\perp=40\mu\text{eV}$ (ou 500mK), mais ce pic est observé jusqu'à au moins 5,1 Kelvin! Si la cohérence des deux résultats est difficilement compréhensible, un autre problème apparaît : à 42 Tesla, la physique du composé est peut-être déjà différente qu'en champ magnétique plus modeste (au voisinage de l'état supraconducteur) et des effets de confinement peuvent prédominer. De plus, la même chose est peut-être observable à plus bas champ mais donc dans l'état supraconducteur car parallèlement aux plans, le champ critique supérieur de NCS est de l'ordre de 35 Tesla [Singleton00]. Une telle anomalie a bien été observée dans NCS [Chaparala96] mais a été attribuée à un phénomène lié aux vortex. Dans le même article, les auteurs observent ce phénomène sur des cuprates : $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ et des composés au Thallium. Ce phénomène est lui fortement dépendant du champ magnétique et la largeur du pic dépend évidemment de l'intensité du champ magnétique et donc il est évident qu'on ne peut attribuer ce pic à un effet de cohérence du transport d'électrons normaux. Bref, NCS ne nous aide pas non plus car observer un phénomène physique à 10 fois sa température 'caractéristique' reste difficile à comprendre.

Dans la série, il nous reste Br : dans Br complètement hydrogéné (H8-Br) le champ critique supérieur en champ parallèle est extrêmement grand au delà de 35 Tesla [Shimojo01]. Des mesures de conductivité optique sur Br ont montré que le transport était également incohérent [McGuire01] et que $t_\perp^2/t \approx 10^{-7} \text{ eV}$ au maximum. En utilisant une intégrale de transfert dans les plans, $t \approx 0,15 \text{ eV}$ [Komatsu96, Fortunelli97, McKenzie98], on en déduit que $t_\perp \approx 120 \mu\text{eV}$ c'est à dire 1,5K.

On pourrait alors penser que le composé complètement deutéré (D8-Br) n'a aucune chance de présenter quelque chose d'intéressant étant donné que l'état 'normal' n'est pas métallique mais antiferromagnétique. Si il est certainement difficile de dépasser le champ critique parallèle, nous allons voir qu'on peut très bien voir les 'AMROs' dans l'état supraconducteur ainsi que le pic de cohérence. Ce résultat est d'ailleurs une première. Observer des phénomènes de l'état normal dans l'état supraconducteur n'est pas nouveau dans la mesure où l'effet de Haas-van Alphen a déjà été observé dans l'état supraconducteur de 2H-NbSe_2 ou V_3Si [Janssen98] et même dans NCS [Clayton02]. La figure 3 présente la résistance transverse de D8-Br en fonction de l'angle pour différents champs

magnétiques à $T=1,5\text{K}$. La surprise est un 'énorme pic' (figures 3 et 4) visible à $\theta=90^\circ$ et ce dès les très bas champs magnétiques (2 Tesla). On remarque que ce pic a d'ailleurs tendance à être moins intense à fort champ magnétique mais conserve une largeur indépendante du champ magnétique.

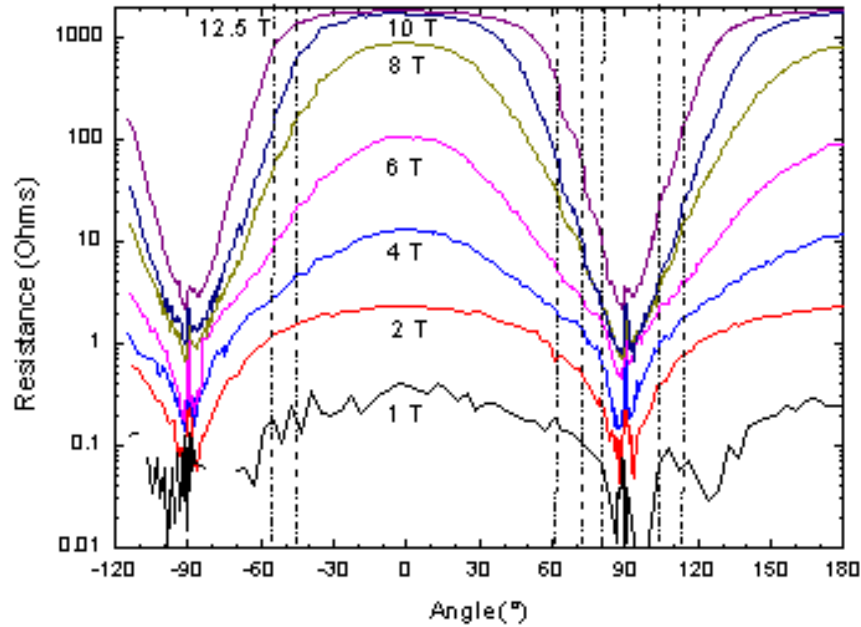


Figure 3 : Évolution de la résistance transverse de D8-Br en fonction de l'angle pour différents champs magnétiques à $T=1,5\text{Kelvin}$. Les lignes pointillées verticales correspondent aux 'anomalies' de variation de la résistance attribuées à la présence d'AMROs.

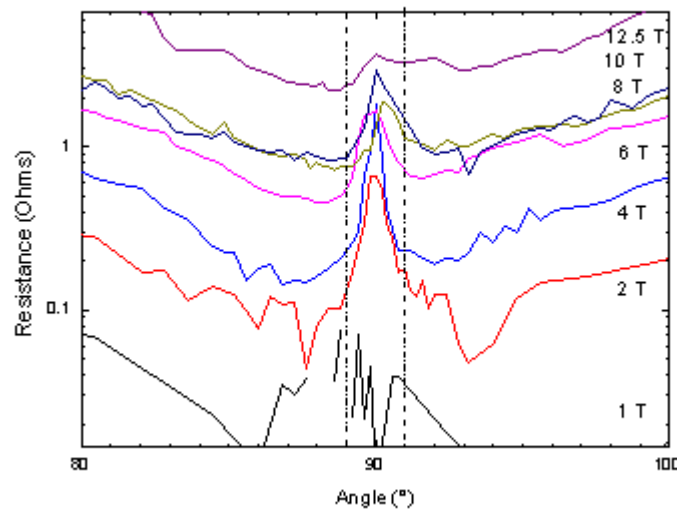


Figure 4 : Élargissement de la figure précédente au voisinage de $\theta=+90^\circ$, les lignes verticales pointillées indiquent un écart de 1° par rapport à la position champ strictement parallèle.

Sur la figure 3, on observe également une variation non monotone de la résistance avec l'angle et ces anomalies ne se déplacent pas en champ magnétique. La figure 5 montre que la température n'a également aucun effet sur la position en angle de ces modulations de résistance. Ces caractéristiques suggèrent fortement que ces anomalies qui ressemblent à des oscillations de très faibles amplitudes peuvent être attribuées aux AMROs. Ceci indique une nouvelle propriété physique de l'état normal observable très en profondeur dans l'état supraconducteur. Contrairement au cas habituel (voir figure 1 pour I_3), ces anomalies ne sont pas mieux observables lorsqu'on augmente le champ magnétique. Le nombre d'oscillations visibles est très faible et il reste donc difficile d'effectuer une analyse complète de ces oscillations même si leur position reste compatible avec celles obtenues sur I_3 (figure 1) et donne une valeur du vecteur d'onde de Fermi voisine.

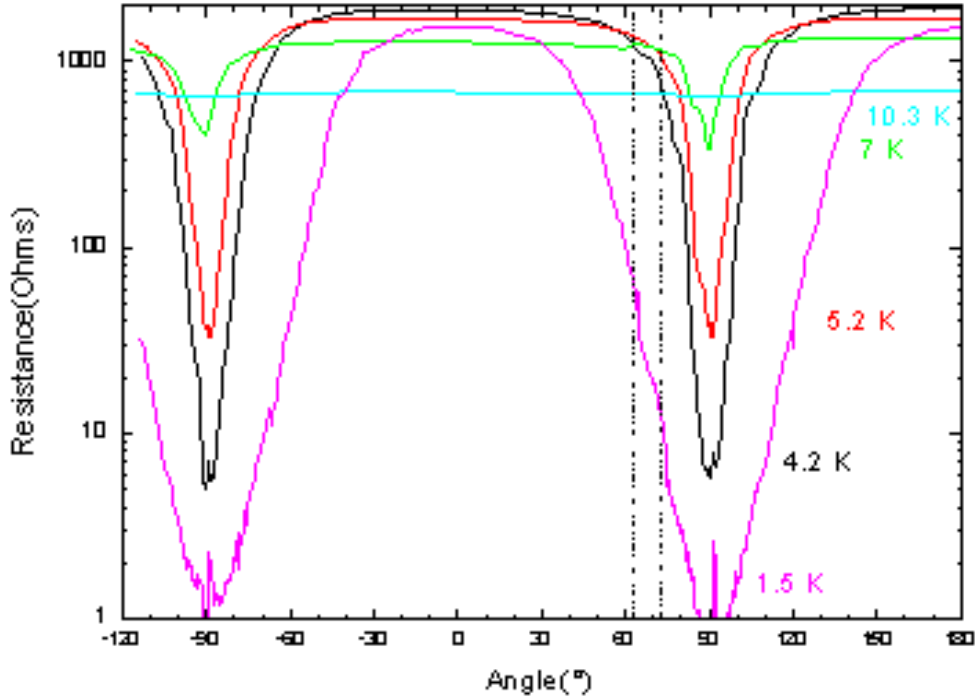


Figure 5 : Évolution de la résistance transverse de D8-Br en fonction de l'angle pour différentes températures et pour un champ magnétique appliqué de 10 Tesla. Les lignes pointillées verticales correspondent aux 'anomalies' de variation de la résistance attribuées à la présence d'AMROs.

Le point qui nous intéresse ici est l'intégrale de transfert dans la direction transverse. D'après la figure 4, la demi-largeur du pic est $\theta_c \approx 1^\circ$, ce qui est quasiment 10 fois plus que dans I_3 . Sachant que $s_{D8-Br} = 1,48 \text{ nm}$, on en déduit $t_\perp \approx 400 \text{ } \mu\text{eV}$ ($\approx 4,6 \text{ Kelvin}$). Notre valeur de $t_\perp = 4,6 \text{ K}$ est cohérente avec le fait que

le pic de 'cohérence' est légèrement visible à $T=4,2\text{K}$ mais ne l'est plus à $T=5,2\text{K}$ (figure 5).

Le tableau I suivant résume les résultats de ce paragraphe :

	D8-Br	Br	NCS	I ₃
$t_{\perp}$	400 μeV	120 μeV	40 $\mu\text{eV}??$	60 μeV
$t/t_{\perp}$	375	1250		2500
$(t/t_{\perp})^{1/2}(a'/s)$	13,7	25		34,5

Tableau I : couplage transverse dans les composés κ -(BEDT-TTF)₂X.

Sachant que la distance s entre plans augmente d'un anion au suivant de gauche à droite (voir tableau II de l'introduction), on s'attend logiquement à ce que $t_{\perp}$ diminue en allant de gauche à droite dans ce tableau. On remarque bien qu'il y a un gros problème avec la valeur de NCS. Quant à Br, la valeur indiquée est purement indicative et il peut y avoir un bon facteur numérique d'erreur sur sa détermination. Les deux valeurs relativement fiables sont donc les extrêmes. La dernière ligne du tableau représente une quantité souvent égale à l'anisotropie supraconductrice, car le rapport $(a'/s)(t/t_{\perp})^{1/2}$ est en très grossière approximation le rapport des masses effectives dans les directions parallèle et perpendiculaire aux plans avec a' la moyenne des deux paramètres de maille dans les plans conducteurs ($a' \approx 10,7\text{\AA}$). On obtient donc une estimation très grossière du rapport d'anisotropie entre D8-Br et I₃ : 2,5. Un résultat essentiel pour la suite de ce chapitre est que $t_{\perp} < k_B T_c$ quelque soit le composé où T_c est la température de transition supraconductrice. La supraconductivité sera donc très bidimensionnelle.

II Champ critique supérieur :

La première ligne à déterminer dans le diagramme de phase d'un supraconducteur est la ligne du champ critique supérieur lorsque le champ magnétique est appliqué perpendiculairement aux plans. La méthode la plus élémentaire est de réaliser des mesures de résistivité et de choisir un critère à $x\%$ de la résistance de l'état normal ($x=0, 10, 50, 90\dots$) ou bien la position du point d'inflexion. Cette méthode donne toujours des formes de ligne $H_{c2}(T)$ avec une courbure marquée vers le haut tout simplement parce que les auteurs oublient l'influence des fluctuations sur la largeur de la transition supraconductrice. Cette méthode reste très répandue dans le domaine des matériaux moléculaires et trouble l'interprétation des résultats sur ces matériaux. Nous remarquerons, plus loin, qu'il y a plusieurs lignes caractéristiques dans l'état supraconducteur qui ont une telle courbure vers le haut. Malheureusement, ceci n'est pas le cas de la ligne de transition $H_{c2}(T)$ et on ne peut pas conclure trop vite à une 'supraconductivité non conventionnelle'. Différentes déterminations de la ligne de transition et de la longueur de cohérence ont été menées dans les composés NCS et Br [Murata88,

Schweitzer88, Oshima88a, Kwok90, Mori91]. Néanmoins, il a fallu attendre les travaux de Ito *et al* [Ito91,92,93,94] en résistivité et Lang *et al* [Lang94] en aimantation pour qu'une analyse en terme de fluctuations soit vraiment proposée. Ce dernier utilise des lois d'échelle sous champ magnétique.

L'importance des fluctuations thermiques du paramètre d'ordre est caractérisée par le nombre de Ginzburg, G_i , qui est le rapport entre l'énergie thermique et l'énergie de condensation d'un volume cohérent⁶, $\xi^2 \xi_{\perp}$:

$$G_i = \frac{|T - T_c|}{T_c} = \frac{1}{2} \left(\frac{k_B T}{H_c^2(0) \xi^2 \xi_{\perp}} \right)^2 = 16\pi^2 \kappa^4 \gamma \frac{(k_B T)^2}{\Phi_0^3 H_{c2}(0)} \quad (2)$$

$\kappa = \lambda/\xi$ est le paramètre de Ginzburg-Landau. Dans les supraconducteurs isotropes (conventionnels), ce nombre de Ginzburg vaut 10^{-8} - 10^{-11} , alors que dans les composés de la famille κ -(BEDT-TTF)₂X, on peut atteindre 10^{-2} , une valeur très voisine de celle observée dans les supraconducteurs à haute température critique. En utilisant $T_c = 10$ K pour nos composés, cela veut dire que l'intervalle en température où ces fluctuations thermiques sont pertinentes devrait être de l'ordre de $\Delta T = G_i T_c \approx 0,1$ Kelvin, ce qui est très loin de la réalité si on observe une courbe résistance versus température dans ces matériaux. En effet, dans ces matériaux très anisotropes, l'importance des fluctuations thermiques semble s'étendre sur un intervalle de température environ 10 à 50 fois plus grand que celui donné par le nombre de Ginzburg (du côté des basses températures uniquement). Ceci pose la question de l'utilisation de ce nombre pour caractériser les fluctuations dans les supraconducteurs lamellaires. La différence apparente est liée au fait que le paramètre d'ordre supraconducteur est complexe et qu'il existe à la fois des fluctuations de l'amplitude du paramètre d'ordre et de la phase de ce paramètre d'ordre. Les fluctuations caractérisées par le nombre de Ginzburg sont liées à l'amplitude du paramètre d'ordre corrélée à la divergence des longueurs caractéristiques au voisinage de la transition de phase (transition de phase 3D). Les fluctuations de la phase du paramètre d'ordre peuvent s'étendre beaucoup plus loin à basse température car elles induisent des fluctuations de courant (liées aux vortex) qui sont plus difficiles à stabiliser à cause de la basse dimensionalité du système (structure 2D).

L'analyse de ces fluctuations supraconductrices est plus pertinente sous champ magnétique car elle utilise des lois d'échelle. En effet, en champ magnétique nul, différents modèles dont les plus célèbres sont les modèles d'Aslamasov-Larkin [Aslamasov68] permettent d'analyser la dimensionalité du système au voisinage de la transition (1D, 2D ou 3D) et de déterminer la température critique. Sachant que la transition en champ magnétique nul peut toujours être élargie (sur NCS en particulier), nous préférons utiliser des lois d'échelle qui devraient minimiser les erreurs de détermination de la température

⁶ On utilisera la notation, ξ , de la longueur de cohérence sans indice pour définir la longueur de cohérence dans les plans supraconducteurs et $\xi_{\perp}$ pour la longueur de cohérence dans la direction perpendiculaire. Nous ferons de même pour la longueur de pénétration.

critique et de la dimensionalité. Ceci est d'autant plus vrai que l'effet des impuretés élargit la transition d'une manière non triviale et que ces 'impuretés' sont souvent extrêmement difficiles à identifier et à quantifier dans nos composés. L'utilisation de lois d'échelle présente l'avantage d'une certaine auto-cohérence qui limite à priori les risques d'erreur.

Plusieurs modèles théoriques ont proposé de telles lois d'échelle. Nous allons utiliser le modèle de Ullah et Dorsey [Ullah90, Ullah91] qui est un modèle fort champ magnétique où les électrons sont confinés dans le plus bas niveau de Landau. Les interactions entre fluctuations gaussiennes du paramètre d'ordre sont négligées. Ce modèle permet d'obtenir des lois d'échelle pour les mesures de transport, d'aimantation ou de chaleur spécifique sous la forme :

$$X_n = F_n \left(\frac{\partial H_{c2}}{\partial T} \frac{T - T_c(H)}{(TH)^{(n-1)/n}} \right) \quad (3)$$

où n est la dimensionalité du système, F_n est une fonction d'échelle universelle et $X_n = (H/T)^{1/n} \rho_{FL}(T, H)$ pour les mesures de transport (ρ_{FL} est la résistivité fluctuative, écart à la résistivité de l'état normal), $X_n = M(T, H)/(TH)^n$ pour les mesures d'aimantation et $X_n = C(T, H)/T$ pour les mesures de chaleur spécifique. La figure 6 représente les courbes de résistivité dans les plans conducteurs pour les composés NCS et Br sous champ magnétique. La figure 7 représente les lois d'échelle pour des dimensionalités 2 et 3 dans ces deux composés [Friemel96, Friemel97, Pham-Phu98]. Finalement, la figure 8 représente la ligne $H_{c2}(T)$ obtenue par mesures de transport sur les deux composés.

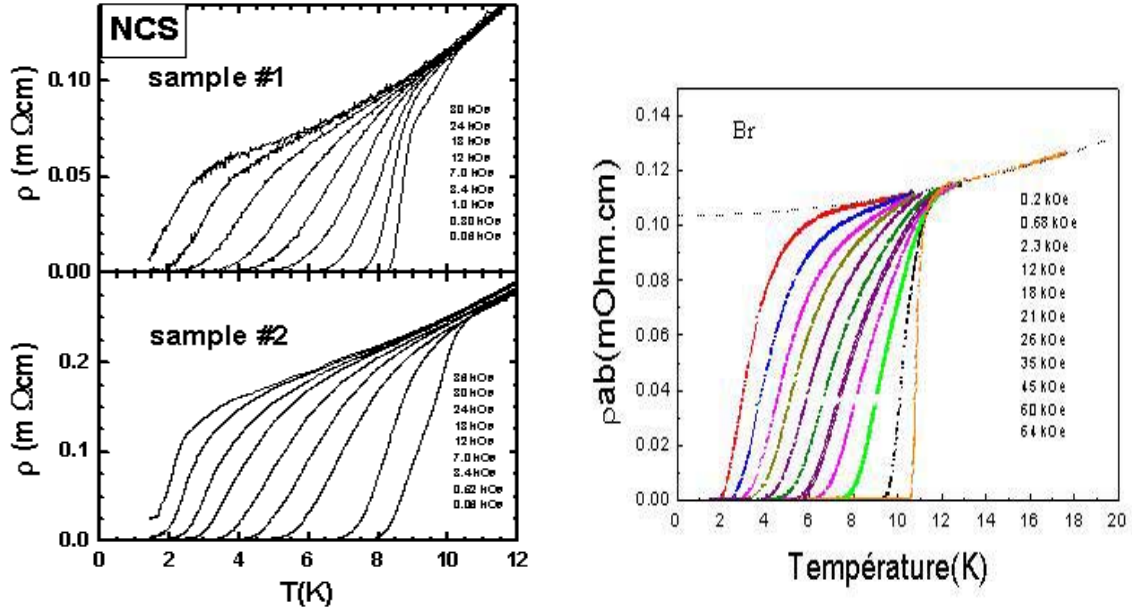


Figure 6 : Résistivité dans les plans dans les composés NCS (à gauche) et Br (à droite) pour différents champs magnétiques appliqués perpendiculairement aux plans supraconducteurs.

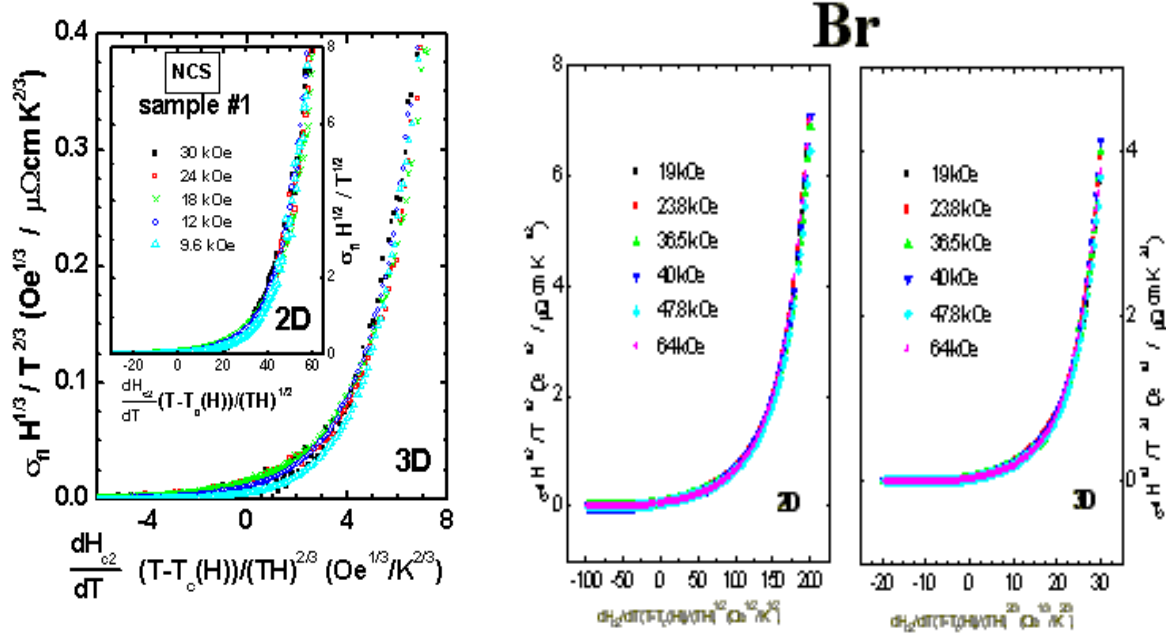


Figure 7 : Lois d'échelle obtenues pour un échantillon de NCS (à gauche) et un échantillon de Br (à droite). Les lois d'échelle 2D et 3D sont indiquées.

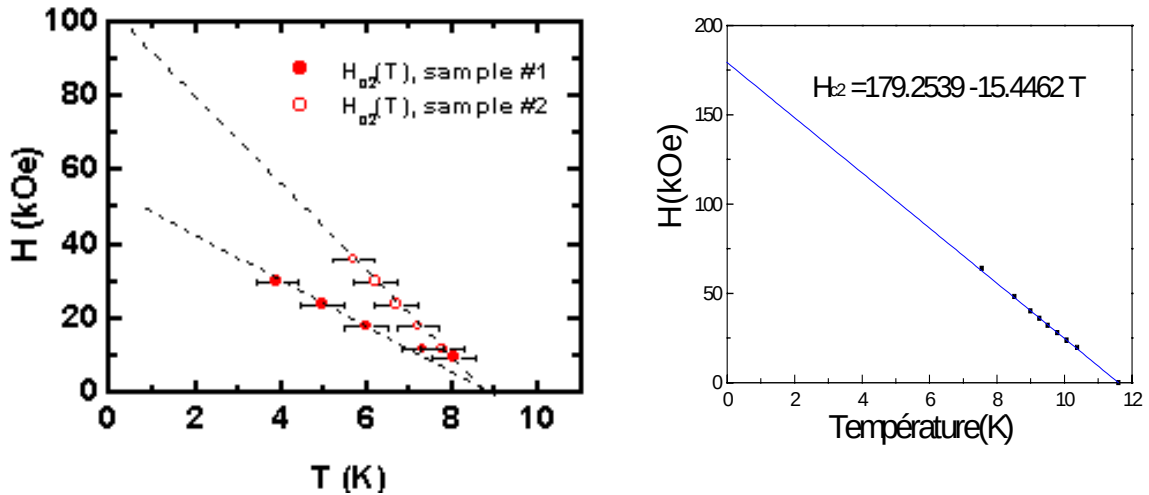


Figure 8 : Champ critique supérieur déterminé par l'analyse des fluctuations en loi d'échelle sur NCS (à gauche) et Br (à droite). Les lignes pointillées et continue rejoignant les points sont une aide pour les yeux.

Nos points extraits qui indiquent la valeur de T_c (ou de H_{c2}) s'arrêtent à relativement bas champ magnétique à cause de la magnétorésistance qui devient trop importante. Par précaution, nous arrêtons donc les ajustements aux champs où la magnétorésistance devient visible. En tenir compte, reviendrait à rajouter des 'paramètres d'ajustements' ou plus franchement des 'paramètres qui arrangent'. On remarque sur la figure 8 que pour les deux échantillons de NCS, les champs critiques ont varié d'un facteur 2. Pour Br, nous n'avons pas noté de différences pour différents échantillons. Un point important est que les lois d'échelle 2D et 3D permettent d'ajuster aussi correctement les résultats expérimentaux donnant des valeurs de champ critique (ou température critique)

identiques. On peut remarquer que cette conclusion est identique à celle obtenue par aimantation [Lang94], même si quelques références précédentes privilégiaient un comportement plutôt bidimensionnel à bas champ [Ito92]. L'allure de la courbe $H_{c2}(T)$ pour Br est par contre très différente de l'analyse des courbes d'aimantation en termes de fluctuations de Vulcanescu *et al* [Vulcanescu96] qui observent une anomalie avec courbure vers le haut mais notre détermination semble plus réaliste.

Nous savons que les mesures de résistivité [Friemel96, Pham-Phu98] ne constituent pas la méthode la mieux adaptée pour mesurer une ligne de transition supraconductrice et qu'il vaut mieux faire appel aux mesures thermodynamiques. Des mesures de conductivité thermique et de conductivité micro-onde [Belin98,99,99a] ont permis d'obtenir la ligne $H_{c2}(T)$ sur NCS. La figure 9 reproduit exactement leurs résultats, la figure 10 superpose cette ligne à nos résultats sur l'échantillon #2 qui correspond à la situation de la plupart des échantillons mesurés (figure 8). Nous avons 'supprimé' les barres d'erreurs sur les résultats de Belin et al en choisissant le meilleur ajustement à leurs points expérimentaux. Un ajustement remarquable est d'ailleurs obtenu avec la loi parabolique suivante : $H = H_{c2}(0)(1 - (T/T_c)^2)$. L'avantage de ces mesures est que les techniques ont été appliquées sur des échantillons fournis par le même groupe de chimistes.

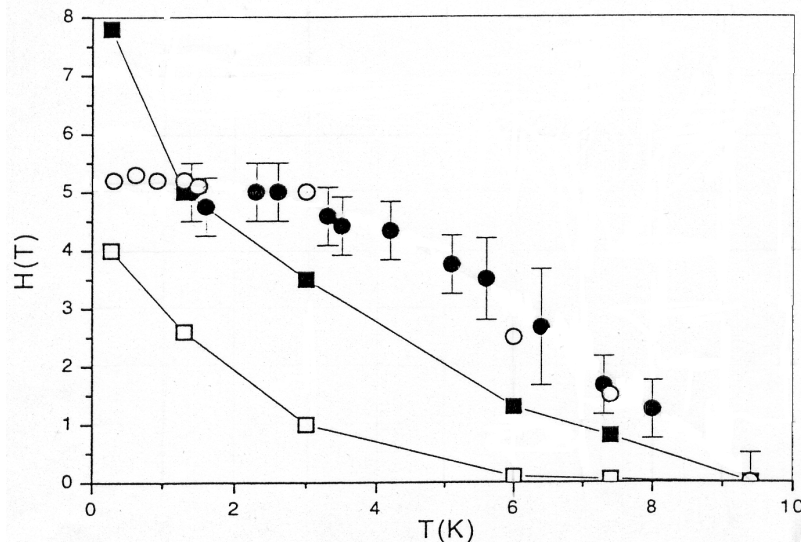


Figure 9 : Détermination de $H_{c2}(T)$ par mesures de conductivité thermique (cercles pleins), conductivité micro-onde (cercles ouverts) et « comparaison » avec des déterminations utilisant des critères de résistance : résistivité nulle, c'est à dire la ligne de fusion, (carrés ouverts) et le coude de la résistivité intra-plans (carrés pleins) (extrait de [Belin 99,99a]).

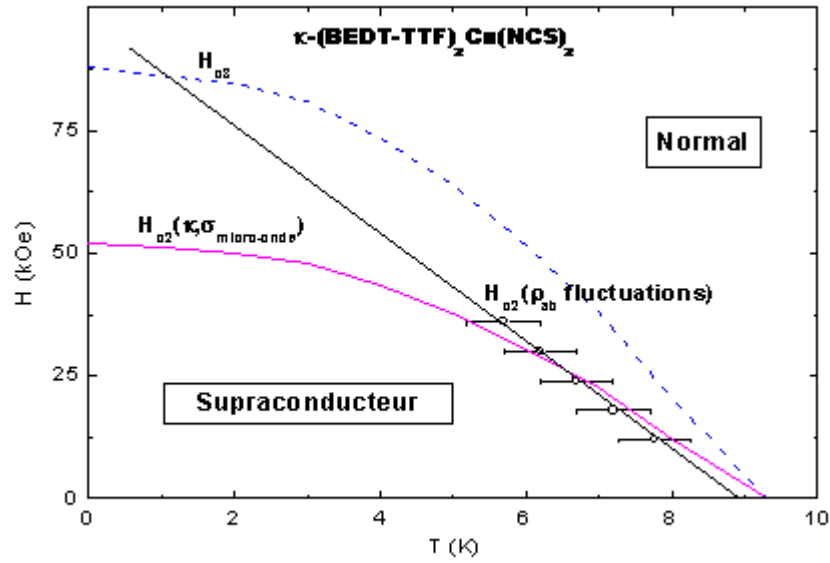


Figure 10 : Superposition de la ligne H_{c2} déterminée par conductivité thermique (et simplifiée, voir texte) au diagramme de la figure 8. La ligne pointillée est la ligne H_{c3} , calculée à partir de la relation usuelle.

On remarque que la ligne $H_{c2}(T)$ déterminée par conductivité thermique est assez proche de la détermination par mesures de fluctuations de la résistance à haute température. Par contre, l'extrapolation champ nul de notre courbe donne une valeur de H_{c2} extrêmement élevée. La différence provient de l'approximation de la courbe $H_{c2}(T)$. Les mesures de conductivité thermique et micro-ondes donnent une loi parabolique. Ainsi, à partir de notre approximation linéaire à haute température, la vraie valeur du champ $H_{c2}(0)$ est donc en réalité exactement la moitié de notre valeur extrapolée. On trouve ainsi 5 Tesla pour NCS et 9 Tesla pour Br. Enfin, ces déterminations sont en accord avec les mesures de chaleur spécifique à bas champ magnétique ($H < 10 \text{ kOe}$), réalisées par Andraka et al[Andraka89].

La situation est-elle alors aussi simple et entendue ? Pas tout à fait, car sur la figure 9, on peut observer un carré plein, détermination de H_{c2} par critère de résistivité, bien au dessus de la ligne $H_{c2}(0)$ obtenue par mesures thermiques. Ceci a également l'avantage de démontrer une fois de plus que l'utilisation d'un critère de résistance est une méthode inadaptée pour déterminer le champ critique dans ces composés. La figure 11 présente nos courbes de résistivité intra-plans à basse température en fonction du champ magnétique entre 0,5K et 2,7K. On remarque alors aisément que la résistance présente une 'courbure vers le bas' jusque au moins 10 Tesla. A 0,5K, on observe les premières oscillations Shubnikov-de Haas au delà de 8 Tesla, mieux marquées à partir de 9 Tesla. Sur cette figure, la valeur de H_{c2} déterminée par conductivité thermique est indiquée pour chaque température par une flèche. La surprise est que plus la température est basse et plus la transition résistive semble 'molle'. Ceci indique très

vraisemblablement que même au delà de H_{c2} , des régions supraconductrices survivent. Ceci est vraisemblablement de la supraconductivité de surface, bien connue dans les supraconducteurs isotropes [DeGennes89]. Pour un supraconducteur classique, la supraconductivité de surface perdure à très basse température jusque $H_{c3}=1,69 \times H_{c2}$ ce qui correspond à 88kOe dans NCS à température nulle. Sur la figure 11, nous avons également reporté les valeurs calculées pour H_{c3} aux températures ad hoc. Il est de nouveau difficile de dire que toute trace de supraconductivité a effectivement disparu pour ce champ magnétique.

Comme nous venons de le remarquer, il est déjà difficile de trouver la ligne du champ critique supérieur et une possibilité de supraconductivité de surface semble marquer les mesures de transport à fort champ magnétique. Nous allons maintenant aborder réellement la physique de l'état mixte.

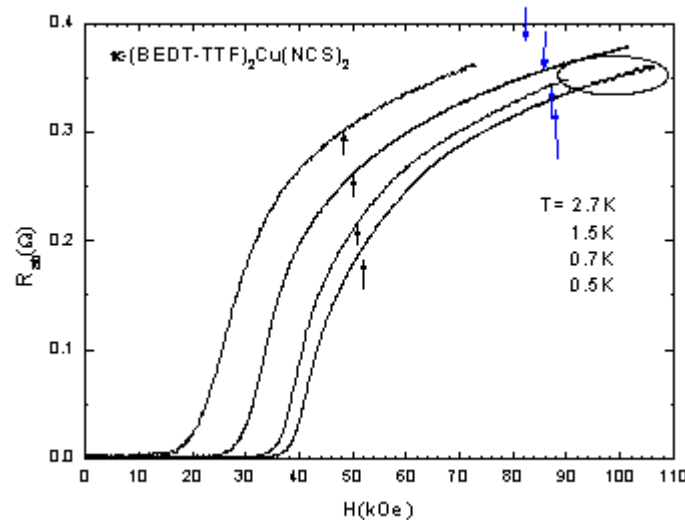


Figure 11 : Résistivité intra-plans dans NCS en fonction du champ magnétique à basse températures. Les flèches à gauche indiquent la position de H_{c2} déterminée par conductivité thermique. Celles de droite indiquent H_{c3} à la température considérée calculée à partir de H_{c2} .

III Piégeage des vortex :

Les fluctuations de l'amplitude du paramètre d'ordre conduisent à l'élargissement de la transition supraconductrice, le gel de la phase du paramètre d'ordre conduit à la **ligne de fusion**. Cette ligne diffère légèrement de la **ligne d'irréversibilité** obtenue par mesures d'aimantation. La ligne d'irréversibilité est la transition entre un état de vortex piégés (à basse température) et un état de vortex dépiégés. Au franchissement de cette ligne, il y a nécessairement dissipation mais très faible, la ligne de fusion correspond alors à une perte de cohérence brutale qui entraîne une augmentation très rapide de la résistivité. Ces

deux lignes peuvent être mesurées par aimantation : par exemple, dans Br, par mesure d'aimantation, Fruchter et al ont déterminé la ligne d'irréversibilité [Aburto96, Vulcanescu96] et montré que la ligne de fusion était du premier ordre à bas champ magnétique [Fruchter97] tout comme cela avait été observé expérimentalement dans les supraconducteurs à haute température critique [Zeldov95, Schilling96]. En utilisant une croix de Hall miniature, Shibauchi et al [Shibauchi98] ont également observé une transition du premier ordre 'de découplage' bien au delà de la ligne d'irréversibilité jusqu'à 10 kOe. Dans NCS, des mesures avec une croix de Hall ont également été effectuées mais là, il y a concordance entre la ligne d'irréversibilité et la ligne de fusion [Inada99]. Il est néanmoins évident que le nombre d'expériences est très faible devant celui réalisé dans les supraconducteurs à haute température critique. Au sens de la thermodynamique, la 'ligne de fusion' est une ligne de transition de phase du premier ordre. Dans les supraconducteurs à haute température critique, cette ligne de fusion peut présenter des anomalies [Avraham02]. Au delà du champ de second pic, il est maintenant admis que l'état est désordonné et que la ligne de fusion est en général remplacée par une ligne du second ordre. Par abus de langage, cette ligne est également appelée ligne de fusion. En effet, par mesures de transport, elle sépare un état basse température où la résistivité est non mesurable qui correspond donc à un état solide ou de vortex fortement piégés d'un état haute température où la résistivité augmente fortement. Cette ligne de fusion peut d'ailleurs être obtenue à la fois par les mesures de résistivité intra-plans, ρ_{ab} , ou inter-plans, ρ_c . En effet, tout mouvement de vortex dans les plans s'accompagne de glissement de phase d'un plan à l'autre et donc à une résistivité finie dans la direction la moins conductrice [Koshelev96]. Dans la phase liquide de vortex, il peut rester un piégeage résiduel conduisant à un comportement thermiquement activé de la résistance. Ceci a été clairement mis en évidence dans les supraconducteurs à haute température critique et différents types de variation en fonction du champ magnétique ont été obtenues.

Dans NCS [Lang92, Nishizaki96] et I₃ [Wanka96], des mesures d'aimantation ont permis de déterminer la ligne d'irréversibilité. Une originalité des matériaux à base de BEDT-TTF est que au niveau de la ligne d'irréversibilité (ou de fusion), un très fort pic dans le taux de relaxation est observé par RMN dans le composé Br [Mayaffre96] et dans le composé NCS [Takahashi88].

1) Ligne de fusion :

La ligne de fusion est prise comme la ligne où la résistivité tombe en deçà de notre sensibilité expérimentale : $10^{-4} \Omega$ (nous utilisons donc un critère pour sa détermination). Sachant que la résistance chute très rapidement au voisinage de la température de fusion, l'erreur est a priori assez faible mais nous surestimerons donc la position de cette ligne de fusion. En quelque sorte, notre ligne de fusion, correspond à une valeur donnée de la dissipation. Les résultats

seront présentés pour les trois composés : NCS (figure 12), Br (figure 13) et I₃ (figure 14) mais la discussion portera essentiellement sur NCS et Br. Nous remarquons que même si les champs critiques des deux échantillons de NCS présentés sont très différents, la ligne de fusion est identique pour les deux échantillons. Pour NCS, nous remarquons une très grande différence entre les lignes de fusion et d'irréversibilité. On peut noter un écart de 1 Kelvin en champ intermédiaire. Cette très grande différence est difficile à expliquer surtout que cette différence est inexistante dans Br et I₃ et que seul NCS semble présenter une courbure marquée pour sa ligne d'irréversibilité. La possibilité la plus simple est que nous utilisons un critère et que notre résolution n'est pas suffisante. Ceci est certes possible mais se tromper de 1 Kelvin en bas champ magnétique est quasiment impossible. De plus, à très bas champ magnétique ou très fort champ magnétique, nos valeurs rejoignent les valeurs obtenues par mesures magnétiques.

La 'tradition' dans les supraconducteurs à haute température critique est ici d'analyser la ligne de fusion en utilisant une loi de puissance à basse température au voisinage de la température critique à champ nul, T_{c0} : $H_m \propto (1 - T/T_{c0})^\alpha$ où α est un nombre proche de 2. Cette loi n'étant valable que pour des champs magnétiques très inférieurs à $H_{c2}(0)$, nous l'éviterons. Il existe un très grand nombre de modèles pour ajuster la ligne de fusion (ou d'irréversibilité) et le lecteur est invité à se référer à l'article de Fuchs *et al* [Fuchs01] pour quelques exemples.

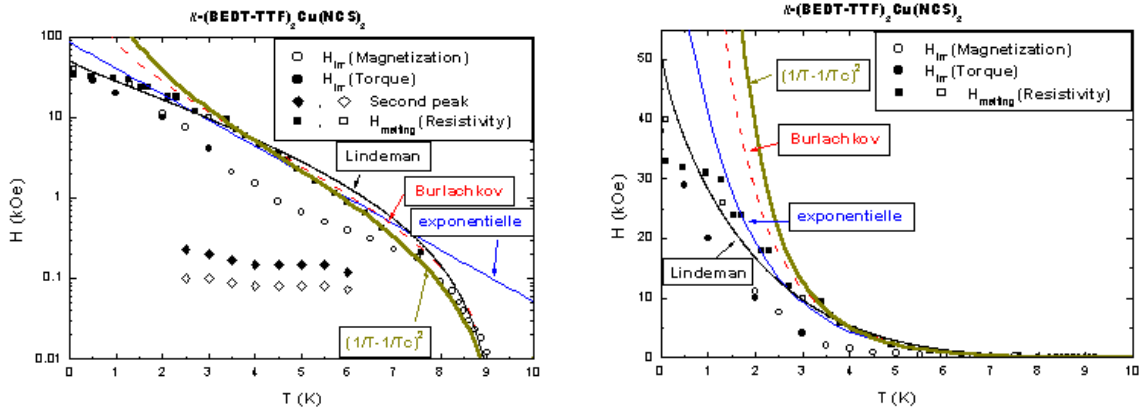


Figure 12 : Ligne de fusion et d'irréversibilité en échelle lin-log (à gauche) et lin-lin (à droite) pour NCS. Sont représentés : la ligne de fusion obtenue par résistivité (carrés pleins = nos mesures, carrés ouverts = valeurs tirées de Belin99 reproduite figure 9), la ligne d'irréversibilité (cercles ouverts= mesures d'aimantation par Nishizaki et al [Nishizaki96] , cercles pleins = mesures de couple par Sasaki et al[Sasaki98]) et la ligne du second pic (losanges ouverts ou pleins obtenus par mesures d'aimantation[Nishizaki96]. Les lignes correspondent à l'ajustement de la ligne de fusion par différents modèles (voir texte).

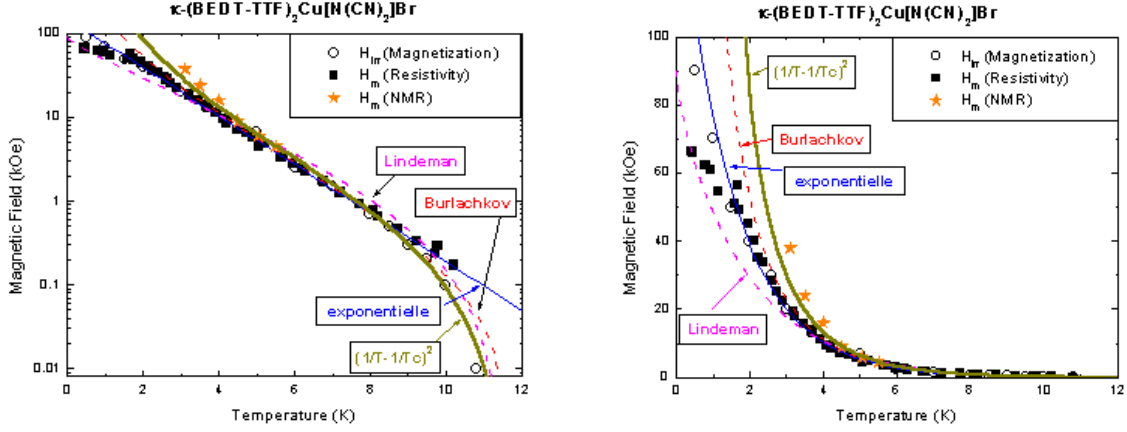


Figure 13 : Lignes de fusion et d'irréversibilité en échelle lin-log (à gauche) et lin-lin (à droite) pour Br. Sont représentés : la ligne de fusion obtenue par résistivité (carrés pleins), la ligne d'irréversibilité (cercles ouverts = mesures d'aimantation tirées de [Vulcanescu96]). Les points obtenus pour la ligne de fusion par Mayaffre *et al* [Mayaffre96] sont représentés par des étoiles. Les lignes correspondent à l'ajustement de la ligne de fusion par différents modèles (voir texte).

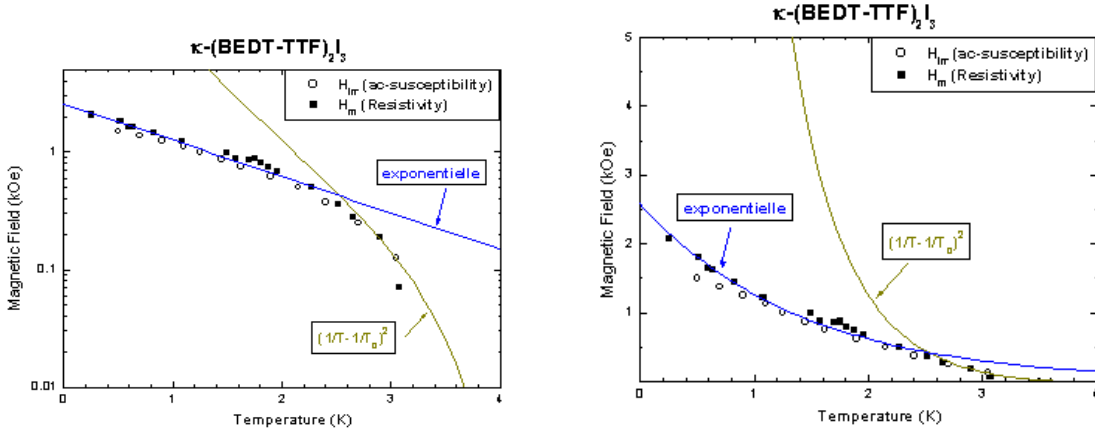


Figure 14 : Ligne d'irréversibilité et de fusion dans I₃ en échelle lin-log (à gauche) et lin-lin (à droite). Les carrés pleins correspondent à la ligne de fusion déterminée à partir des mesures de résistivité et les ronds ouverts à la ligne d'irréversibilité déterminée par Wanka *et al* [Wanka96] par susceptibilité alternative. Les lignes continues sont des ajustements par des lois obtenus par différents modèles (voir texte).

Une première approche est celle que nous avons utilisée dans NCS [Friemel96a,97] et Br [Pham-Phu98] et consiste à utiliser le modèle de Houghton *et al* [Houghton89] basé sur le critère de Lindemann [Lindemann10]. L'idée est que le réseau de vortex (comme tout réseau) fond lorsque le déplacement, $d(T)$, des vortex par rapport à l'équilibre dépasse une certaine fraction de la distance inter-vortex, a_0 : $d^2(T_{fusion}) = c_1^2 a_0^2$ où c_1 est un facteur numérique, le critère de Lindemann, dont la valeur est attendue entre 0,1 et 0,2. Brandt [Brandt89] et Houghton *et al.* [Houghton89] ont calculé le déplacement

des vortex, $d(T)$, dans un modèle élastique non local de vortex tridimensionnels, le deuxième article prenant en compte l'anisotropie des matériaux. Pour ajuster nos données, nous utilisons le modèle de Houghton et al qui redonne la variation en loi de puissance à très bas champ magnétique, $H_m \propto (1 - T/T_{c0})^2$ mais qui est valable dans un domaine beaucoup plus large de température et de champ magnétique. En notant, $h = H_{fusion}/H_{c2}(T)$ et $t = T/T_{c0}$, la courbe $h(t)$ vérifie la relation implicite suivante qui ne dépend que du seul⁷ paramètre c_1 :

$$\left[t/(1-t)^{1/2} \left[h^{1/2}/(1-h) \right] 4(\sqrt{2}-1)/(1-h)^{1/2} + 1 \right] = 2\pi G_i^{-1/2} c_1 \quad (3)$$

L'ajustement par ce modèle en supposant une variation linéaire du champ critique supérieur se trouve dans [Friemel96a,97] pour NCS et [Pham-Phu98] pour Br. Dans les deux cas, nous avons remarqué un accord remarquable entre les données expérimentales et ce modèle. Si on tient compte de la variation parabolique du champ magnétique, alors, on obtient pour NCS, l'ajustement sur la figure 12 (figure 13 pour Br) qui on le voit donne déjà un accord nettement moins bon. En particulier, la température de fusion est plus élevée que la prédiction dans un large régime de température. Les paramètres suivants permettent néanmoins d'obtenir des ajustements acceptables : pour NCS, avec $\lambda=0,735 \mu\text{m}$, on a $G_i=(12\pm4) \cdot 10^{-3}$ et $c_1=0,15$. Pour Br, avec $\lambda=0,850 \mu\text{m}$, on a $G_i=(50\pm5) \cdot 10^{-3}$ et $c_1=0,15$.

Une approche basée sur des vortex bidimensionnels dans des plans supraconducteurs couplés par effet Josephson a été entreprise par Glazmann et al [Glazmann91]. Ce modèle prévoit une évolution de la ligne de fusion sous la forme $H_{fusion}(T) \propto \exp(C^{te}/T)$, ce qui donne une courbure vers le haut de la ligne de fusion dans une représentation lin-log. Les figures 12 à 14 montrent que ce modèle peut être écarté sur nos trois composés. Cependant, Nishizaki et al [Nishizaki96] utilisent ce modèle pour ajuster la ligne d'irréversibilité de NCS au delà de 150Oe, mais, dans leur article, l'ajustement n'a lieu que sur quelques points expérimentaux. Ils attribuent le changement de comportement vers 150Oe comme un cross-over dimensionnel de piégeage. Nous verrons plus loin que cela est très discutable.

En considérant les barrières de surface qui s'opposent à l'entrée des vortex crêpes, Burlachkov et al [Burlachkov94] montrent que pour un système très bidimensionnel et à haute température que la ligne d'irréversibilité peut être ajustée par la loi suivante :

$$H_{irr} = H_{c2}(T) \frac{T_0}{2T} \exp(-2T/T_0) \quad (4)$$

La figure 12 montre que pour NCS, l'ajustement à haute température est excellent pour $T > 4\text{K}$, en choisissant $T_0=5\text{Kelvin}$ (proche de $T_c/2$). La figure 13 montre également un excellent accord en utilisant d'ailleurs toujours $T_0=5\text{Kelvin}$. Pour le supraconducteur à haute température critique Hg1223, on

⁷ Éventuellement deux si on considère que le nombre de Ginzburg n'est pas connu avec précision.

trouve $T_0=50\text{K}$ [Kim95] voisin aussi de $T_c/2$. Sachant que $T_0 = E_l c / \ln(t/t_0)$, on trouve une valeur de 5 Kelvin, en choisissant $\lambda=0,75\text{ }\mu\text{m}$ et $\ln(t/t_0)\approx 10$ ce qui est voisin de la valeur dans les supraconducteurs à haute température critique.

Tout simplement, la ligne de fusion peut être analysée par différentes lois dont nous verrons la justification dans la partie suivante. Pour les trois composés (figures 12 à 14), à fort champ magnétique, la ligne de fusion peut être ajustée par une loi du type exponentielle et ce dans une large gamme de champ magnétique et de température. Un autre type de loi qui ajuste parfaitement les lignes de fusion des trois composés, à bas champ magnétique, est une loi du type $H_m = H_0(1/T - 1/T_c)^2$ comme on peut le remarquer sur les figures 12 pour NCS et 13 pour Br. On peut aussi effectuer un tel ajustement pour I_3 (figure 14), mais sans conviction. Ce type d'analyse a également été mené dans certains supraconducteurs à haute température critique [Kim95].

Enfin, il existe un autre modèle qui correspond au cas d'un supraconducteur 2D : la ligne de fusion est indépendante du champ magnétique et la fusion a lieu pour une température T_m^{2D} donnée par : $k_B T_m^{2D} = c E_l / 8\sqrt{3}\pi$ où E_l est l'énergie de ligne de vortex. Cette valeur dépend essentiellement de la longueur de pénétration connue avec une très mauvaise précision. En utilisant les valeurs du tableau II de l'introduction, on trouve T_m^{2D} de l'ordre de 1,4 à 2,5 Kelvin pour NCS et Br. On s'attend donc à une divergence de la ligne de fusion au voisinage de cette température. Nos résultats expérimentaux des figures 12 et 13 (et 14) ne semblent pas cohérents avec cette image.

Sur les figures 12 et 13, les lignes de fusion déterminées expérimentalement ne rejoignent jamais $H_{c2}(0)$ à température nulle⁸. Ceci est également clairement visible sur les courbes résistance versus champ magnétique à basse température pour NCS sur la figure 11. Des observations identiques apparaissent dans Br et I_3 . A partir d'un certain champ magnétique, on peut donc remarquer que la température de fusion est nulle et que même à température nulle, il y a déplacement possible des vortex. Récemment, Sasaki *et al.* [Sasaki02] disent avoir mis en évidence un état liquide quantique de vortex induit par ces fluctuations quantiques à très basse température, en observant des non-linéarités dans la résistance intra-plans. Leur état de liquide quantique se poursuit jusque environ 7 Tesla, au delà de 5,2 Tesla, la valeur que nous avons prise pour $H_{c2}(T=0)$. Ceci est plausible dans la mesure où la saturation de la ligne de fusion est la signature d'une fusion quantique [Pasquier99]. Cette possibilité a d'ailleurs été évoquée par Sasaki *et al* dès 1998 [Sasaki98] lors de leurs mesures de la ligne d'irréversibilité par mesure de couple. Plusieurs modèles de fusion basse température par fluctuations quantiques ont été proposés. Par exemple, Blatter *et al* [Blatter94a] prévoient une transition du premier ordre à $T=0$ pour un système 2D de vortex au champ magnétique :

⁸ Pour le composé I_3 , nous verrons plus loin la détermination de H_{c2} de l'ordre de 4kOe.

$$B_m = B_{c2} \left[1 - 1.2 \exp\left(-\pi^{*3} c_l^2 R_Q / 4R_0\right) \right] \quad (5)$$

où $R_Q \approx 6.5 \text{ k}\Omega$ est le quantum de résistance, R_0 est la résistance par carré. Dans Br et NCS, la résistivité intra-plans est de l'ordre de $100 \mu\Omega \cdot \text{cm}$, donc $R_0 \approx 700 \Omega \approx R_Q / 10$. Pour NCS, en utilisant $c_l = 0,15$ et $B_{c2} = 52 \text{ kOe}$, on obtient $B_m \approx 40 \text{ kOe}$. Pour Br, avec les facteurs correspondants, on obtient 70 kOe . Cette valeur est très sensible au choix de c_l . Pour $c_l = 0,1$, on trouve $B_m \approx 22 \text{ kOe}$ dans NCS et 38 kOe dans Br. Néanmoins, l'accord avec nos résultats expérimentaux est correct. Comme le montre Sasaki *et al* [Sasaki98], différents modèles de fusion quantique peuvent être appliqués et donnent un accord relativement correct entre la valeur de la ligne de fusion trouvée et les modèles théoriques.

Il faut enfin noter que les observations de Sasaki ne sont pas incompatibles avec la possibilité de supraconductivité de surface évoquée précédemment, même s'ils n'évoquent pas ce point en utilisant les mesures de H_{c2} obtenues par analyse de fluctuations des courbes d'aimantation de Lang et al [Lang94] qui donne $H_{c2}(0) \approx 60 \text{ kOe}$.

Pour essayer de mieux comprendre l'état mixte et de faire le tri entre les différents modèles proposés, il nous faut donc comprendre le piégeage des vortex dans nos composés.

2) Piégeage résiduel dans l'état liquide :

Le dépiégeage des vortex peut s'effectuer selon deux processus : le premier est de type classique et un vortex passe d'un minimum de potentiel au suivant par activation thermique. Le deuxième se produit à basse température lorsque la température n'est pas suffisante pour passer par dessus la barrière mais que la distance entre les minima du potentiel de piégeage sont faibles : l'effet tunnel mis en évidence dans Br par aimantation [Prost94, Vulcanescu96]. Ces deux processus conduisent à la dissipation l'un à haute température et l'autre aux plus basses températures. Même si les vortex peuvent se déplacer, le potentiel de piégeage ne s'annule pas forcément brutalement à la température de fusion, il peut rester une certaine viscosité finie qui va diminuer en augmentant la température pour un processus activé ou le champ magnétique pour un processus quantique⁹. Cette viscosité finie se traduit à haute température par un comportement activé thermiquement de la résistance et à basse température par une résistivité indépendante de la température dans le cas d'un processus quantique. Il existe évidemment un régime intermédiaire où les deux phénomènes peuvent coexister et qui peut éventuellement être observé. Dans la suite, nous allons nous consacrer exclusivement au phénomène le plus répandu qu'est le comportement thermiquement activé.

⁹ En effet, le champ magnétique diminue la distance entre les vortex et donc le pas du réseau du potentiel de piégeage.

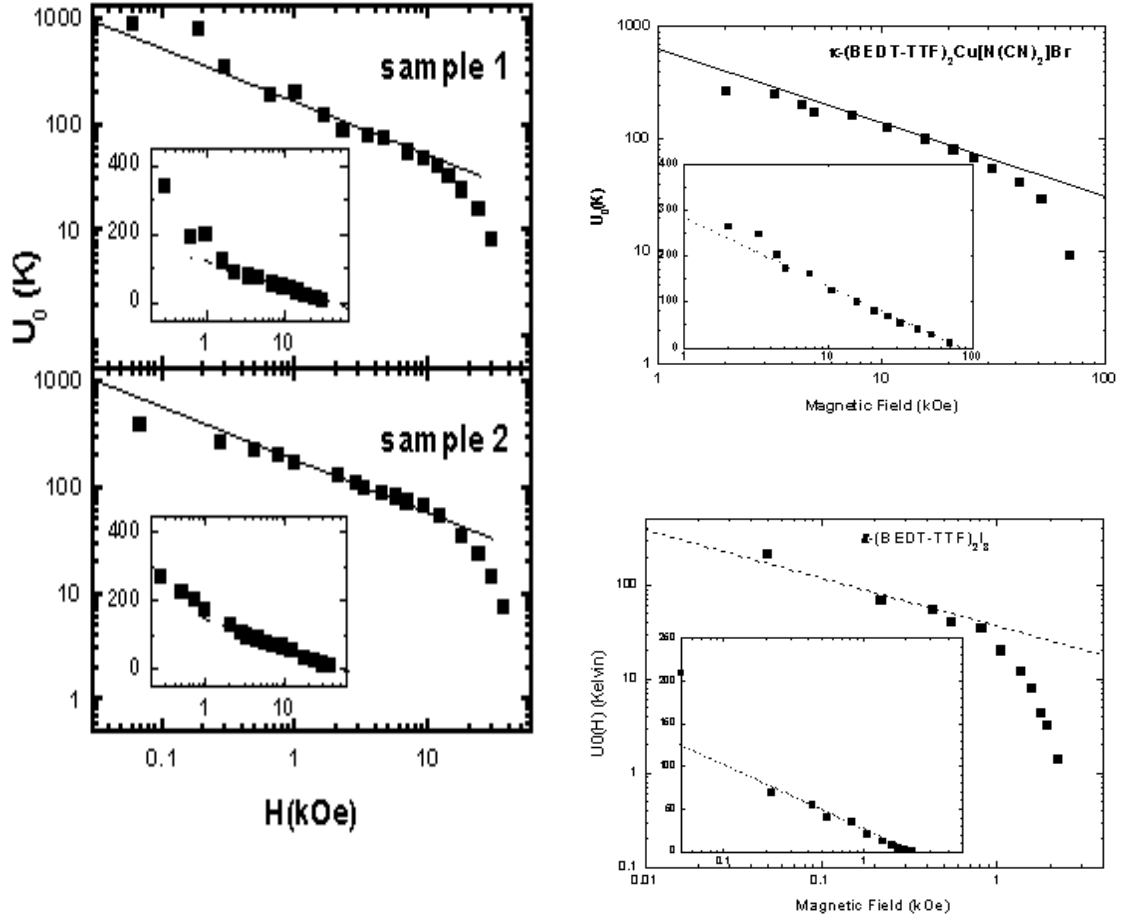


Figure 14 : Évolution de l'énergie d'activation dans la phase liquide de vortex dans les composés NCS (à gauche), Br (en haut à droite) et I_3 (en bas à droite). Pour ces trois composés, les carrés représentent les points déterminés, les lignes, les ajustements par une loi de puissance en $H^{-1/2}$ à bas champ magnétique. Dans les inserts, l'énergie d'activation est représentée en échelle lin-log, les lignes pointillées représentent les ajustements par une loi linéaire.

Dans l'état mixte si $U(H,T)$ représente l'énergie de piégeage d'un vortex ou d'un ensemble de vortex, le modèle du TAFF ('Thermally Activated Flux Flow') [Kes89, Nikolo93] prévoit que la résistivité suit un comportement thermiquement activé : $\rho = \rho_0 \exp(-U(H,T)/k_B T)$. Quel que soit le modèle, l'énergie $U(H,T)$ est proportionnelle à l'énergie de ligne E_l donc à $1/\lambda^2$. En supposant pour simplifier que $\lambda(T) \propto (1 - T/T_c)^{-1/2}$, on peut écrire $U(H,T) = U_0(H)(1 - T/T_c)$ (cf [Friemel96a, Pham-Phu98]). La linéarité de $\ln(\rho)$ avec $1/T$ nous permet de justifier cette approximation et on déduit $U_0(H)$ comme la pente de la courbe $\ln(\rho)$ versus $1/T$. La figure 14 représente les énergies d'activation obtenues dans la phase liquide pour NCS [Friemel96a], Br [Pham-Phu98] et I_3 représentées en échelles lin-log. Le tableau II donne, pour chacun des composés, les lois d'ajustements de l'énergie d'activation à bas et fort champs magnétiques :

Composé	Préfacteur de la loi en $H^{-1/2}$ (en $K\sqrt{Oe}$)	Loi logarithmique fort champ magnétique	H_{cr} (en kOe)
NCS	$(5,7 \pm 0,2) 10^3$	$U_0(H) = -45,5 \ln(H) + 481$	2-8
Br	$(5,5 \pm 0,2) 10^3$	$U_0(H) = -25,8 \ln(H) + 292$	5-20
I ₃	$(2,7 \pm 0,1) 10^3$	$U_0(H) = -74,8 \ln(H) + 578$	0,2-0,8

Tableau II : Lois de variation de l'énergie d'activation pour les trois composés.

On peut remarquer que nos valeurs dans Br sont inférieures à celles obtenues par aimantation $(9,7 \cdot 10^3 K\sqrt{Oe})$ [Aburto96]. Les résultats et ce type d'analyse sur NCS peuvent être trouvés dans [Friemel96a, Friemel97], ceux sur Br dans [Pham-Phu98].

Dans les trois composés, on observe à bas champ magnétique, une variation de l'énergie d'activation $U_0(H)$ en loi de puissance : $U_0(H) \propto H^{-1/2}$, même si cette dépendance est plus discutable¹⁰ pour I₃. Puis à partir d'un certain champ magnétique caractéristique, H_{cr} , l'énergie d'activation s'écarte franchement et s'effondre d'autant plus que le champ magnétique augmente. On remarque alors que cette énergie d'activation devient plus faible que l'énergie thermique lorsque le champ magnétique atteint une valeur proche du champ critique supérieur : on obtient ainsi une disparition de l'énergie d'activation vers 50kOe pour NCS, 90kOe pour Br et 3kOe pour I₃.

Une dépendance en loi de puissance de l'énergie de piégeage implique une structure tridimensionnelle des vortex. Parmi tous les modèles existants (cf par exemple [Blatter94]), trois modèles donnent une loi en $H^{-1/2}$. Le premier suppose la formation d'un double coude dans une ligne de flux : la valeur de l'énergie caractéristique est donc l'énergie de ligne entre les plans, E_l/γ , multipliée par la longueur de vortex générée, $2a_0$ [Geshkenbein89] :

$$U(H, T) \approx \frac{\Phi_0^2 a_0}{8\pi^2 \gamma \lambda^2(T)} = \frac{\Phi_0^{5/2}}{8\pi^2 \gamma \lambda^2(0)} \frac{1}{\sqrt{H}} \left(1 - \frac{T}{T_c}\right) \quad (6)$$

Si on considère plutôt une structure de vortex emmêlés qui se démêlent, la formule est quasi identique [Nelson93, Barford95] :

$$U(H, T) \approx \frac{\Phi_0^2 a_0}{8\pi^2 \gamma \lambda^2(T)} (\sqrt{2} - 1) \ln \kappa = \frac{\Phi_0^{5/2}}{8\pi^2 \gamma \lambda^2(0)} (\sqrt{2} - 1) \ln \kappa \frac{1}{\sqrt{H}} \left(1 - \frac{T}{T_c}\right) \quad (7)$$

Ceci suppose au départ que les vortex sont emmêlés. Nelson et Seung [Nelson89] ont montré qu'il y avait emmêlement avec une longueur caractéristique $l_{entangl} \approx (E_l \Phi_0)/(H k_B T)$. L'emmêlement est possible si $l_{entangl} < t$ où t est l'épaisseur de l'échantillon. Pour NCS, ceci conduit à la relation $k_B T > 41500/H[\text{Oe}]$ difficile à obtenir car les échantillons sont très fins (20 μm). Pour Br et I₃, les échantillons sont dix fois plus épais et la condition peut être

¹⁰ La raison est purement expérimentale : nos bobines ont un fort champ rémanent et il est difficile de maîtriser avec précision les bas champs magnétiques. Dans I₃, ceci est très gênant

vérifiée. Néanmoins, il est vraisemblable que l'emmêlement puisse se produire avec un critère moins drastique que la l'épaisseur de l'échantillon.

Enfin, si on considère l'énergie d'activation pour franchir une barrière de surface [Burchalkov94],

$$U(H, T) \approx 0.2 E_I a_0 \ln^{3/2}(H_{c2}/H) = 0.2 \frac{\Phi_0^{5/2}}{16\pi^2 \lambda^2(0)} \frac{1}{\sqrt{H}} \left(1 - \frac{T}{T_c}\right) \ln^{3/2}(H_{c2}/H) \quad (8)$$

La différence entre les deux premières formules est donc liée à un simple facteur numérique. Ceci se traduit par une erreur sur la détermination de l'anisotropie. Il nous faudra donc une autre mesure de l'anisotropie γ pour conclure. Le troisième modèle présente une dépendance logarithmique assez forte. Nous pouvons l'éliminer car il ne permet en aucune manière d'ajuster nos données expérimentales. Dans les formules (6) et (7), le préfacteur $U_0(H)$ ne dépend que de γ et de la longueur de pénétration à champ nul, $\lambda(0)$. A partir des valeurs de $\lambda(0)$ de la littérature, on peut alors en déduire γ . La longueur de pénétration étant très mal connue, il est difficile d'en tirer des valeurs concluantes.

Au delà du champ H_{cr} , l'énergie d'activation s'effondre. Les valeurs de H_{cr} sont indiquées dans le tableau I pour les trois composés étudiés. Les deux valeurs extrêmes indiquées correspondent respectivement au champ magnétique jusqu'où l'ajustement en loi logarithmique est correct et au champ magnétique où l'ajustement par la loi de puissance devient inexact. Tout d'abord, il est évident que le modèle des doubles coudes (formule (6)) par exemple ne peut s'extrapoler jusqu'à $H_{c2}(0)$ car un vortex a une dimension transverse finie, ξ et que dans la formule (6), la longueur qui apparaît est $2a_0$ à bas champ magnétique et plutôt $2a_0 - \alpha\xi$ à fort champ magnétique avec α tel que $2a_0 - \alpha\xi$ s'annule à H_{c2} .

Cependant, à fort champ magnétique, on observe assez clairement des ajustements de l'énergie d'activation par une loi logarithmique signature d'un système bidimensionnel. Le tableau I précise les lois obtenues pour les trois composés. Vinokur et al [Vinokur90] ont calculé l'énergie caractéristique, U_p , d'une paire de dislocations coins dans un réseau de vortex 2D :

$$U_p = \frac{\Phi_0^2 s}{32\pi^3 \lambda^2(T)} \ln(R_d/a_0) + 2E_c \quad (9)$$

où E_c est l'énergie du cœur de la dislocation et R_d est la distance entre les deux dislocations. En utilisant $R_d = a_0^2/\xi$, la taille typique d'un volume corrélé 2D [Feigel'man90], on obtient la loi suivante :

$$U_p \approx \text{Cons tan te} - \frac{\Phi_0^2 s}{64\pi^3 \lambda^2(0)} \ln(H)(1 - T/T_c) \quad (10)$$

Si on considère que l'énergie d'activation correspond au déplacement de paires vortex-anti-vortex, alors on s'attend à ce que [Jensen92] :

$$U_{v\bar{v}} \approx \text{Cons tan te} - \frac{\Phi_0^2 s}{4\pi \lambda^2(0)} \ln(H)(1 - T/T_c) \quad (11)$$

La différence avec la formule (10) est donc un facteur numérique $16\pi^2 \approx 160$ supérieur. Enfin, si on poursuit l'idée d'un réseau de vortex emmêlés, l'énergie caractéristique pour couper et reconnecter les vortex si deux vortex sont suffisamment proches séparés de ξ au lieu de a_0 , Qiu *et al* [Qiu95] ont estimé que l'énergie caractéristique pour un tel processus est :

$$U_{cut} \approx \text{Constante} - \frac{\Phi_0^2 s}{32\pi^2 \lambda^2(0)} \ln(H)(1 - T/T_c) \quad (12)$$

en s'inspirant des travaux de Nelson *et al* [Nelson88,89] et Obukhov et Rubinstein [Obukhov90]. La différence avec la formule (10) n'est plus qu'un facteur $2\pi \approx 6,3$ supérieur. Ici encore, la grande dispersion des valeurs de la longueur de pénétration rend difficile un ajustement précis aux données expérimentales. Néanmoins, l'anisotropie n'apparaissant plus, il ne reste plus qu'une source d'erreurs. En considérant NCS, on trouve que le préfacteur du facteur logarithmique dans la formule (10) vaut entre 0.59 K (pour $\lambda=2\mu\text{m}$) et 9.5 K (pour $\lambda=0,52\mu\text{m}$). En considérant (12), on obtient l'intervalle [3.7K, 60K] et enfin avec (11), [94K, 1500K]. On remarque que seule la formule (12) permet d'obtenir une valeur compatible avec nos résultats expérimentaux. Si on considère Br, avec les formules (10), (11) et (12), on obtient les intervalles successifs [1K, 5.5K], [160K, 880K] et [6.3K, 34,5K]. Enfin, pour I₃, en utilisant l'unique valeur, $\lambda(0)=0,3\mu\text{m}$ [Wanka96], on obtient, avec les formules (10), (11) et (12), les valeurs 27K, 170K et 4320K. Bref pour les trois composés, en utilisant le tableau II, il semble assez clair que seule la formule (12) permette d'obtenir un accord avec nos résultats expérimentaux. Nous pouvons donc affirmer que à fort champ magnétique, le déplacement des vortex est lié à l'emmêlement des vortex. Sachant qu'à faible champ magnétique, cette possibilité ne pouvait être exclue et même plausible, nous pensons que sur l'ensemble de la gamme de champ magnétique et de température, l'énergie d'activation correspond au démêlement des vortex, point de vue différent de celui que nous avons exposé précédemment. A bas champ magnétique, la longueur caractéristique est la distance a_0 , alors qu'à fort champ magnétique, c'est ξ qui devient pertinent. Ceci n'est pas absurde si on considère que pour $H=10\text{kOe}$ (dans NCS), la distance entre vortex n'est plus que 6ξ .

Pour vérifier la cohérence de nos résultats, Blatter *et al.* [Blatter94] ont montré que l'énergie caractéristique de l'écoulement plastique en l'occurrence $U(H,T)=U_0(H)(1-T/T_c)$ et la température de fusion T_m sont liés par la relation :

$$U(H_m, T_m) \approx KT_m \quad (13)$$

où K est une constante et H_m est le champ magnétique de fusion. Ainsi, si l'énergie d'activation suit une relation en $H^{1/2}$, la ligne de fusion doit être ajustée par une loi en $(1/T-1/T_c)^2$ et si l'énergie d'activation suit une loi logarithmique, la relation (13) impose que la ligne de fusion suive, en première approximation, une variation exponentielle avec la température. Les figures 12 à 14 montrent qu'effectivement ceci est le cas ce qui indique qu'on a bien affaire à des

déformations plastiques dans l'état liquide au voisinage de la ligne de fusion. Reste à trouver le facteur K pour les différents composés et dans les différents régimes de température. Le tableau III indique les différents ajustements de la ligne de fusion et les facteurs K qui en découlent.

Composé	H_m à bas champ magnétique	K	H_m à fort champ magnétique	K
NCS	$H_m = 250000 (1/T_m - 1/9.4)^2$	11,4	$H_m = \exp((-T_m + 15,3)/1,35)$	33,7
Br	$H_m = 500000 (1/T_m - 1/11.6)^2$	7,8	$H_m = \exp((-T_m + 17,9)/1,5)$	17,2
I ₃	$H_m = 20000 (1/T_m - 1/4)^2$	19	$H_m = \exp((-T_m + 11)/1,4)$	53,4

Tableau III : Ajustement de la ligne de fusion par différentes lois (voir texte) et valeurs de K obtenues

Certes, on a bien une proportionnalité entre $U(H_m, T_m)$ et T_m , mais il est très difficile d'en déduire une certaine universalité et on ne trouve pas le même K à fort champ et bas champ magnétique. Cependant, certains travaux théoriques ont été menés sur la valeur de K. La valeur $K=18$ a été prévue dans le cas où les vortex sont emmêlés et le démêlement s'effectue par l'intermédiaire d'excitations élémentaires' qu'est le démêlement d'un triplet de vortex [Schönenberger95]. Cette valeur est par contre éloignée de $K=8$ obtenue à partir des résultats de Carraro et Fisher [Carraro95] si on considère que le démêlement s'effectue simplement en considérant une paire. D'ailleurs Schönenberger *et al* ont montré que l'existence de paires était défavorable dans la limite dense (à fort champ magnétique donc) et que la configuration triplet était la plus stable. Cette observation ressemble à celle récemment obtenue dans des composés YBa₂Cu₃O₇ 'propres' [Gordeev99] avec $K \approx 12$ et une loi de puissance de l'énergie d'activation en $H^{-1/2}$. Ainsi nos valeurs de K ne sont pas trop éloignées d'un modèle de démêlement des vortex dans l'état liquide c'est à dire de la formule (7). Ceci reste cohérent avec notre suggestion que le démêlement des vortex est le processus physique pertinent dans l'état liquide.

Enfin, le champ de cross-over entre l'état tridimensionnel caractérisé par la loi de puissance et l'état quasi bidimensionnel caractérisé par la loi logarithmique, H_{cr} , est relié à l'anisotropie du matériau par l'intermédiaire de la relation suivante [Glazmann91] :

$$H_{cr} = \frac{2\pi\Phi_0}{(\gamma\xi)^2} \ln\left(\frac{\gamma\xi}{\xi}\right) \quad (14)$$

Il faut remarquer que cette formule est souvent rappelée dans la littérature mais rarement avec le facteur logarithmique, ce qui n'est certes qu'un facteur numérique, mais qui n'est pas du tout négligeable car il vaut pas loin de 2 à 3 dans nos composés ce qui change beaucoup de choses. Ainsi, un cross-over à 150Oe [Nishizaki96] conduisant à une anisotropie de 200, n'a en fait plus qu'une anisotropie de 115. En assimilant notre champ de cross-over à la formule (14), nous obtenons respectivement les valeurs de γ suivantes en utilisant les valeurs

de s et ξ du tableau II de l'introduction : pour NCS, $\gamma \approx 150-350$, pour Br, $\gamma \approx 100-220$ et pour I₃, $\gamma \approx 450-1000$.

Nous reviendrons plus loin sur l'anisotropie et essaierons alors d'obtenir une bonne valeur de cette quantité. Pour le moment, nous allons essayer de compléter légèrement notre image du piégeage en déterminant le volume corrélé de vortex lorsque ceux-ci se déplacent.

3) Volume corrélé :

Pour sonder le piégeage des vortex par des mesures de transport, il nous faut nécessairement réaliser des mesures de courant critique. Celles-ci sont très vite limitées à cause du chauffage et de la taille des échantillons. En effet, si on utilise la valeur $J_c \geq 10^4 \text{ A/cm}^2$, pour la densité de courant critique dans les plans à basse température ([Nishizaki96] pour NCS, [Prost94] pour Br) et qu'on choisit un échantillon avec un bon rapport d'aspect a priori, donc NCS, ceci correspond à un courant critique de 800mA pour un échantillon standard pour nous de 20 μm d'épaisseur et 400 μm de large. Injecter une telle intensité n'est pas raisonnable surtout que la résistance des contacts est relativement élevée¹¹. Pour Br, nos échantillons avaient une section de 400 μm x400 μm d'où une étude impossible. En l'absence de couches minces, une telle étude complète ne peut donc être menée. Nous allons contourner le problème en étudiant uniquement la phase liquide où les caractéristiques $V(I)$ restent non linéaires mais le courant critique est déjà plus faible.

A partir des caractéristiques courant-tension, et de tout le travail préparatoire effectué précédemment, nous pouvons déduire une estimation du volume corrélé, ce qui nous permettra en plus d'estimer le couplage des vortex (plus précisément, la longueur de corrélation des vortex le long de la direction perpendiculaire aux plans) dans la phase liquide de vortex. Cette étude a été menée sur NCS uniquement [Friemel97a]. En utilisant le modèle du TAFF (Thermally Activated Flux Flow), la résistivité intra-plans présente un comportement activé thermiquement. Plus précisément, la tension mesurée est une fonction du courant qui peut s'écrire sous la forme [Kes89, Nikolo93] :

$$V \propto \sinh\left(\frac{I}{I_c}\right) = \sinh\left(\frac{\mu_0 H}{A k_B T} \times V_c a \times I\right) \quad (15)$$

où I_c est le courant critique, A est la section de l'échantillon, a est la largeur du potentiel de piégeage de vortex, et V_c , le volume corrélé de vortex. La figure 15 représente un exemple de caractéristiques $V(I)$ pour les champs de 1,2kOe et 9,6kOe avec un ajustement par le modèle de TAFF représenté par l'équation (15). La figure 16 résume la valeur du courant critique en fonction de la température pour différents champs magnétiques. Avec une section d'échantillon

¹¹ La résistatnce de contact est typiquement de quelques Ohms dans NCS et quelques dizaines d'Ohms dans Br et I₃. Pour ce dernier, l'iode peut sortir du composé augmentant encore la résistance des contacts.

de $400 \times 20 \text{ } \mu\text{m}^2$, on obtient une densité de courant critique $J_c \approx 560 \text{ A/cm}^2$, comparable aux valeurs de la littérature trouvées par mesures d'aimantation [Kuznetsov91, Nishizaki96]. Enfin, la figure 17 donne l'évolution du produit $V_c a$ en fonction de la température pour différents champs magnétiques.

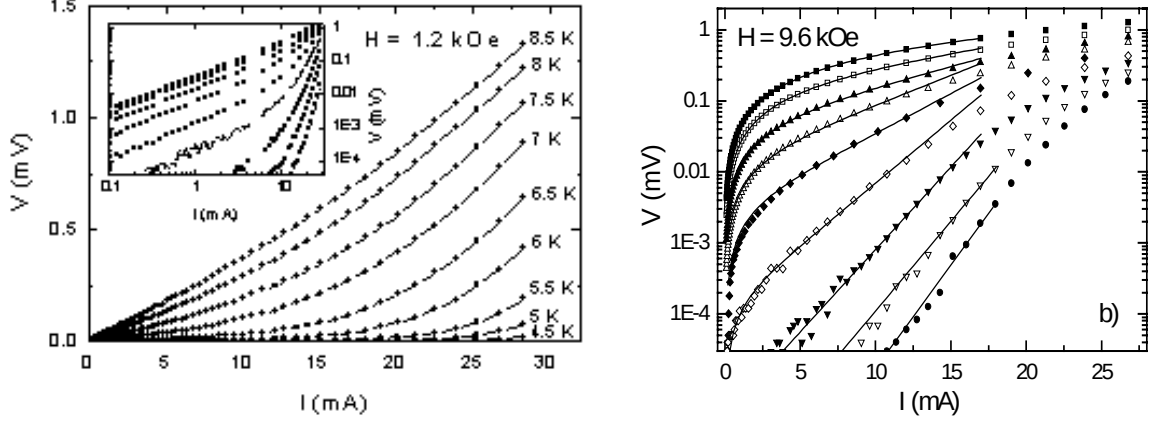


Figure 15 : Caractéristiques tension-courant dans NCS selon différentes représentations et à deux champs magnétiques différents (1,2kOe à gauche et 9,6kOe à droite). A gauche, les lignes sont un guide visuel, à droite, les lignes sont un ajustement avec la formule (15). Extraits de [Friemel97,97a]

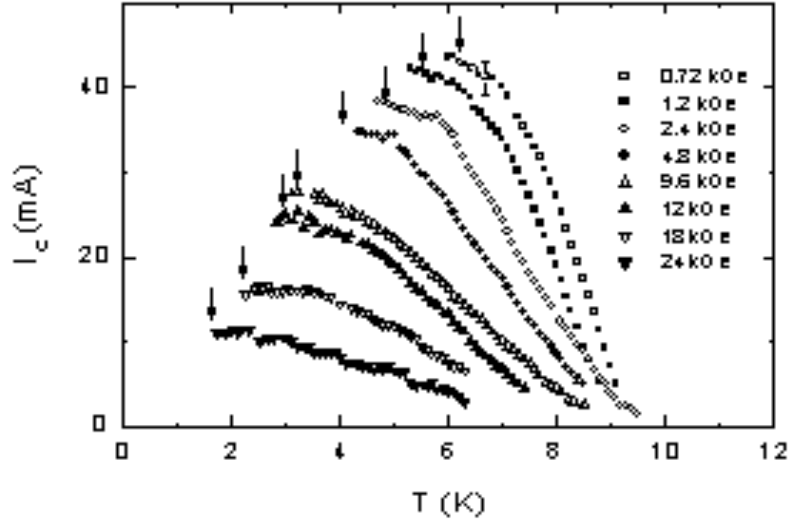


Figure 16 : Évolution du courant critique dans NCS avec la température pour différents champs magnétiques. Les flèches indiquent la position de la ligne de fusion telle que obtenue à partir des mesures de résistivité. Extraits de [Friemel97,97a]

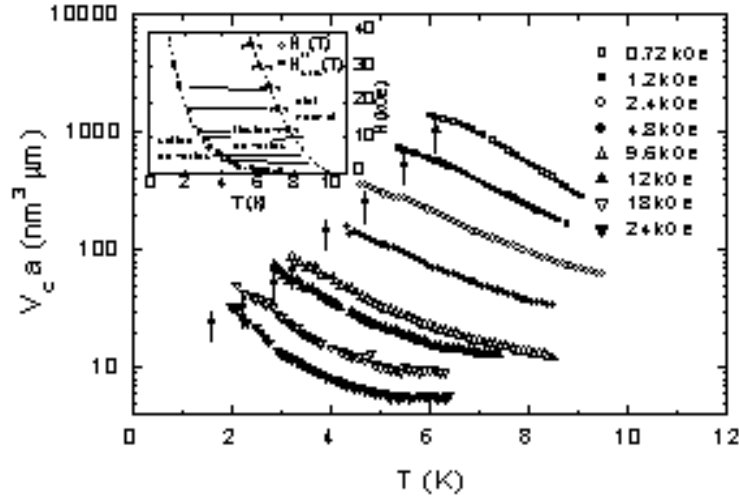


Figure 17 : Produit du volume corrélé, V_c par la largeur, a , du potentiel en fonction de la température dans NCS. Les flèches indiquent à nouveau la position de la ligne de fusion. En insert, les lignes horizontales représentent les champs magnétiques auxquels les mesures ont été faites leur longueur indique l'intervalle de température sondé. D'après [Friemel97,97a]

On remarque que le produit $V_c a$ a tendance à augmenter au voisinage de la température de fusion surtout lorsque le champ magnétique augmente. En séparant le volume corrélé en une section corrélée dans les plans, A_c , et une longueur de corrélation, l_c , le long de la direction perpendiculaire aux plans, on peut estimer l_c . Pour aller plus loin, on peut supposer que A_c correspond à la surface d'un seul vortex ($A_c \approx \pi \xi^2$) (les vortex se déplacent individuellement). En supposant que a est la distance inter-vortex, on peut alors en déduire l_c à partir de ces hypothèses et de la figure 17. A bas champ, $H=0,72\text{kOe}$ par exemple, on a $V_c a \approx 1000\text{nm}^3 \mu\text{m}$ au voisinage de la ligne de fusion, ceci conduit à $l_c \approx 25\text{nm}$, qui est plus de 15 fois la distance inter-plans. Les vortex sont donc bien tridimensionnels dans la phase liquide. Par contre, pour $H=24\text{kOe}$, $V_c a \approx 5\text{nm}^3 \mu\text{m}$ à haute température, ce qui conduit à $l_c \approx 0,8\text{nm}$, la distance inter-plans, on se trouve effectivement dans un régime 2D. Au voisinage de la température de fusion, on a déjà regagné un facteur 10 et on se retrouve proche de la limite 3D->2D. Si a est plus petit, alors l_c est plus élevé que nos estimations. On retrouve néanmoins une transition 3D-2D au voisinage de 10kOe.

D'autre part, si on considère le modèle fort champ magnétique 2D de démêlement et que l'on prend $a=\xi$, que la surface corrélée est une maille, $A_c \approx \Phi_0/H$, pour $H=24\text{kOe}$, on trouve que $l_c \approx 0,8\text{nm}$, ce qui indique effectivement un système bidimensionnel. On en déduit donc que, dans le régime de déformation plastique qui nous occupe, la taille latérale du volume corrélé reste relativement faible et ne peut s'étendre au plus qu'à quelques distances inter-vortex maximum.

Il est néanmoins difficile d'étendre nos résultats à l'état solide. Les résultats dans l'état solide ne peuvent être obtenus par nos mesures. Une question simple est de connaître la structure du réseau de vortex. D'un point de vue théorique, on s'attend à ce que les vortex forment un réseau d'Abrikosov, un verre de vortex [Fisher91] ou bien un verre de Bragg [Giamarchi95, Giamarchi97]. Des mesures d'imagerie ont récemment mis en évidence la structure du réseau de vortex à bas champ magnétique (23Oe) dans NCS et Br [Vinnikov00, Barkov03], des mesures de μ SR à bas champ magnétique [Lee97] ont également révélé un état très ordonné en dessous de 70Oe et 5Kelvin, un comportement plutôt caractéristique d'un système bidimensionnel au delà. La figure 18 extraite de [Mola01] indique l'image du diagramme de phase de NCS admise par un certain nombre de groupes pour NCS.

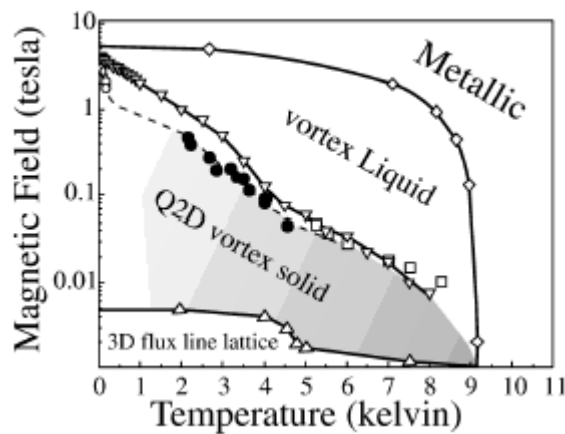


Figure 18 : Diagramme de phase de NCS extraite de [Mola01]. Les triangles vers le haut correspondent aux mesures de μ SR [Lee97], les triangles vers le bas, la ligne d'irréversibilité par Sasaki *et al* [Sasaki98], les carrés ouverts indiquant une transition de fusion du premier ordre observée par Inada *et al* [Inada99]. Les losanges, la ligne H_{c2} mesurée à partir d'une analyse fluctuative des courbes d'aimantation par Lang *et al* [Lang94]. Les ronds noirs, la transition de fusion (ou dépiégeage) obtenue par Mola *et al* [Mola00] par résonance plasma Josephson et les ronds ouverts par mesures de couple [Mola01].

Ce diagramme de phase pose un problème dans la mesure où la ligne de fusion du premier ordre s'étend jusqu'à environ 500Oe. Ceci est en accord avec nos mesures d'énergie d'activation et de volume corrélé qui montrent clairement un comportement 3D à bas champ magnétique au moins jusque quelques kOe. Par contre, les mesures de μ SR indiqueraient un 'cross-over dimensionnel' à 70Oe, ce qui semble irréaliste. Il est nettement plus vraisemblable que la transition à 70 Oe ou le second pic de Nishizaki *et al* [Nishizaki96] vers 150Oe (cf également figure 12) correspondent à la transition entre l'état verre de Bragg prédit par T.Giamarchi et P.Le Doussal et l'état haute température plus désordonné ce qui reste d'ailleurs tout à fait compatible avec les résultats de μ SR de Lee *et al* [Lee97]. Cette image est nettement plus compatible avec les modélisations récentes du diagramme de phase des supraconducteurs à haute température

critique. Néanmoins, des mesures beaucoup plus précises dans ce domaine du diagramme de phase sont indispensables et devraient s'inspirer des mesures dans les supraconducteurs à haute température critique très anisotropes tels que $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ [Zeldov95, Schilling96]. Au delà de 70-150Oe, l'état solide, dont la nature exacte reste à déterminer, est certainement plus désordonné. En fait, nos observations expérimentales laissent fortement penser que l'état solide est un état de vortex emmêlés dont la dimensionalité reste elle incertaine.

Si on considère le composé Br, les résultats sont nettement moins nombreux. Néanmoins, les résultats devraient être identiques : l'observation d'une transition solide-liquide du premier ordre par aimantation jusqu'au moins 1 Tesla [Fruchter97] montrerait l'étendue de l'état solide 3D. Ce dernier résultat semble néanmoins surprenant dans la mesure où nos composés seraient alors des cousins plus proches de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ que de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$, ce qui signifierait une très faible anisotropie de nos composés, ce qui ne semble pas réaliste comme nous l'avons déjà remarqué. Cependant, ceci reste possible dans la mesure où les conducteurs moléculaires sont connus pour leur grande pureté (cf début du chapitre par exemple).

Pour compléter notre image de l'état mixte, nous allons étudier le transport dans la direction c et le couplage dans cette direction.

IV Transport dans la direction de faible conductivité :

Nous avons déjà démontré que dans l'état normal, le transport électronique n'est cohérent dans nos systèmes qu'en dessous de quelques Kelvins. Dans l'état supraconducteur, ceci n'empêche pas que le transport des paires de Cooper puisse être cohérent au delà de quelques Kelvins. Néanmoins, il existe une gamme de température dans laquelle le transport des quasi-particules est incohérent alors que celui des paires de Cooper est cohérent (effet Josephson). Seul un modèle de Lawrence - Doniach permet donc de comprendre la supraconductivité de ces matériaux et l'utilisation d'un modèle de Ginzburg - Landau anisotrope n'est pas adaptée.

Il existe plusieurs méthodes pour sonder le transport dans la direction de plus faible conductivité : la résonance plasma Josephson et les mesures de résistivité et de courant critique dans la direction de faible conductivité. Nous citerons les premiers et détaillerons nos résultats de transport électronique.

La figure 19 montre les courbes de résistance en fonction de la température pour différents champs magnétiques dans les trois composés NCS, Br et I₃ lorsque le courant est appliqué dans la direction de plus faible conductivité, notée c . On remarque immédiatement que contrairement à la résistivité intra-plans, la résistivité inter-plans, ρ_c , présente, dans une certaine gamme de champ magnétique, un pic qui a tendance à augmenter avec le champ puis à disparaître à fort champ magnétique et ce quel que soit le composé. Ce comportement est maintenant totalement admis dans la littérature pour les

composés cités même si certains résultats publiés le voient aussi dans la résistivité intra-plans. Ceci peut-être éventuellement attribué à la géométrie des contacts qui est très rarement indiquée dans les publications. Dans les premiers travaux, ce pic était plutôt attribué à un désordre plus important lorsque le pic était important [Ito94, Ito94a] même si dans ces références, un pic important correspondait à l'échantillon de plus basse résistivité. Dans Br, une étude sur l'intensité du pic avec le désordre gouverné par la vitesse de refroidissement a été menée [Su98] : cette intensité diminue si le désordre augmente.

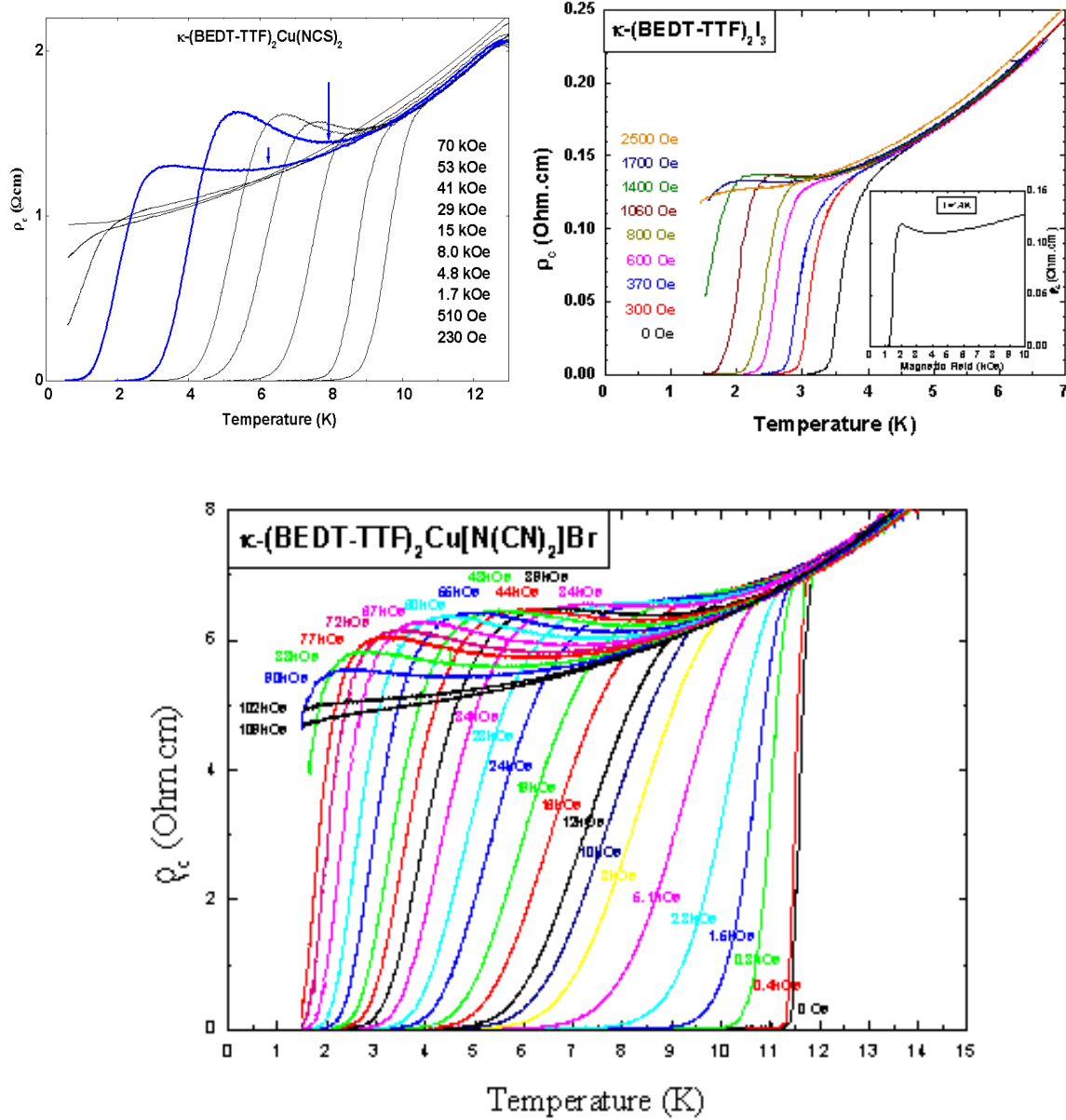


Figure 19 : Résistivité, ρ_c , dans les composés NCS, Br et I $_3$ pour différents champs magnétiques. Pour NCS, deux courbes sont plus épaisses. Pour les deux champs correspondants, la valeur de T_c déduite des mesures de conductivité thermique est indiquée. Pour I $_3$, en insert est présenté la courbe $R(H)$ à $T=1,4\text{K}$. Pour Br, le faisceau complet de courbes de 0 à 109kOe est présenté.

Nos observations dans Br ressemblent à celles de Zuo *et al* [Zuo97], celles dans I₃, celles de Zuo *et al* [Zuo00]. L'aspect le plus important est qu'il existe un pic pour ces trois composés et que l'amplitude du pic reste, elle, encore mal comprise. Ce type de pic a aussi été observé et démontré comme provenant de l'état supraconducteur [Yurgens97, Morozov 00] dans certains supraconducteurs à haute température critique. NCS étant notre référence, la figure 19 précise également pour ce composé, la position de la température critique déduite des mesures de conductivité thermique par des flèches. Nous remarquons que cette valeur de T_c correspond remarquablement au minimum de la résistivité. Ceci nous sera utile et nous généraliserons cette méthode aux autres composés ce qui est donc un moyen simple d'obtenir la température critique ou le champ critique supérieur. La figure 20 montre, pour NCS, les courbes de variation de la résistance en fonction du champ magnétique, à différentes températures. Ici encore, la valeur de H_{c2} calculée est indiquée. Nous remarquons maintenant que H_{c2} ne correspond plus tout à fait au minimum de résistivité dans ce type de courbes.

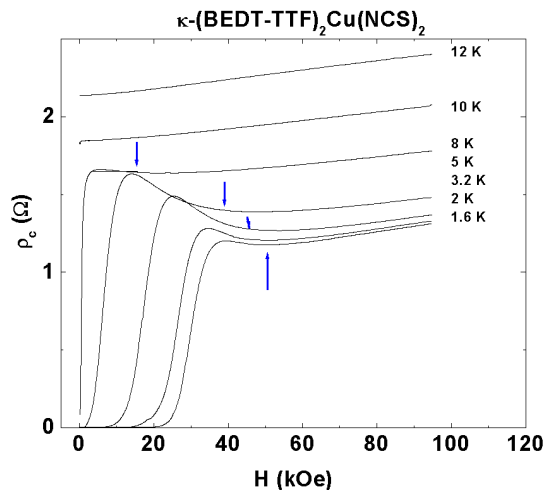


Figure 20 : Résistivité dans NCS en fonction du champ magnétique à différentes températures. Les flèches précisent la position de H_{c2} déduite des mesures de conductivité thermique.

Enfin, la figure 21 montre des mesures de transport non linéaire $V(I)$ effectuées à champ fixe ou bien au contraire à température fixe sur NCS. Ces mesures sont effectuées en courant continu et donc des effets de chauffage peuvent abaisser légèrement le 'courant critique'. La figure 22 montre une courbe originale sur Br (qui peut être obtenue sur NCS également) : il s'agit de la tension mesurée (ou de la résistance) en fonction de la température à fort courant continu appliqué ($I=10\text{mA}$)¹² pour différents champs magnétiques. Un hystérésis en température est clairement visible. Pour le différencier d'une éventuelle transition du premier

¹² Les mesures de résistivité présentées dans ce mémoire sont effectuées avec un courant alternatif basse fréquence de 10 à 100 μA maximum.

ordre au niveau de la ligne de fusion, un X indique pour chaque champ, la température de fusion (cf figure 13) au champ magnétique considéré. On peut remarquer quelque chose d'original : une diminution de la largeur de l'hystérésis puis, de nouveau, une augmentation à fort champ lorsque l'hystérésis passe complètement en deçà de la ligne de fusion.

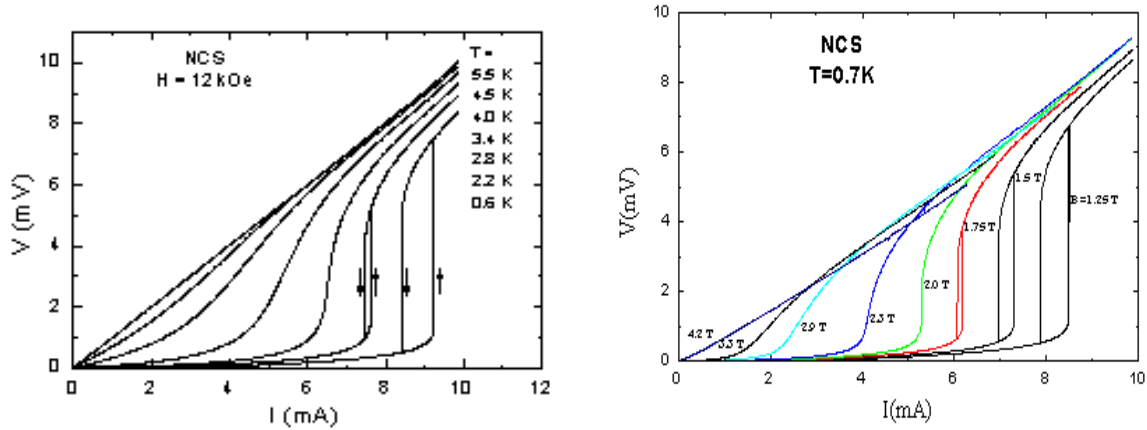


Figure 21 : A gauche : caractéristiques $V(I)$ dans NCS à champ fixe ($H=12\text{kOe}$) et différentes températures). A droite : caractéristiques $V(I)$ dans NCS à température fixe ($T=0,7\text{K}$) et champ magnétique variable.

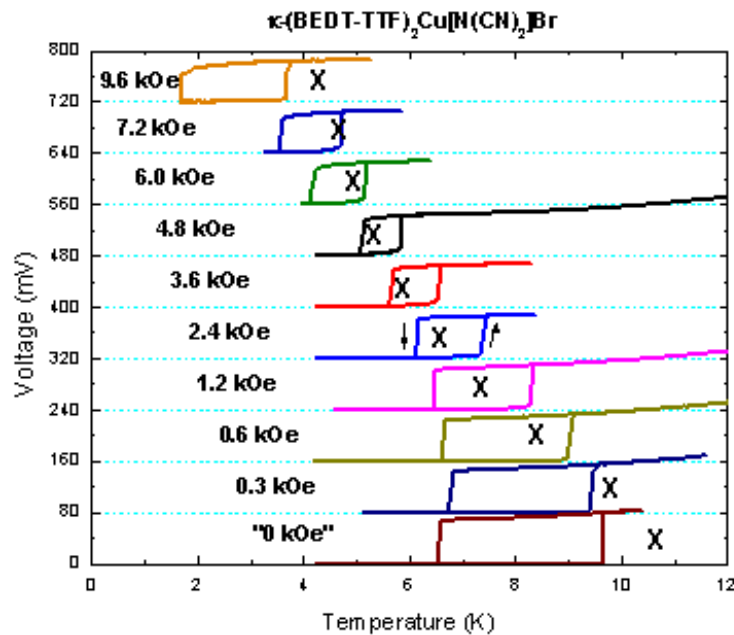


Figure 22 : Caractéristique tension - température pour un courant continu fixé $I=10\text{mA}$ dans Br pour différents champs magnétiques. Par souci de clarté, chaque courbe est décalée de la suivante de 80mV en ordonnée. Les symboles X indiquent la température de fusion au champ magnétique considéré (l'erreur sur la valeur du champ est très élevée en bas champ magnétique, donc les erreurs sur la valeur de la température de fusion le sont aussi).

A partir de ces résultats, il est naturel de considérer les composés comme un empilement de plans indépendants couplés par effet Josephson. Ceci se justifie en bonne partie par l'observation d'un hystérésis dans les caractéristiques $V(I)$ (figures 21 et 22) qui ressemblent fortement à l'effet Josephson continu dans des jonctions supraconductrices sachant que l'effet Josephson alternatif a été observé dans NCS [Müller94]. Ce modèle a été développé sur NCS dans [Friemel97,97b] et repris sur Br dans [PhamPhu98]. Il prend, comme point de départ, le modèle RSJ ('Resistively Shunted Junctions') des jonctions Josephson c'est à dire que la conduction des électrons est constituée de deux canaux, un canal de quasi-particules (dont la densité diminue en dessous de la température critique) et un canal de paires de Cooper. Ce modèle a l'avantage de prendre en compte tous les phénomènes principaux attendus dans un supraconducteur au voisinage de la température critique même si il ne tient pas compte des fluctuations supraconductrices au voisinage de la transition supraconductrice. Notre modèle phénoménologique a l'avantage de présenter un minimum de paramètres ajustables et a été le premier à donner une image acceptable de l'évolution de la conduction dans la direction c et cohérente avec les mesures de résistivité inter-plans. Cette idée a été utilisée par d'autres auteurs [Zuo96, 97, 98, 00] sur Br ou I₃ en rajoutant des paramètres d'ajustement et surtout en ajustant la partie basse température par un modèle d'effet Josephson sans vraiment tenir compte des vortex et en considérant, dans certains articles, que la partie haute température au delà du pic est due uniquement aux fluctuations ce qui conduit également à une diminution de la densité d'états de quasi-particules tout comme l'ouverture du gap supraconducteur. Les valeurs de H_{c2} indiquées par des flèches sur les figures 19 et 20 indiquent clairement que le pic se situe dans l'état supraconducteur.

La figure 23 représente le modèle proposé pour la conduction dans la direction transverse, c :

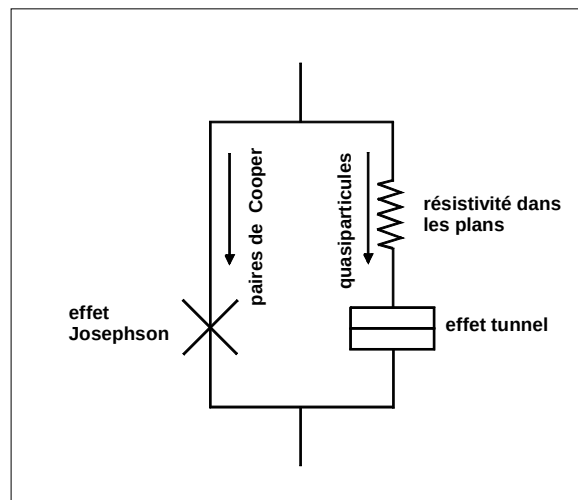


Figure 23 : Schéma électrique équivalent du modèle phénoménologique pour décrire la conduction selon l'axe c dans les composés κ -(BEDT-TTF)₂X (d'après [Friemel97,97b]).

Un supraconducteur de la famille κ -(BEDT-TTF)₂X peut-être assimilé à un empilement de plans bidimensionnels dans une large gamme de température et donc à une pile de jonctions Josephson en série séparées par la distance inter-plans, s . Nous supposons ici que ces plans sont infiniment fins, cette hypothèse se justifiera à la fin du chapitre. D'autre part, la surface d'une jonction est limitée latéralement, d'une part par les défauts du cristal qui limitent les régions où la fonction d'onde supraconductrice reste cohérente, d'autre part par les vortex. Ainsi, la surface d'une jonction diminue avec le champ magnétique alors que la densité de jonctions augmente.

Nous allons résumer le modèle brièvement (pour plus de détails, le lecteur pourra consulter [Friemel97, 97b]) : la conduction de l'empilement $\sigma(H, T) = \sigma_{Jos}(H, T) + \sigma_{QP}(H, T)$ est la somme d'une contribution Josephson et d'une contribution des électrons normaux (quasi-particules).

-) La contribution Josephson, $\sigma_{Jos}(H, T)$ est la plus simple à exprimer. Si g_{jct} est la conductance moyenne de chaque jonction individuelle, s la distance entre et m la densité de jonctions par plan, alors, $\sigma_{Jos}(H, T) = m(H)dg_{jct}(H, T)$. En notant g_n la conductance de l'état normal, la conductance g_{jct} s'écrit, en utilisant le modèle RSJ [Ambegaokar69, Gray93] : $g_{jct}(H, T) = g_n(H) \{I_0^2(\varphi(H, T)/2) - 1\}$ où I_0 est la fonction de Bessel modifiée et $\varphi(H, T)$, le paramètre de couplage Josephson dans le modèle d'Ambegaokar-Baratoff [Ambegaokar63] :

$$\varphi(T) = \frac{h}{4e^2} g_n(H) \frac{\Delta(H, T)}{k_B T} \tanh\left(\frac{\Delta(H, T)}{2k_B T}\right) \quad (16)$$

$\Delta(H, T)$ est le gap supraconducteur. Nous utilisons l'expression de Δ pour un gap s isotrope, ce qui est vraisemblablement très loin de la réalité mais est une bonne approximation au voisinage de T_c , domaine de température qui nous intéresse. La quantité difficile à extraire est la conductance normale, g_n , car elle ne peut être extraite des mesures de résistivité, mais des caractéristiques $V(I)$ par la célèbre loi : $i_c(H, 0)/g_n(H) = \pi\Delta(H, 0)/2e$ où $i_c(H, T)$ est le courant critique de chaque jonction individuelle et s'obtient à partir de la densité de courant critique mesurée, $J_c(H, T)$ par la relation, $i_c(H, T) = J_c(H, T)/m(H)$.

-) la contribution des quasi-particules $\sigma_{QP}(H, T)$: il y a ainsi plusieurs contributions à la résistivité, $\rho_{qp} = \sigma_{qp}^{-1}$, celle issue de la diffusion des électrons normaux dans les plans, $\rho_{diff} = A + BT^2$, celle liée à l'effet tunnel d'un plan à l'autre, $\rho_{tunnel} = \rho_{tl} \exp(\Delta(T)/k_B T)$ [Zha96]. La diffusion doit être corrigée pour tenir compte de la densité d'états de quasiparticules dans l'état supraconducteur. Pour un supraconducteur conventionnel avec un gap isotrope (ou tout simplement qui ne présente pas de nœuds), il faut modifier la formule qui donne ρ_{diff} en $\rho_{diff} = (H/H_{c2}(T))(A + BT^2)$ qui n'est autre que la formule de Bardeen-Stephen qui tient compte de la 'section normale' dans les plans. Pour un gap présentant des nœuds, ce qui est très vraisemblablement le cas dans nos

composés, la formule est différente car il faut tenir compte des excitations de basse énergie qui rajoutent de la densité d'états. Pour un gap d , dans l'état supraconducteur, Volovik a montré que la densité d'états au niveau de Fermi n'était plus linéaire en H mais variait en $H^{1/2}$ [Volovik93]. Ainsi, pour un supraconducteur présentant des nœuds : $\rho_{diff} = \sqrt{H/H_{c2}(T)}(A + BT^2)$ dans la limite $H_{c1} \ll H \ll H_{c2}$. Néanmoins, au voisinage de la température critique, la différence est assez faible.

A tous ces termes électroniques, il faut rajouter un terme supplémentaire dû au déplacement des vortex : ρ_{vortex} qui est donnée en première approximation par la formule du TAFF.

Une analyse quantitative des courbes de résistivité reste délicate dans la mesure où ρ_{tl} est un paramètre d'ajustement et il n'existe pas de mesures précises de $\Delta(T)$. Néanmoins, un aspect qualitatif reste important car il met en évidence que le pic est bien lié à la compétition entre deux canaux de conduction. La figure 24 représente un exemple d'ajustement à 'haute température' sur NCS et sur Br. Le détail peut être trouvé dans [Friemel97, 97b, Pham-Phu98].

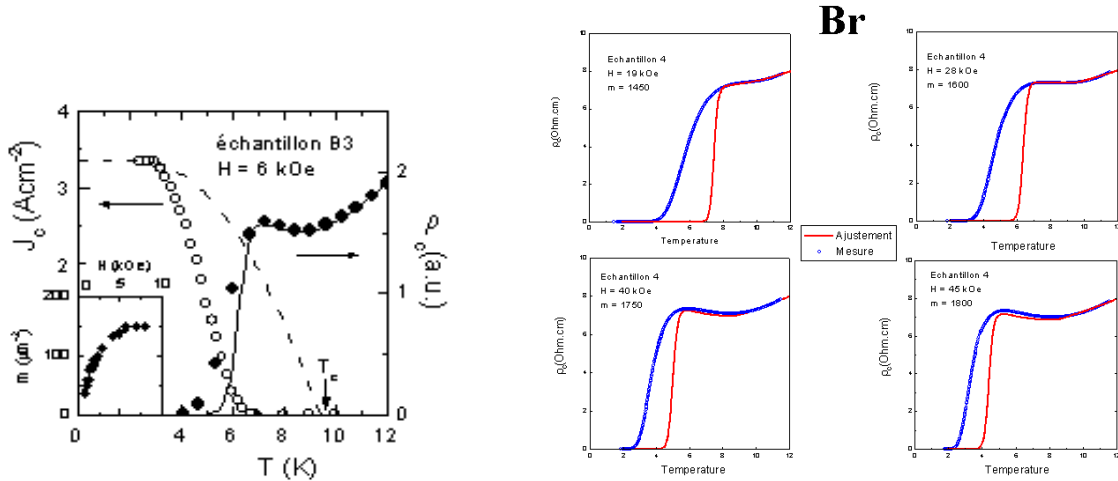


Figure 24 : Ajustement des courbes de résistivité inter-plans par le modèle de compétition entre quasi-particules et paires de Cooper dans NCS (à gauche) et Br (à droite) : A gauche : exemple sur NCS à $H=6\text{kOe}$: la ligne continue est un ajustement par le modèle des points expérimentaux représentés par les cercles pleins. Les cercles ouverts correspondent à la valeur du courant critique déterminé et la ligne pointillée, la variation attendue de celui-ci dans le cadre du modèle BCS avec gap s isotrope) [Friemel97,Friemel97a]. A droite, plusieurs ajustements de la courbe $\rho_c(T)$ à différents champs magnétiques sur Br[Pham-Phu98]. Les ajustements correspondent aux courbes qui chutent aux plus hautes températures, les autres aux courbes expérimentales : A fort champ magnétique, l'ajustement devient difficile.

Un point important lié au modèle est qu'il prévoit effectivement que le minimum de ρ_c correspond à la ligne $H_{c2}(T)$ comme nous l'avons remarqué précédemment (cf figure 19 pour NCS).

Pour définir la transition entre le régime haute température où le transport est dominé par les quasiparticules et la région basse température où la conduction est dominée par les paires de Cooper, nous appellerons ligne de découplage, la ligne définie par l'ensemble des positions des pics en fonction de la température (ou du champ magnétique). Une justification de ce nom provient également du fait que le courant critique selon la direction c s'annule en ce point (c'est à dire que la caractéristique $V(I)$ devient linéaire dans la direction c (et pas nécessairement dans les plans) au delà de cette température (ou de ce champ magnétique). Cette définition est identique à celle de Cho *et al.* [Cho94]. Par contre, il existe dans la littérature une autre définition de la ligne de découplage qui est la ligne où la cohérence selon c est perdue et est mesurée par Résonance Plasma Josephson. Dans NCS, les résultats sont reportés sur la figure 18. La ligne de découplage correspond alors grosso-modo à la ligne de fusion et cette question a d'ailleurs fait débat dans les supraconducteurs à haute température critique. Cependant, si on ne peut pas nier que au niveau de la ligne de transition, il y a effectivement dissipation dans la direction c , il n'est évidemment pas imaginable de parler de perte de cohérence dans la direction c à ce niveau si on regarde les caractéristiques $V(I)$ sur NCS de la figure 21 et la figure 22 qui montre sur Br que l'hystérésis dans les $V(I)$ peut même exister au delà de la ligne de fusion. Ceci pose une question fondamentale sur un tel désaccord entre les mesures de résonance plasma Josephson et les mesures de transport en continu.

Grâce à cette dernière ligne du diagramme de phase, nous pouvons maintenant tracer les diagrammes de phase complets de chacun des composés : NCS, Br et I₃ (figure 25). Nous remarquons que, comme la ligne de fusion, cette ligne de 'découplage' présente une courbure vers le haut à bas champ magnétique. Dans les supraconducteurs à haute température critique, cette ligne a été, au début, souvent assimilée à la ligne de champ critique supérieur [Ando95,96,97, Yan95] conduisant à l'hypothèse de plusieurs champs critiques supérieurs. Cette idée a été abandonnée depuis. Nous remarquons un aspect original de cette ligne de découplage : elle rejoint à température nulle exactement la valeur $H_{c2}(0)$ sur NCS Ceci se produit également sur les courbes $R(T)$ ou $R(H)$ par une disparition progressive du pic à basse température (ou fort champ magnétique) de manière symétrique à l'absence de pic aux très bas champs magnétiques et températures élevées. Nous pouvons donc utiliser ce critère pour en déduire le champ critique supérieur d'autres composés. En particulier pour Br, nous remarquons un excellent accord entre la saturation de la ligne de découplage et la valeur de $H_{c2}(0)$ déduite dans l'approximation parabolique. Pour I₃, nous utiliserons ces résultats pour en déduire la valeur de $H_{c2}(0)$.

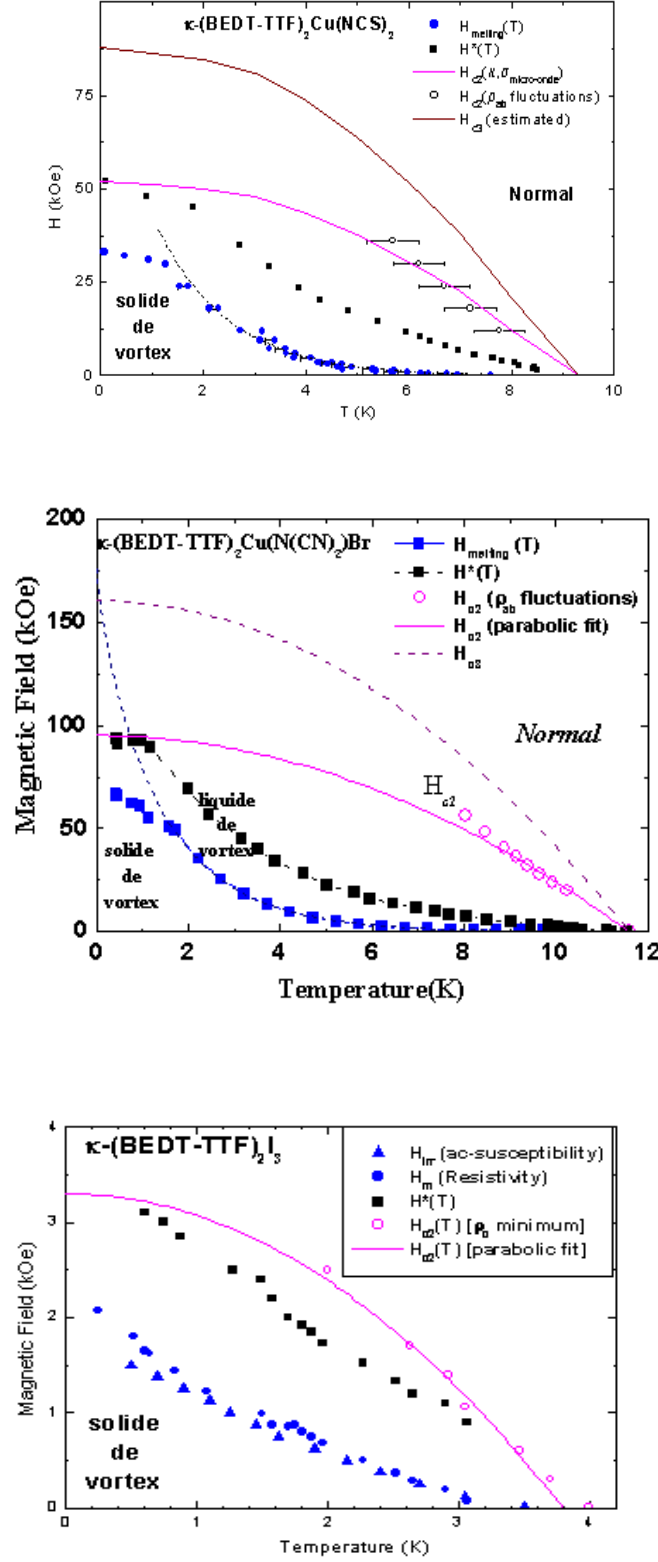


Figure 25 : Diagramme de phase champ magnétique-température de NCS, Br et I $_3$. Pour Br, le champ critique a été obtenu à la fois par les mesures de fluctuations et en utilisant le minimum de ρ_c et extrapolé en utilisant une loi identique à celle de NCS. Pour I $_3$, le champ critique supérieur a été déterminé comme le minimum de ρ_c dans les courbes de résistivité inter-plans par analogie avec NCS et Br, puis ajusté par une loi parabolique.

Pour terminer sur cet aspect du transport inter-plans et de l'influence des vortex, il nous faut analyser la partie basse température juste avant que la résistance ne s'annule. Koshelev [Koshelev96] a démontré que les résistivités selon ab et selon c étaient proportionnelles, c'est à dire que tout déplacement de vortex se traduit par un saut de phase d'un plan à l'autre et donc une résistivité dans les plans induit une résistivité inter-plans et réciproquement. Ceci implique que la ligne de fusion vue en résistivité inter-plans doit être identique à celle déduite des mesures intra-plans. Ceci est effectivement le cas. La deuxième conséquence est que les deux résistivités présentent un comportement activé thermiquement au voisinage de cette transition de fusion et que l'énergie d'activation déduite doit être identique quelque soit la direction de mesure de la tension. Ceci est montré pour le composé NCS sur la figure 26. On remarque un accord absolument remarquable. Le même phénomène est observable pour Br.

Grâce à l'ensemble des résultats précédents, nous venons d'obtenir une image cohérente du diagramme de phase de chaque composé de la famille. Nous allons maintenant chercher à unifier ces diagrammes et chercher des 'lois d'échelle' qui permettent de passer d'un composé à l'autre. Avant cela, nous allons présenter des mesures angulaires qui permettent de déterminer l'anisotropie des composés.

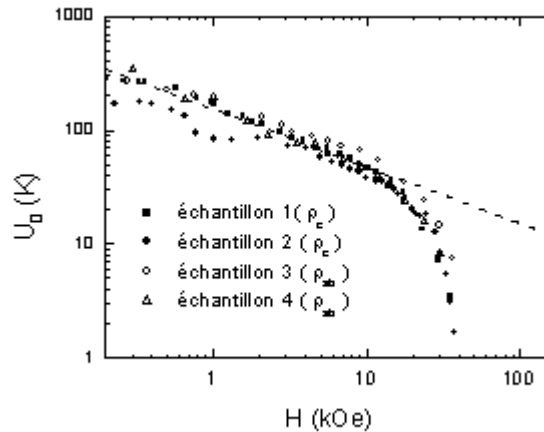


Figure 26 : Energie d'activation de piégeage déduite des mesures de résistivité inter-plans (ρ_c) et intra-plans (ρ_{ab}) dans NCS. Les symboles pleins correspondent aux déterminations par mesures inter-plans et les symboles ouverts aux mesures intra-plans.

V Anisotropie supraconductrice :

Les différents modèles utilisés précédemment font intervenir le paramètre γ qui caractérise l'anisotropie du composé. Si les modèles présentés pour l'analyse des énergies d'activation font intervenir ce paramètre, il existe toujours une incertitude numérique sur les coefficients de ces modèles et il nous faut donc obtenir une mesure indépendante. Ceci s'effectue à l'aide de lois d'échelle

en champ magnétique tournant par rapport aux plans supraconducteurs. Cette étude a été menée dans NCS [Friemel96b] et Br [Pham-Phu98].

Deux modèles essentiellement permettent de décrire le comportement d'une quantité Q donnée (l'énergie d'activation par exemple) en fonction de l'angle θ entre le champ magnétique et les plans supraconducteurs. Le premier modèle de Kes et al [Kes90] considère un système extrêmement anisotrope et prévoit que le comportement de la quantité en question est entièrement déterminé par son évolution en champ magnétique perpendiculaire aux plans¹³ :

$$Q(H, \theta) = Q(H * \sin \theta, 90^\circ) \quad (17)$$

Le modèle de Blatter et al [Blatter92] étend le modèle précédent aux systèmes d'anisotropies modérées :

$$Q(H, \theta) = Q(H * \varepsilon(\theta), 90^\circ) \quad (18)$$

où

$$\varepsilon(\theta) = \sqrt{1/\gamma^2 * \cos^2 \theta + \sin^2 \theta} \quad (19)$$

Ainsi le modèle de Kes *et al.* correspond à la situation $\gamma \rightarrow \infty$ du modèle de Blatter *et al.*

La figure 27 représente sur NCS, les mesures de résistivité en fonction de la température pour différents angles pour $H=12\text{kOe}$. La figure 28a représente l'évolution de l'énergie d'activation en fonction de l'angle dans NCS pour deux champs magnétiques. La figure 29a représente la mise en échelle pour déterminer l'anisotropie γ dans NCS. Pour chaque champ magnétique, est représenté la valeur de U_0 en fonction de la quantité $H*\varepsilon(\theta)$ pour différentes valeurs de γ . Le meilleur ajustement avec la courbe en champ perpendiculaire aux plans correspond à $\gamma=70\pm30$.

Pour Br, un travail similaire a été effectué. La figure 28b représente l'énergie d'activation dans Br en fonction du champ magnétique et pour différents angles. La figure 29b présente le coefficient $\varepsilon(\theta)$ obtenu comme rapport de l'énergie d'activation à l'angle donné et celle à $\theta=90^\circ$. Le meilleur ajustement est obtenu pour $\gamma=30\pm10$. On remarque que l'anisotropie de Br est plus faible que celle de NCS, comme nous l'avons déjà remarqué à partir des estimations du champ de cross-over dimensionnel. Cependant, les valeurs d'anisotropie trouvées ici sont beaucoup plus faibles que celles que nous avons alors obtenues. Néanmoins, ces estimations sont extrêmement sensibles aux valeurs expérimentales au voisinage de $\theta=0^\circ$. On peut plutôt considérer nos estimations comme des valeurs inférieures.

¹³ Ici, nous utilisons la convention usuelle pour la physique des vortex en champ magnétique tournant : $\theta=0^\circ$ correspond à la situation champ magnétique parallèle aux plans et $\theta=90^\circ$ à la situation champ magnétique perpendiculaire aux plans.

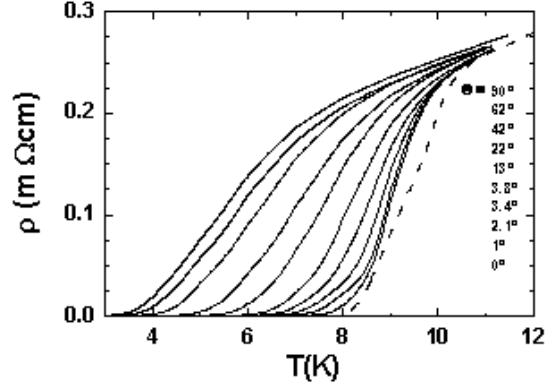


Figure 27 : Résistivité intra-plans dans NCS, lorsque le champ magnétique est tourné par rapport aux plans supraconducteurs. Le champ magnétique est $H=12\text{kOe}$. La ligne pointillée est la courbe de résistivité à champ magnétique nul.

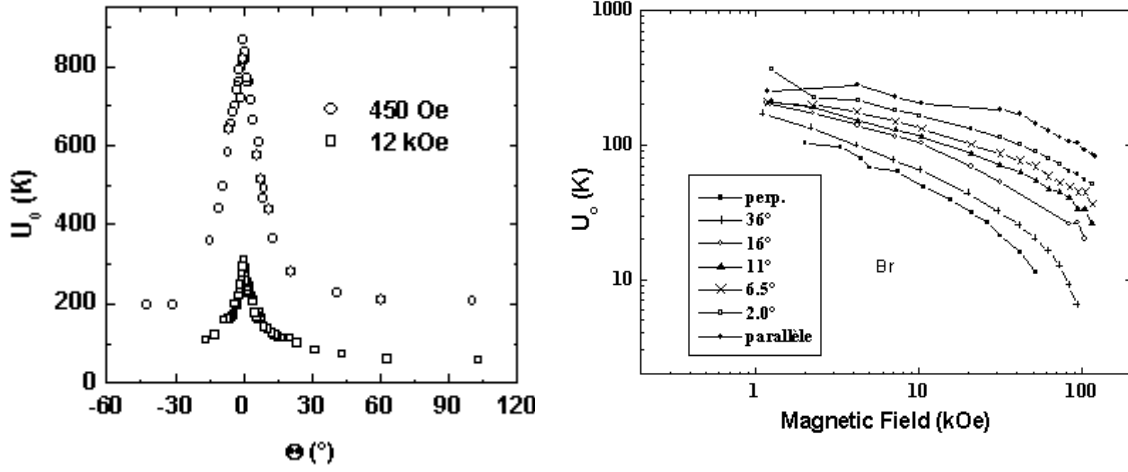


Figure 28 : A gauche (a) : évolution de l'énergie d'activation en fonction de l'angle pour deux champs magnétiques dans NCS(extrait de [Friemel96b]). A droite (b) : évolution de l'énergie d'activation en fonction du champ magnétique pour différents angles dans Br (d'après [Pham-Phu98]).

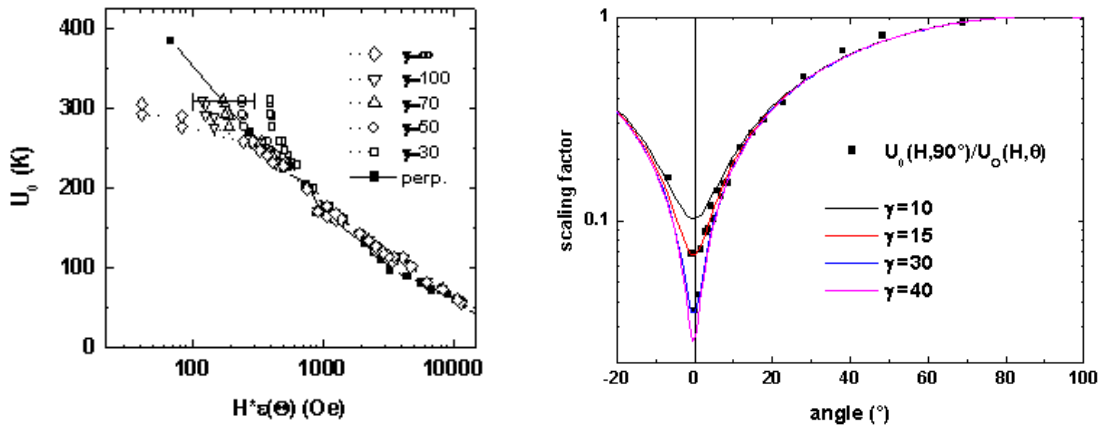


Figure 29 : A gauche (a) : facteur $U_0(H)$, dans NCS, des mesures en champ tournant (symboles ouverts) mis en échelle avec différentes valeurs de γ au comportement de $U_0(H)$ en champ perpendiculaire(carrés pleins) (extrait de [Friemel96b]). A droite (b) : facteur d'échelle pour différents γ et pour ajuster la courbe $U_0(H,90^\circ)/U_0(H,\theta)$ dans Br.

Nous avons maintenant tous les éléments pour conclure sur le diagramme de phase de nos supraconducteurs de la famille κ -(BEDT-TTF)₂X dans l'état supraconducteur homogène.

VI Unité du diagramme de phase champ magnétique-température :

1) Longueur de pénétration et anisotropie :

La figure 25 nous a permis de présenter les diagrammes de phase des trois composés NCS, Br et I₃. Ces trois composés font partie d'une même famille, on s'attend logiquement à ce que leurs comportements soient très semblables, le 'passage' d'un composé au composé frère doit donc obéir à certaines lois qui correspondent plus à l'évolution de leur structure électronique que de la physique de l'état mixte en lui-même.

Nous avons vu dans l'introduction que les propriétés de l'état supraconducteur ne dépendaient que de trois paramètres : la longueur de cohérence ξ , la longueur de pénétration, λ et l'anisotropie γ . Nous avons aussi remarqué une très grande dispersion dans les valeurs trouvées dans la littérature. Cette grande dispersion nous a d'ailleurs empêché de pouvoir aisément déterminer les préfacteurs des énergies d'activation.

Néanmoins, il reste un petit espoir : si on ne peut pas connaître les valeurs absolues de λ et γ , on peut néanmoins connaître le rapport de ces quantités d'un composé à l'autre. Dans la partie sur le piégeage, nous avons fait apparaître trois quantités :

-) l'énergie de piégeage des vortex 3D qui dépend de l'énergie de ligne E_l et fait donc apparaître le produit $\gamma\lambda^2$.

-) dans le régime 2D, la nouvelle longueur de pénétration est celle pour une couche mince : $\Lambda=\lambda^2/s$ et l'énergie de piégeage fait apparaître s/λ^2 .

-) enfin, le champ de cross-over dimensionnel correspond grossièrement au champ où la distance inter-vortex dans les plans devient inférieure à la longueur Josephson $\Lambda_J=\gamma s$. Cette quantité fait donc apparaître $1/\gamma^2$.

Pour comparer ces quantités d'un composé à l'autre, nous allons utiliser les résultats du tableau I. Nous choisirons NCS comme référence et noterons les quantités de chaque composé avec en indice le nom du composé.

En utilisant les distances inter-plans et la loi 2D de l'énergie d'activation en fort champ magnétique, on obtient $\lambda_{I3}/\lambda_{NCS}=0,79$ et $\lambda_{Br}/\lambda_{NCS}=1,31$.

Pour déterminer γ , nous allons utiliser l'énergie d'activation bas champ magnétique car l'incertitude sur le rapport d'anisotropie sera plus faible que si on utilise le champ de cross-over. On en déduit $\gamma_{I3}/\gamma_{NCS}=3,4$ et $\gamma_{Br}/\gamma_{NCS}=0,60$ (relativement proche du rapport voisin de 0,5 obtenu via les mesures angulaires).

Enfin, pour vérifier la cohérence, il faut confronter ces valeurs au champ de cross-over prévu. En négligeant la variation du terme logarithmique avec le composé et si on choisit $H_{cr,NCS}=5\text{kOe}$ (au milieu de la fourchette indiquée dans le tableau I) et proche également de la valeur obtenue par RMN [VanQuynh99], on en déduit $H_{cr,I3}=0,4\text{ kOe}$ et $H_{cr,Br}=13,3\text{ kOe}$ soit quasiment au milieu des fourchettes indiquées sur le tableau II pour ces deux composés. Cette cohérence entre les différentes quantités est également un grand soutien en faveur de notre image de l'ensemble du diagramme de phase présenté dans ce chapitre.

Nous pouvons alors nous aventurer quelque peu en proposant des valeurs pour γ et λ pour chaque composé. Pour trouver λ , nous allons utiliser le préfacteur de l'énergie d'activation fort champ magnétique (relation (12)). Pour NCS, on trouve ainsi $\lambda_{NCS}=0,57\mu\text{m}$ puis $\lambda_{Br}=0,75\mu\text{m}$ et $\lambda_{I3}=0,45\mu\text{m}$. On utilise la relation (7) pour en déduire γ : on obtient alors $\gamma_{NCS}\approx 170$, puis $\gamma_{Br}\approx 115$ et $\gamma_{I3}\approx 360$. Pour NCS et Br, nos valeurs sont largement dans l'intervalle de la littérature. Il est néanmoins évident que nos valeurs de γ sont supérieures à celles obtenues par mesures angulaires. Dans les mesures angulaires, une sensibilité extrême est nécessaire lorsque le champ magnétique est appliqué presque parallèlement aux plans et nos valeurs obtenues par mesures angulaires sont nécessairement sous-évaluées. Finalement, nous obtenons les valeurs suivantes du champ de cross-over : $H_{cr,NCS}\approx 6.8\text{kOe}$, $H_{cr,Br}\approx 15\text{kOe}$ et $H_{cr,I3}=1.2\text{kOe}$. Seule la valeur pour I_3 sort de l'intervalle du tableau II. Ceci veut vraisemblablement dire que l'anisotropie de I_3 est encore plus élevée.

Si on compare Br et NCS, on trouve une longueur de pénétration pour Br très légèrement supérieure à celle trouvée pour NCS. Toutes les valeurs dans la littérature vont dans ce sens. Lang *et al.* [Lang92a] trouvent $0,65\mu\text{m}$ pour Br ($0,535\mu\text{m}$ pour NCS, ce qui conduit à un rapport de 1,2 entre les deux longueurs de pénétration proche de notre prévision à 1,3). Prost *et al.* [Prost94] trouvent une valeur très faible $0,41\mu\text{m}$ pour Br. En ce qui concerne l'anisotropie, toutes les valeurs de la littérature indiquent une anisotropie plus faible pour Br par rapport à NCS même si en général, le rapport est voisin de 0,7 (0,67 exactement pour nous). Pour I_3 , il y a très peu de résultats dans la littérature. L'unique valeur de λ est 300nm [Wanka96] plus faible que notre estimation mais la tendance est néanmoins vérifiée. Par contre, I_3 est extrêmement anisotrope comme le montre les mesures en fonction de l'angle [Wanka96] et comme nous l'avons déjà indiqué précédemment. De plus, l'intensité des AMROs observées est aussi indicatif d'une forte bidimensionalité.

Enfin, à partir de ξ et γ , on peut estimer la longueur de cohérence perpendiculairement aux plans : $\xi_{\perp}=\xi/\gamma$. En utilisant nos valeurs de l'anisotropie, on trouve respectivement : $\xi_{\perp,NCS}\approx 0.45\text{\AA}$, $\xi_{\perp,Br}\approx 0.51\text{\AA}$, $\xi_{\perp,I3}\approx 0.8\text{\AA}$. On remarque que $\xi_{\perp}$ est quasiment indépendant du composé en comparaison avec les autres variations obtenues. On peut même considérer qu'il en est indépendant étant donné toutes les incertitudes sur nos composés. La valeur de $\xi_{\perp}$ est donc de

l'ordre de $0.5\text{\AA}$, c'est à dire la moitié de la longueur de la double liaison carbone centrale de la molécule BEDT-TTF, ce qui donne une épaisseur de plan supraconducteur de l'ordre de la longueur de la double liaison carbone-carbone centrale. Il est d'ailleurs logique de trouver $\xi_{\perp}$ indépendant de l'anion étant donné la similarité d'un composé à l'autre. Cette remarque renforce de nouveau la cohérence de l'image globale proposée ici.

2) Diagramme de phase :

La figure 30 présente le diagramme de phase de NCS vu sous différents aspects (les mêmes diagrammes sont transposables aux autres composés). En effet, un seul diagramme de phase pour résumer serait illisible. Le premier (figure 30a) représente le diagramme de phase si on ne tient compte que de l'aspect électronique. A bas champ magnétique et basse température, on a une supraconductivité 3D, ailleurs, les plans sont non couplés, il y a de la supraconductivité dans les plans mais les plans ne sont pas couplés par effet Josephson l'un à l'autre.

La figure 30b indique la région où les vortex sont de nature 3D et l'autre partie où ils sont de nature 2D. Cette figure est de loin la plus incertaine et demande de nombreuses précisions. La ligne de séparation est assez arbitraire et très difficile à déterminer et n'est en fait que très indicative. Sa construction est basée sur les observations suivantes : si les vortex ont un comportement 3D à une température (longueur de corrélation selon c supérieur à la distance inter-plans) , il en est de même à toute température inférieure. Nous nous appuyons sur nos mesures de volume corrélé de vortex et sur le fait que dans le régime où les plans sont découplés alors les vortex sont forcément de nature 2D. Il est évident que la ligne de transition entre les deux états a une certaine 'épaisseur' car la transition s'effectue en douceur. La grande inconnue reste la structure des vortex dans l'état solide. Ordonnés et tridimensionnels à très bas champ (en deçà de 100 ± 50 Oe) dans l'état verre de Bragg, il restent tridimensionnels selon notre image jusqu'au champ de cross-over, H_{cr} . Entre H_{cr} et la ligne de fusion, il existe deux possibilités :

-) la première est que les vortex restent tridimensionnels et conduisent à la fusion et au découplage quasi-simultanés au niveau de la ligne de fusion. Vont dans ce sens, les mesures de résonance plasma Josephson dans NCS [Mola00] (dans Br, la situation est moins nette [Shibauchi98], mais les mesures sont effectuées en deçà de H_{cr}), les mesures d'instabilités thermomagnétiques à très basses température observées dans NCS [Mola01] ou Br [Monier98] pour lesquelles aucune modification de comportement de ces oscillations n'est observé en dessous de la ligne d'irréversibilité.

-) la deuxième est qu'effectivement, il se produit un découplage à H_{cr} dans l'état solide. Aucune mesure n'observe une modification quelconque des propriétés dans l'état solide en champ intermédiaire sauf la RMN dans NCS

[VanQuynh99]. Néanmoins, à fort champ magnétique et basse température, l'analyse de la fusion en termes de fusion quantique d'un système de vortex bidimensionnels est favorable à cette image.

Nous utiliserons donc la première image qui nous semble la plus réaliste. Enfin, la figure 30c représente l'état de ces vortex (solide ou liquide). Nous avons séparé l'état liquide en deux parties, un état liquide lié aux fluctuations thermiques et un état liquide quantique tel qu'observé par Sasaki *et al.* [Sasaki02] qui n'est pas exclu ni incompatible avec nos résultats. Cette ligne de séparation (assez schématique) entre les deux états liquides est placée dans le prolongement de la ligne de fusion bas champ magnétique par continuité ainsi que par le fait que en dessous de cette ligne la résistance est constante, la constante étant non nulle. Nous pensons que l'état solide est constitué d'un état verre de Bragg à très bas champ magnétique ($H < 100$ Oe typiquement) suivi d'un état plus désordonné où les vortex sont emmêlés.

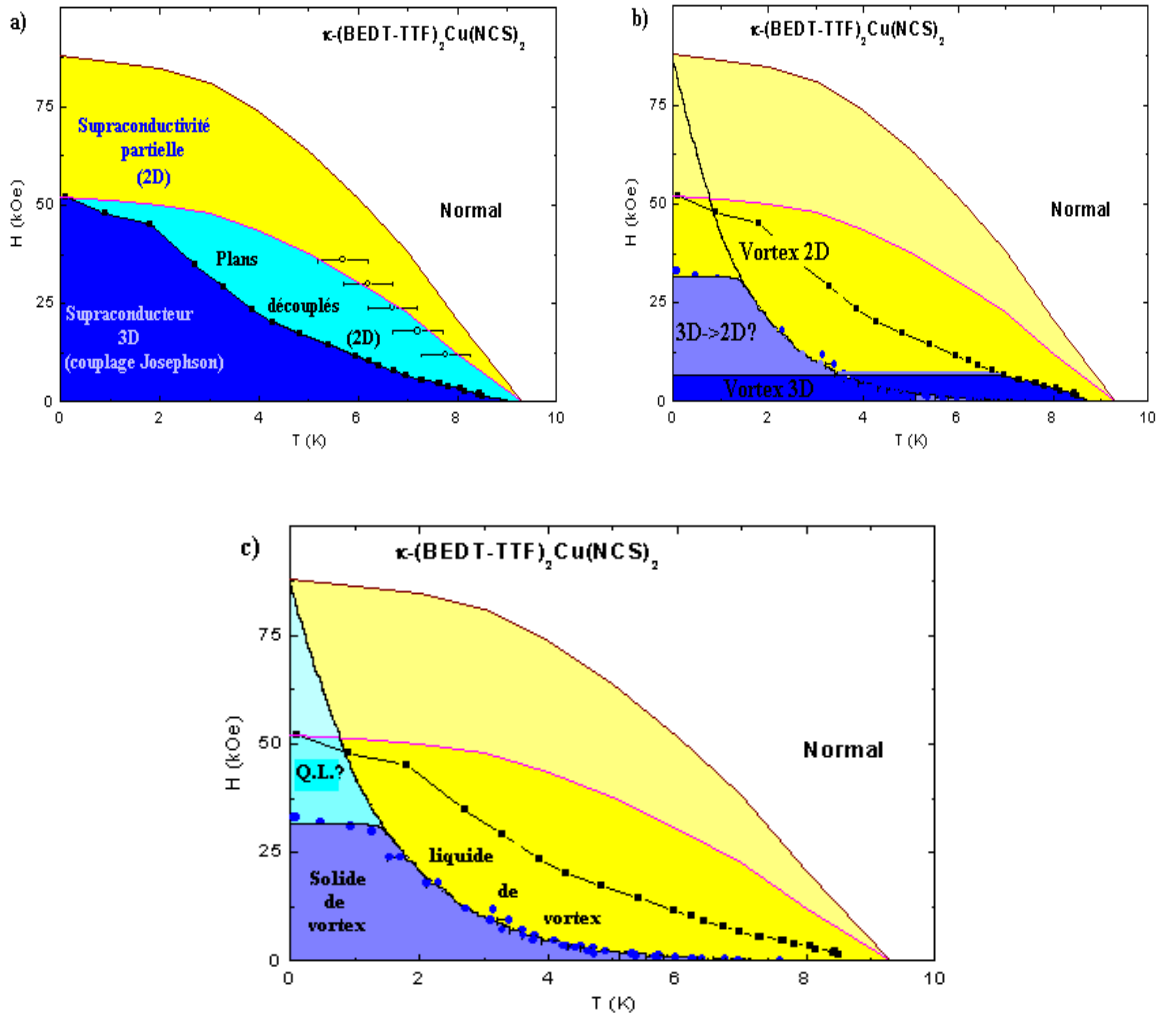


Figure 30 : Diagrammes de phase de NCS en considérant uniquement a) les propriétés électroniques, b) la nature du réseau de vortex et c) l'état de ces vortex.

Le diagramme complet de NCS est ainsi la superposition des trois diagrammes de la figure 30 et permet ainsi d'obtenir une image cohérente du diagramme de phase de ce composé. Est-ce que l'ensemble de ces diagrammes forment LE diagramme de phase final de NCS? La réponse est certainement négative dans la mesure où certaines questions restent ouvertes :

-) Pourquoi une phase de vortex franchit-elle la ligne H_{c2} ? Il semble en effet évident que certaines régions supraconductrices 'survivent' au delà de H_{c2} coexistant avec des régions métalliques. Est-ce simplement des 'fluctuations' ou bien des régions macroscopiques? Les résultats de Sasaki *et al.* [Sasaki02] suggèrent un état assez ordonné favorisé par les fluctuations quantiques.

-) Quelle est la nature de l'état solide de vortex? Est-il ordonné ou non? Ceci est vraisemblable mais il faudrait le prouver. Des expériences similaires à celles réalisées dans les supraconducteurs à haute température critique sont nécessaires.

-) La ligne de découplage est encore considérée par certains auteurs comme la ligne de champ critique supérieur. La région entre les deux lignes (découplage et champ critique) reste mal comprise et seules des mesures plus précises microscopiques permettraient de prouver que la ligne de découplage est clairement dans l'état supraconducteur. Enfin, pourquoi un tel désaccord existe entre les mesures de résonance plasma Josephson et les mesures de transport continu ?

3) Relation avec les propriétés microscopiques :

Quelles sont les conséquences de nos estimations sur la compréhension des propriétés supraconductrices de nos composés ? Les longueurs de cohérence et de pénétration sont reliées à des quantités microscopiques. En particulier, la longueur de cohérence est proportionnelle à $1/\Delta$, c'est à dire en principe à $1/T_c$ si on utilise une relation BCS simple, Δ étant le gap supraconducteur. Le tableau IV indique le produit ξT_c à partir de nos estimations¹⁴ :

Composé	H_{c2} (kOe)	ξ (nm)	ξT_c (nm.K)	$2\Delta/k_B T_c$
D8-Br	150	4.6	52	9.3
Br	95	5.9	69	6.9
NCS	52	7.8	81	6
I ₃	3.3	31.5	120	4

Tableau IV : Détermination du rapport $2\Delta/k_B T_c$ en fonction du composé.

En supposant une vitesse de Fermi indépendante du composé, on remarque que le rapport $2\Delta/k_B T_c$ diminue lorsque la pression chimique augmente. Peut-on comparer ces estimations aux valeurs de la littérature ? Etant

¹⁴ Ici nous ajoutons D8-Br sur lequel nous reviendrons au dernier chapitre.

donné le faible nombre d'articles mesurant explicitement le gap supraconducteur dans ces matériaux, il est difficile de répondre. Dans NCS, un rapport de 6.7 a été obtenu par spectroscopie tunnel (STM)[Arai01] ce qui est remarquablement proche de notre estimation.

En ce qui concerne la longueur de pénétration, λ : nos résultats indiquent qu'elle diminue avec la pression chimique. Nous savons que $\lambda \propto (m^*/n_s)^{1/2}$. Le problème est que la masse effective des porteurs varie d'un composé à l'autre et que les électrons sur les deux orbites n'ont pas la même masse effective. D'autre part, la densité d'électrons n'est pas parfaitement connue à basse température. Par contre, nous savons que nous sommes proches d'une transition de Mott [Lefebvre00, Limelette03] et que donc la masse effective devrait diverger à l'approche de cette transition. Ceci implique une divergence de la longueur de pénétration à l'approche de la transition de Mott étant donné que la densité de porteurs ne devrait pas non plus augmenter. Si nos estimations de la longueur de pénétration sont imprécises, une divergence devrait être clairement visible : ceci n'est pas le cas. Ceci suggère que les porteurs à l'origine de la supraconductivité et ceux à l'origine de la transition de Mott ne sont pas les mêmes. En effet, il est surprenant que le composé au chlore (cf chapitre III) soit un isolant de Mott antiferromagnétique et supraconducteur !!! Si l'antiferromagnétisme est logique, la supraconductivité ne l'est pas. En fait dans un système à deux bandes comme nos composés, m^*/n_s doit être remplacé par $\left[\frac{n_\alpha}{m_\alpha^*} + \frac{n_\gamma}{m_\gamma^*} \right]^{-1}$ où les indices α et γ correspondent à l'orbite fermée et l'orbite ouverte respectivement. Dans nos composés, il apparaît l'orbite β qui correspond à un mélange des deux lorsque les électrons d'une bande franchissent le petit gap qui séparent les deux orbites par effet tunnel. Lang et al [Lang92b] ont ainsi obtenu pour NCS : $n_\alpha \approx 2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, $n_\beta \approx 1.2 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ d'où n_γ qui est la différence des deux $n_\gamma \approx 1.0 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. Pour les masses effectives (en unités de la masse de l'électron libre) : $m_\alpha^* \approx 3.5$, $m_\beta^* \approx 6.9$ et finalement $m_\gamma^* \approx 9$ [Sasaki90]. Par conséquent les porteurs (électrons) sur l'orbite ouverte γ ont une masse effective très élevée et sont en grand nombre. En appliquant la pression hydrostatique sur NCS, les mesures de masse effective ont montré une très forte chute des deux masses m_α^* et m_β^* [Caulfield94]. En appliquant une pression négative (hydrostatique ou chimique), on peut considérer que, à l'approche de la transition, ces masses effectives sont beaucoup plus élevées.

Une possibilité serait la suivante : un des deux types de porteurs conduit à l'isolant de Mott à basse pression, les autres porteurs à la supraconductivité. Pour une des deux bandes, la masse effective diverge à la transition de Mott, la densité de ces porteurs peut éventuellement être modifiée mais ceci ne joue pas beaucoup de rôle. Par contre, les porteurs de l'autre bande (bande 'conductrice') ont une masse effective finie qui augmente très vraisemblablement à l'approche de la transition de Mott par interaction avec les électrons de la bande 'isolante'.

Ainsi, à l'approche de la transition de Mott, $\left[\frac{n_\alpha + n_\gamma}{m_\alpha^* + m_\gamma^*} \right]^{-1} \approx \frac{m_x^*}{n_x}$ où x représente l'indice de l'orbite 'conductrice'. Donc la longueur de pénétration augmente toujours à 'basse pression' mais reste finie sans diverger autorisant donc le maintien de la supraconductivité coexistant avec l'état isolant de Mott et l'antiferromagnétisme. D'après Lang et al [Lang92b], la bande 'conductrice' serait plutôt l'orbite γ , la bande 'isolante', l'orbite α . Pour cela, ils s'appuient sur leur détermination expérimentale de la longueur de pénétration et trouvent que si on ne tient compte que de l'orbite γ , il y a un excellent accord entre leur mesure expérimentale de $\lambda(0,52\mu\text{m})$ et celle calculée. Néanmoins, si ils tiennent compte des deux branches de porteurs, ils arrivent à $0,7\mu\text{m}$ plus proche du milieu de la fourchette des estimations.

Cependant, dans un supraconducteur avec une surface de Fermi cylindrique, il existe une relation entre H_{c2} , T_c et la masse effective [Schofield97, MacKenzie03] (en unités SI) :

$$\mu_0 H_{c2} = 3.53 \Phi_0 \left(\frac{k_B T_c}{\hbar^2} \right)^2 \left(\frac{m_i^*}{k_F^i} \right)^2 \quad (20)$$

Dans un système à plusieurs bandes, c'est la bande qui donne le H_{c2} le plus élevé qui donne la valeur finale, donc celle qui a la masse effective la plus élevée. Pour NCS, si on considère la bande γ , on trouve une prédiction : $H_{c2}=5,96\text{Tesla}$. Cette valeur est en accord absolument remarquable avec nos observations expérimentales et correspond encore mieux avec les mesures de H_{c2} obtenues par d'autres groupes [Lang94]. Si on considère la bande α , l'estimation donne un champ dix fois plus faible à cause du carré dans la formule précédente. Ceci indique clairement que la bande γ contribue à la supraconductivité à moins que cette similarité est fortuite.

Si on considère I_3 , on a $m_\alpha^* \approx 1.9$, $m_\beta^* \approx 3.9$, [Balthes02], on a toujours un facteur 2 entre les deux masses effectives, ce qui laisse encore prévoir une masse effective très élevée pour m_γ^* qui va rester de l'ordre de 9 à 10. On remarque tout de même ici que la masse effective de l'orbite α est très faible comparée à NCS en accord avec un 'éloignement' plus élevé par rapport à la transition de Mott. Sans calcul, les résultats sont déjà indiqués dans le tableau IV. En effet, la formule (20) nous indique que $\xi \propto 1/T_c$ et nous donne même le rapport $2\Delta/T_c$. Cette formule montre que l'évolution de ce rapport avec la pression traduit simplement l'évolution de la masse effective avec la pression : plus la masse effective est élevée, plus le rapport $2\Delta/T_c$ est élevé. En prenant $m_\gamma^*=9$ pour I_3 , on obtient une estimation : $\mu_0 H_{c2}=0.9\text{Tesla}$. En prenant notre valeur de H_{c2} , on obtient $m_\gamma^* \approx 5.7$, ce qui n'est pas absurde. Ici encore, l'utilisation de la masse effective de la bande α donnerait $\mu_0 H_{c2} \approx 0.04\text{Tesla}$.

Pour Br à pression ambiante, l'observation des oscillations de Haas-van Alphen ou Schubnikov-de Haas est très difficile sauf sous pression

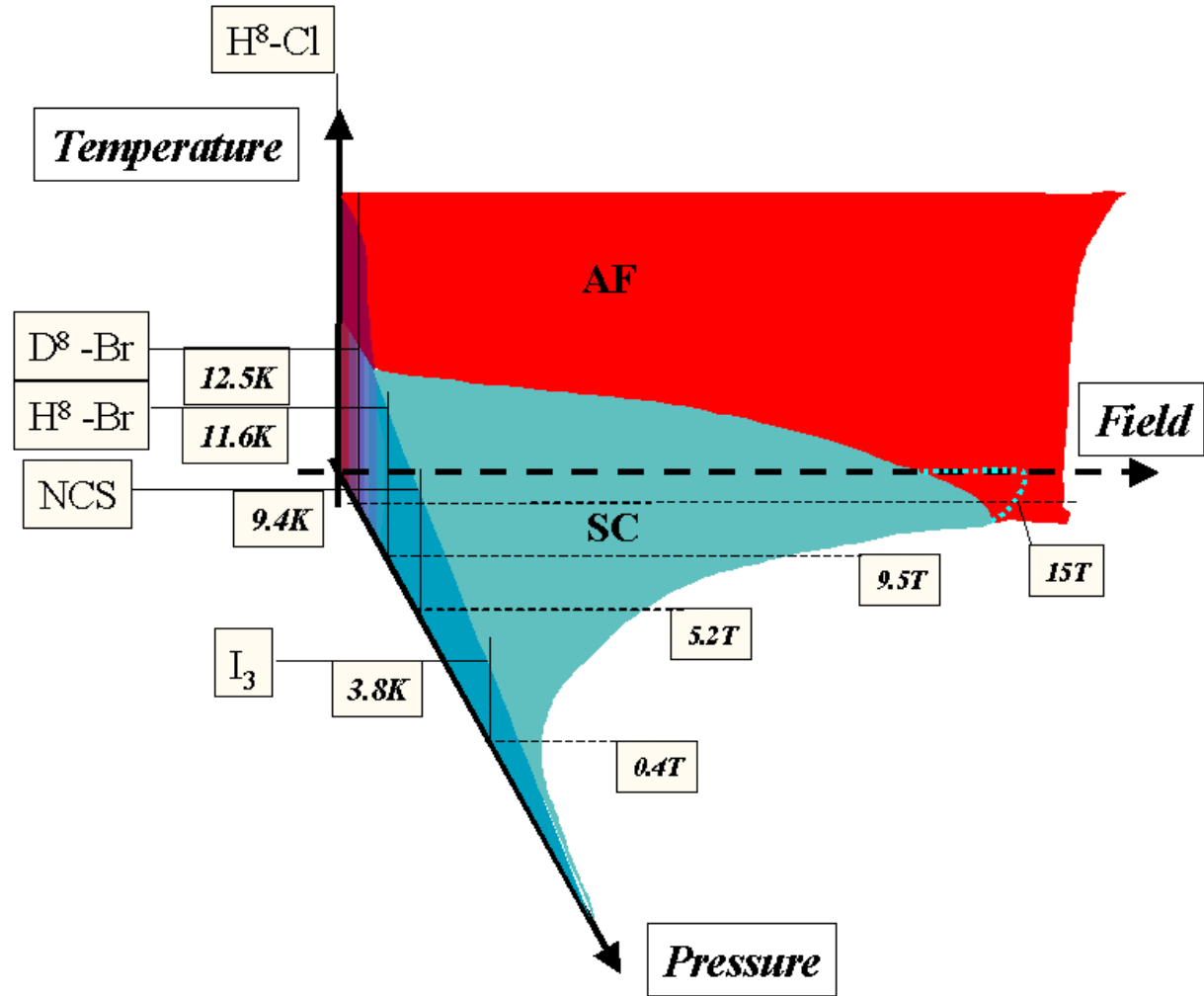
[Kartsovnik95]. Il est vraisemblable que la conclusion aurait été identique vraisemblablement un rôle majeur joué par la bande γ ouverte.

Il est important de remarquer que nos observations et conclusions sont très proches de ce qui a été observé dans Sr_2RuO_4 [MacKenzie03] qui est un système possédant 3 bandes α , β et γ de masses effectives 3.3, 7.0 et 16.0 respectivement. Dans ce composé, c'est la bande γ qui conduit à la supraconductivité et l'accord entre détermination de H_{c2} expérimentale et théorique via la relation (18) est remarquable. Dans ce même composé les bandes α - β (qui traduisent plutôt les aspects unidimensionnels de la structure contrairement aux BEDT) conduisent à une transition de Mott sélective qui n'agit que sur ces bandes dans les alliages $\text{Ca}_x\text{Sr}_{2-x}\text{RuO}_4$ [Anisimov02]. Finalement, on peut estimer la masse effective des porteurs à partir de la relation (18). Ainsi pour D8-Br, avec $\mu_0 H_{c2} = 15$ Tesla, on obtient $m^*_{\gamma} \approx 10$, compatible avec une augmentation de la masse effective à l'approche de la transition de Mott.

VII Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons déterminé pas à pas le diagramme de phase de vortex dans un supraconducteur organique quasi-bidimensionnel de la famille κ -(BEDT-TTF)₂X. Les différentes lignes caractéristiques accessibles par mesures de transport ont été présentées et analysées. Le diagramme de phase de ces composés est indiqué sur la figure 25 précisé sur la figure 30. La figure 31 présente le diagramme de phase pression-température complet avec les paramètres de chacun des composés. Nous avons pu séparer différents régimes de piégeage et un cross-over dimensionnel en champ magnétique. D'autre part, nos déterminations conduisent à des estimations des rapports d'anisotropie et des longueurs de pénétration dans les différents composés. Nos 'lois d'échelle' simples permettent d'étendre notre étude à d'autres composés lamellaires quel que soit leur nature chimique...

Dans le chapitre suivant, nous étudierons les supraconducteurs dits quasi-unidimensionnels tels que $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ qui, a priori possèdent une anisotropie extrêmement élevée. Nous allons voir que ce composé est en fait un supraconducteur faiblement anisotrope où les fluctuations jouent un rôle nettement moins important.



	D8-Br	Br	NCS	I ₃	YBCO	BSCCO 2212
T _c (K)	12.5	11.6	9.4	3.8	92	85
H _{c2} (0) (kOe)	150	95	52	3.3		
ξ (nm)	4.6	5.9	7.8	31.5	1.2-1.8	1.5-2.0
s (nm)	1.48	1.48	1.52	1.55	1.2	1.5
γ	100	115	170	360	5-7	600
λ (μm)	0.77	0.75	0.57	0.45	0.15	0.15
κ	165	125	73	14	100	90
ξ _⊥ (nm)	0.05	0.05	0.05	0.05	0.5	0.5

Figure 31 : Résumé des différentes propriétés des composés de la famille κ -(BEDT-TTF)₂X. Les valeurs pour D8-Br sont issues du dernier chapitre.

CHAPITRE II :

ETAT MIXTE DE (TMTSF)₂ClO₄

L'objet de ce chapitre est de voir comment les modèles présentés au chapitre précédent peuvent être adaptés aux matériaux quasi-unidimensionnels de la famille (TMTSF)₂X où X est un anion monovalent. En quelque sorte, les supraconducteurs quasi-unidimensionnels de la famille (TMTSF)₂X sont-ils identiques aux κ -(BEDT-TTF)₂X? Nous ne considérerons que le cas de (TMTSF)₂ClO₄ qui est supraconducteur à pression ambiante avec $T_c \approx 1.2-1.4\text{K}$. Comme leur surnom le laisse présager, ces matériaux vont présenter une forte anisotropie intra-plan.

La physique de ces matériaux n'étant pas l'objet de ce rapport, nous nous placerons dans le régime basse température $T \ll 10\text{Kelvin}$ qui est le régime qui vérifie $T < t_\perp \approx 1\text{meV} \approx 10\text{K} < t_b = 25.4\text{meV} < t_a = 258\text{meV}$. Nous avons vu au chapitre précédent que la détermination de $t_\perp$ était quelque chose de difficile dans ces matériaux moléculaires. Cependant, ici, on est sûr de la valeur élevée (comparée à la température critique supraconductrice) de $t_\perp$ car l'effet Hall quantifié (signature d'un système de dimensionnalité inférieure à 3) n'apparaît à basse température qu'au delà de quelques Tesla dans ces composés (typiquement au moins 4 Tesla)[Chaikin96]. D'un point de vue transport électronique, la situation est donc complètement différente des composés quasi-bidimensionnels de la famille κ -(BEDT-TTF)₂X. Ici le rapport¹⁵ $t/t_\perp$ est voisin 50 au lieu de 350 à 2500 dans les composés bidimensionnels étudiés au chapitre précédent, ce qui indique une anisotropie beaucoup plus faible a priori. De plus, les estimations de la longueur de cohérence perpendiculairement aux plans indiquent que celle-ci est légèrement inférieure ou du même ordre de grandeur que la distance entre 'plans' formés par les axes cristallins a et b. Ceci confirme la possibilité d'une supraconductivité faiblement anisotrope.

Les parties de ce chapitre suivront le plan du chapitre précédent. Cependant, il faut noter que les composés de la famille (TMTSF)₂X présentent une difficulté expérimentale de taille surtout à pression ambiante. En effet, en mesures de résistivité selon les chaînes les plus conductrices (ρ_a), lors du refroidissement, il apparaît très vite des 'micro-cassures' qui entraînent l'existence de jonctions au sein de l'échantillon (on peut éventuellement parler de 'joints de grain'). Ces micro-cassures s'observent uniquement dans la résistivité le long des chaînes conductrices (direction a) et non dans la direction transverse aux plans ab (notée c au lieu de c* pour simplifier). Ceci indique que ces cassures conduisent à la formation de jonctions le long des chaînes. Ainsi les

¹⁵ Nous prenons pour les composés quasi-unidimensionnels $t = \sqrt{t_a t_b}$.

mesures de résistivité sont pour la plupart entachées de ce problème. La figure 1 présente un exemple lié à nos mesures.

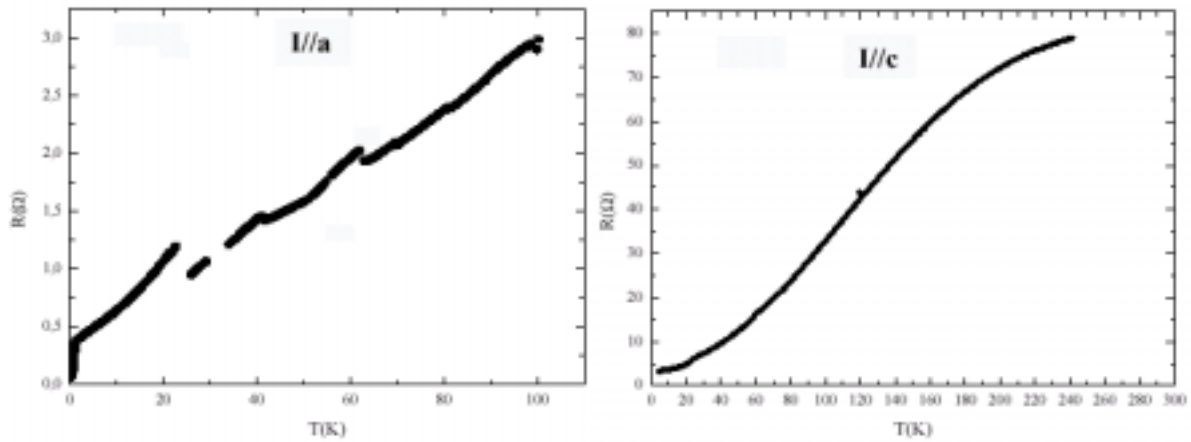


Figure 1 : Mesures de résistivité à haute température selon les chaînes (ρ_a) et la direction la moins conductrice (ρ_c).

La totalité des résultats présentés sur ce composé seront des mesures de transport dans la direction c. Nous allons voir que ceci n'est pas très gênant pour l'étude de ce composé. La première partie de ce chapitre consistera à déterminer les lignes du diagramme de phase supraconducteur ainsi que les caractéristiques du piégeage dans ce composé. Dans la deuxième partie, nous nous intéresserons à comparer les résultats sur les deux familles de composés $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ et $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{X}$.

I Diagramme de phase de $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$:

1) Champ critique supérieur :

Nous allons utiliser une méthode très similaire à celle utilisée dans les BEDTs. La figure 2 nous montre les courbes de résistivité inter-plans en fonction de la température à différents champs magnétiques. La première différence clairement visible avec les BEDTs est l'absence totale de pic dans la résistivité ρ_c . Nous remarquons également que les transitions résistives sont plus raides. Ceci est essentiellement lié au fait que les fluctuations dans ce composé sont plus faibles. En utilisant les valeurs de la littérature, $\gamma \approx 30$, $\lambda = 0,5 \mu\text{m}$ et $\kappa = 10$ [Mansky95], le nombre de Ginzburg est de l'ordre de $3 \cdot 10^{-3}$ dans $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$.

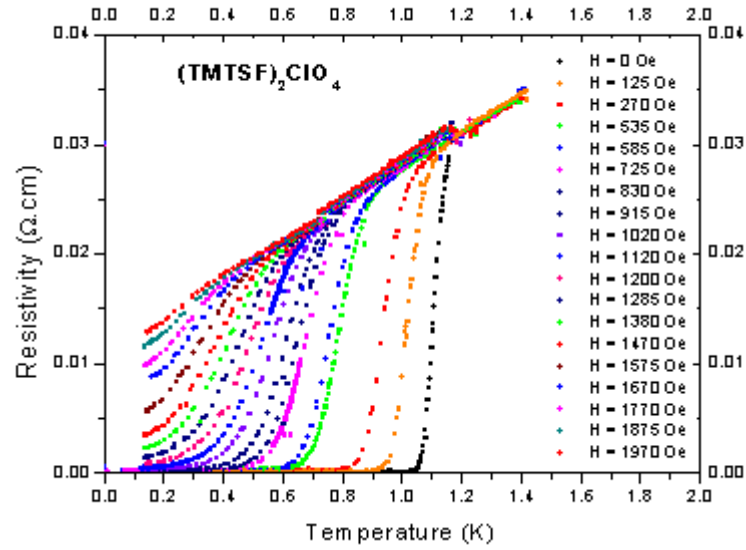


Figure 2 : Mesures de résistivité selon la direction c ([Joo03]).

La figure 3 représente la détermination du champ critique supérieur en utilisant le modèle de Ullah et Dorsey de manière identique à ce qui a été réalisé dans les BEDTs [Akaaboune02].

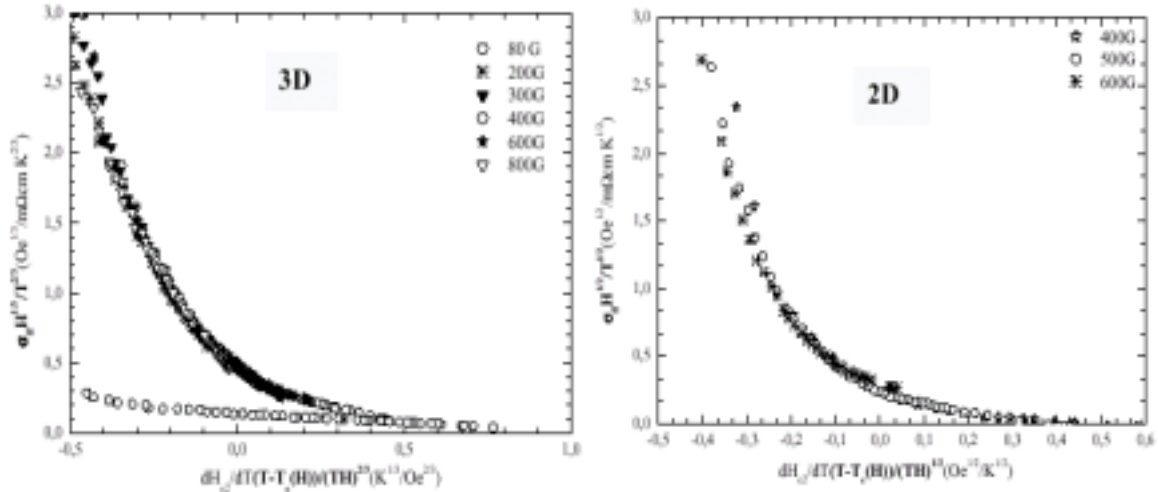


Figure 3 : Analyse des fluctuations selon la direction c en utilisant la méthode de Ullah & Dorsey en supposant les fluctuations de nature 3D ou 2D.

Contrairement aux BEDTs, l'ajustement par des fluctuations 2D est extrêmement difficile ce qui confirme la situation assez tridimensionnelle de notre composé. La ligne du champ critique supérieur est représentée sur la figure 4a pour un échantillon. Ici encore la magnétorésistance devient rapidement gênante. Jusqu'à présent, dans la littérature de ces composés, H_{c2} est déterminé en utilisant des critères de résistance. Nos résultats sont en accord avec une détermination de H_{c2} en utilisant le coude de résistivité ('onset'). Donc pour ce composé, le critère de résistivité (coude de résistivité) a un sens physique comme détermination de H_{c2} . En utilisant ce critère pour l'échantillon présenté sur la figure 2, nous obtenons la courbe de la figure 4b. Nous remarquons alors

que, contrairement aux BEDTs, un ajustement de la ligne $H_{c2}(T)$ par une loi parabolique est impossible.

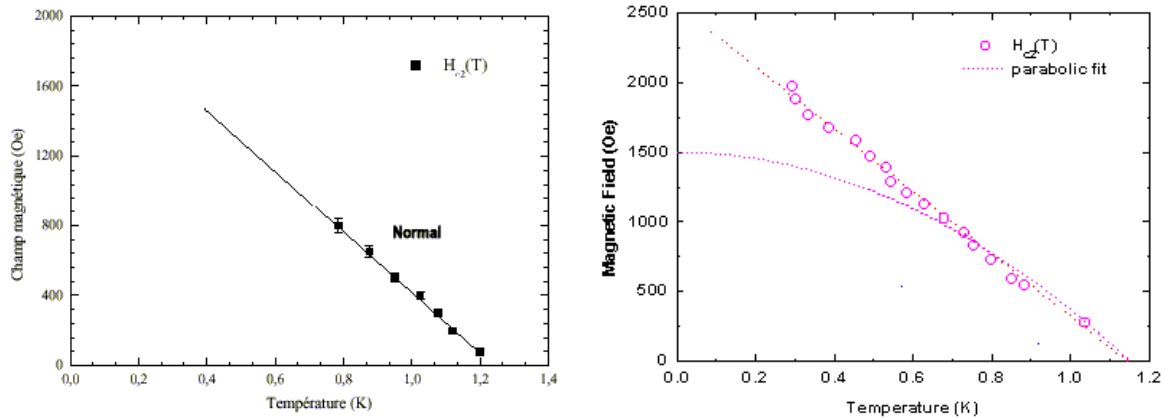


Figure 4 : Détermination du champ critique supérieur : à gauche, en utilisant les lois d'échelle; à droite, en utilisant un critère de résistance. Les lignes droites sont des guides pour les yeux et la ligne courbe une tentative d'ajustement parabolique.

2) Ligne de fusion du réseau de vortex :

Ici encore, la ligne de fusion est déterminée comme la ligne où la résistance s'annule. La figure 5 représente cette ligne avec la ligne H_{c2} pour deux échantillons de $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ mesurés selon ρ_c . On remarque immédiatement qu'un ajustement par une loi de puissance $(1-T/T_c)^\alpha$ donnerait un coefficient α proche de 1 au voisinage de T_c , comportement encore très différent de celui observé dans les BEDTs. Ceci est lié au fait que la loi en $H^{-1/2}$ de l'énergie d'activation est remplacée par une loi en H^{-1} (voir 3)). A bas champ magnétique, en deçà de 500Oe, la ligne de fusion peut être ajustée par la loi : $H_m = 650 * (1/T - 1/T_c)$ où H est en Oe.

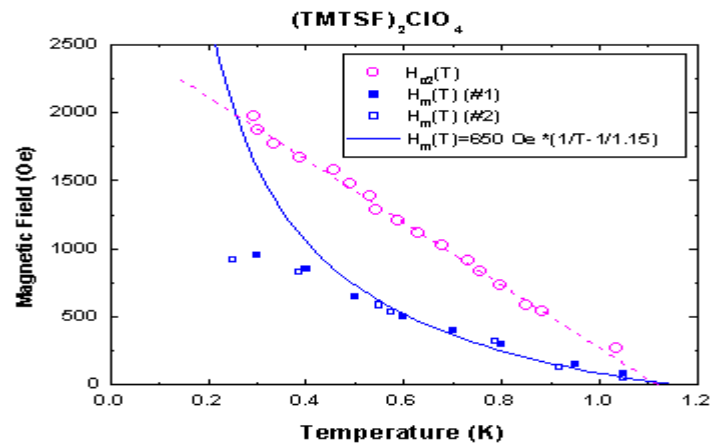


Figure 5 : Diagramme de phase (H, T) de $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ représentant la ligne de champ critique supérieur ainsi que la ligne de fusion. La ligne pointillée est un guide pour les yeux, la ligne continue est un ajustement de la ligne de fusion par une loi en $(1/T - 1/T_c)$.

A plus fort champ magnétique, on s'écarte logiquement de la loi précédente. Néanmoins, il est difficile de conclure car la ligne de fusion va saturer aux plus basses températures. On remarque ici que la ligne de fusion va rejoindre l'axe des températures nulles très en deçà du champ critique supérieur (à environ $H_{c2}(0)/2$). Ceci peut éventuellement s'expliquer par le fait que le courant critique est très faible dans (TMTSF)₂ClO₄ et qu'on observe donc très vite une dissipation. On pourrait imaginer une fusion quantique d'un réseau 2D comme pour les BEDTs, le paragraphe suivant va nous montrer que ceci est peu vraisemblable.

3) Piégeage des vortex :

Pour continuer le parallèle effectué avec les BEDTs, il est important de déterminer les caractéristiques de piégeage des vortex dans ce composé. Ici encore, nous avons remarqué qu'à l'approche de la ligne de fusion, la résistivité présentait un comportement activé thermiquement. De la linéarité de $\log(\rho)$ en fonction de $1/T$, nous pouvons de nouveau en déduire que l'énergie d'activation peut se mettre sous la forme $U(H,T)=U_0(H)(1-T/T_c)$ et on peut de nouveau chercher la dépendance du préfacteur, $U_0(H)$ en fonction du champ magnétique. La figure 6 représente cette évolution pour un échantillon de (TMTSF)₂ClO₄. On remarque une propriété importante : on observe plutôt une loi en H^{-1} au lieu de $H^{-1/2}$, à bas champ magnétique. Ceci indique que les modèles développés pour les BEDTs ne peuvent plus s'appliquer à notre composé. A fort champ magnétique, une loi logarithmique reste plausible comme le montre la figure 6 mais l'extrapolation donnant une énergie d'activation nulle est très en deçà de $H_{c2}(0)$ contrairement aux BEDTs. Une loi en $1/H$ a déjà été rapportée dans les supraconducteurs à haute température critique tels que HgBa₂CaCu₂O_{6+δ} [Kang97] ou HgBa₂Ca₂Cu₃O_{8+δ} [Kim00]. Cette dépendance a été prévue dès 1988 par Yeshurun et Malozemoff pour des systèmes faiblement anisotropes [Yeshurun88]. Selon ce modèle, l'énergie d'activation pour un système de vortex très tridimensionnel varie de la manière suivante :

$$U(H,T) = \frac{\Phi_0^3}{8\pi^2 \gamma \lambda_{ab}^2(0) l_c} (1 - T/T_c) H^{-1} \quad (1)$$

l_c est la longueur de corrélation du vortex dans la direction c . Dans un système très tridimensionnel, on s'attend donc à ce que la longueur l_c soit très grande devant la distance entre les 'plans', s . Pour cela, nous allons utiliser les valeurs de λ et de γ de la littérature rappelées précédemment. Le préfacteur devant $(1 - T/T_c)H^{-1}$ trouvé expérimentalement est de 9.8 kOe (avec U en Kelvin). Ceci donne d'ailleurs un facteur $K \approx 15$ entre l'ajustement de la ligne de fusion et la loi d'activation voisin des valeurs dans les BEDT et confirme l'existence des déformations plastiques pour le déplacement des vortex. On en déduit que pour des champs inférieurs à environ 600Oe, la longueur l_c est de l'ordre de 100nm,

c'est à dire quasiment 100 fois la distance 'inter-plans' s et même plus si on considère que dans (TMTSF)₂ClO₄, l'approximation $s=c$ est certainement fausse. Ce modèle permet donc de dire que même si le modèle est très différent de celui appliqué dans les BEDTs, les vortex sont franchement de nature tridimensionnels à faible champ magnétique.

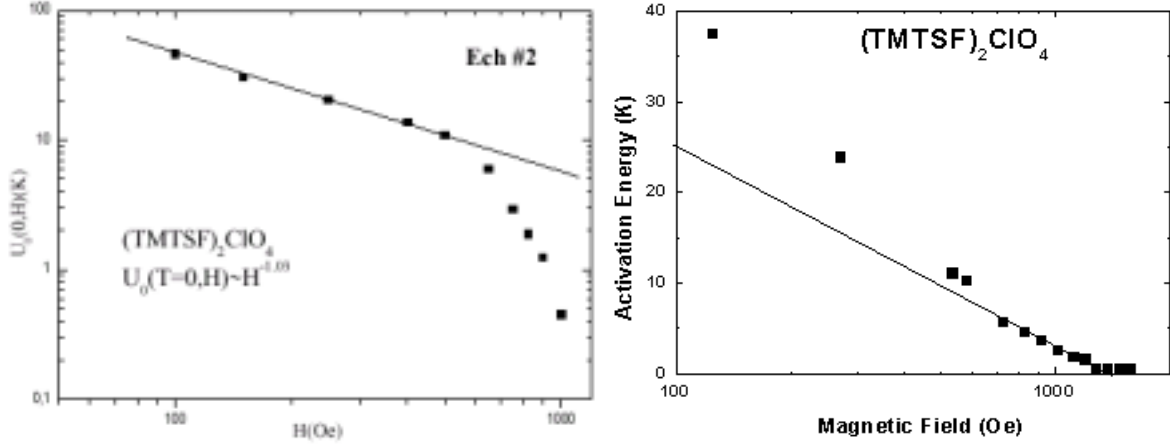


Figure 6 : Variation de l'énergie d'activation en fonction du champ magnétique dans (TMTSF)₂ClO₄.

Pour comprendre cette différence majeure avec les BEDTs, il faut considérer la longueur de cohérence perpendiculairement aux plans : dans les BEDTs, toutes les valeurs de la littérature ainsi que notre détermination indique une valeur très inférieure à la distance entre plans. Par contre, dans (TMTSF)₂ClO₄, la seule estimation existante indique une valeur de l'ordre de 1nm, alors que le paramètre de maille, c , est de l'ordre de 1,3nm. Ceci présupposait déjà un fort couplage dans (TMTSF)₂ClO₄. Néanmoins, la fiabilité des mesures de ξ_c sont souvent sujettes à caution étant donné la manière indirecte de leur détermination. Néanmoins, cette valeur élevée de ξ_c est tout à fait plausible, dans la mesure où nos mesures de ρ_c ne présentent aucun pic signe de l'existence d'une éventuelle ligne de découplage dans l'état supraconducteur. L'ensemble de ces observations indiquent bien que (TMTSF)₂ClO₄ est très faiblement anisotrope (au moins par comparaison avec les BEDTs). Nous pouvons tout de même continuer à étudier l'évolution de l'énergie de piégeage avec le champ magnétique. Dans les BEDTs, nous avons montré que la transition entre système 3D et 2D de vortex était certainement assez continue, mais que le champ où l'énergie de piégeage s'écartait de la loi de puissance marquait tout de même un changement de régime vers un système 2D et avons attribué ceci au champ de cross-over 3D-2D. Comme le montre la figure 6, dans un certain régime de champ magnétique, il est possible d'ajuster l'énergie d'activation par la loi suivante : $U_0(H) = -9.5 \ln(H/1385)$. Si on utilise le même modèle que pour les BEDTs, c'est à dire le démêlement des vortex (formule (12) du chapitre I), on obtient un préfacteur devant le logarithme de 3,2 en utilisant $\lambda = \sqrt{\lambda_a \lambda_b} = 2 \mu m$ avec les valeurs indiquées dans l'introduction et $s=c=1.3nm$.

Cette analyse reste possible, néanmoins il existe une idée plus simple. Etant donné la valeur de la longueur de corrélation de long de l'axe c à 600Oe, il est difficile de parler de cross-over dimensionnel à ce champ. On peut donc continuer à appliquer le même modèle qu'à bas champ magnétique mais en supposant que la longueur de corrélation varie avec le champ magnétique. Si on utilise donc ce modèle, et que, à 600Oe, la longueur de corrélation est de l'ordre de 100 c , il faut trouver le champ magnétique pour lequel, l'énergie U_0 est 100 fois plus faible que la ligne continue tracée. Nous trouvons un champ de l'ordre de 1600Oe, ce qui est plus proche de H_{c2} .

4) Courant critique :

L'avantage des conducteurs moléculaires quasi-unidimensionnels est de présenter à priori un courant critique beaucoup plus faible que les BEDTs dans la mesure où la T_c est plus faible. Expérimentalement, ceci n'est pas si simple. En effet, les effets de chauffage sont aussi très forts car la résistance des contacts n'est jamais très basse. De plus, l'effet de chauffage est relativement plus important aux très basses températures nécessaires pour effectuer les mesures.

On ne considère pour le moment que la situation où le champ magnétique appliqué est nul. La figure 7 représente la variation de dV/dI en fonction du courant appliqué. Ces mesures sont effectuées en continu dans la mesure où la modulation sinusoïdale δI est ajoutée à un courant I qui varie continûment de 0 à une valeur finie. L'effet de chauffage est clairement visible dans le sens que dès que le pic dans la dérivée est franchi, on observe une augmentation de la résistance différentielle avec le courant. On pourrait toujours déterminer la température exacte qui correspond à cette valeur de résistance dans l'état normal. Néanmoins, ceci est inutile car on remarque immédiatement que quelque soit la température, la résistance différentielle est supérieure à la valeur à courant nul à 1,3Kelvin. Ceci indique tout simplement que le 'courant critique' qui peut être extrait de ces courbes n'est pas le courant critique mais le courant pour lequel, la température des électrons dans l'échantillon atteint T_c et ce quelque soit la valeur affichée par le thermomètre de mesure.

Une amélioration possible est de réaliser des mesures de courant pulsé qui permettraient de minimiser ces effets de chauffage. Ceci est faisable, mais il faut de nouveau s'assurer que même une impulsion étroite ne conduit pas à des effets de chauffage. La figure 8 montre un exemple 'cauchemar' dans (TMTSF)₂ClO₄ où, à cause d'une résistance de contact élevé, on peut à partir d'une certaine amplitude de l'impulsion de courant observer la transition résistive dans la largeur du pulse, c'est à dire en moins de 100 μ s ici. Ceci indique que l'échantillon peut monter à plus de 1,2K en 50 μ s si la résistance des contacts est élevée (quelques dizaines d'Ohms). On remarque par contre quelque chose d'intéressant et de très important : si il suffit de 50 μ s pour chauffer les électrons de 100 à 1200mK, il suffit du même laps de temps pour les ramener à

l'équilibre. Ceci indique une excellente conductivité thermique dans ce composé et une présence importante de phonons. Ceci est en accord avec les observations de conductivité thermique réalisés dans ce composé [Belin97, 99a].

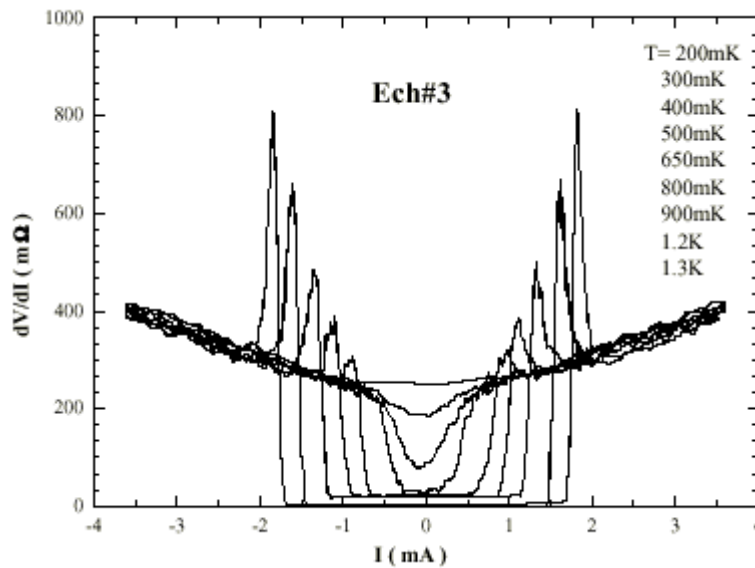


Figure 7 : Caractéristiques $V(I)$ dans la direction p_c en fonction de la température. Les températures indiquées sont celles lues sur le thermomètre et qui correspondent donc à la température à faible courant. Extraites de [Akaaboune02]

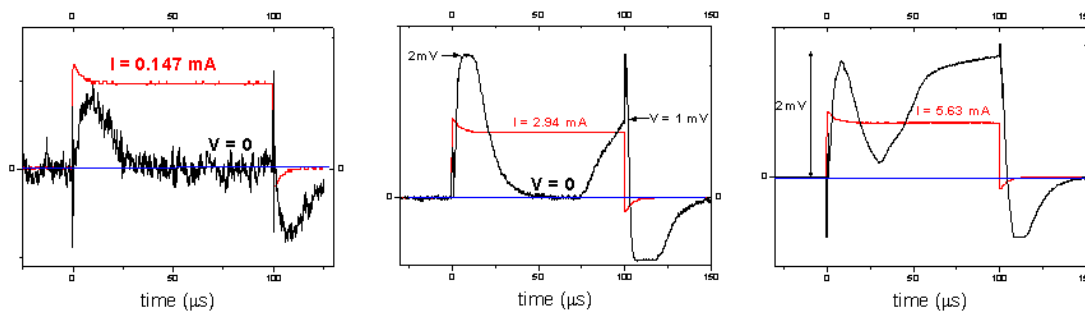


Figure 8 : Evolution temporelle du courant et de la tension en fonction de l'intensité de l'impulsion de courant [Joo03]. Les atténuations exponentielles sont liées à des décharges de capacités parasites du montage.

Ce ‘non-résultat’ peut paraître sans intérêt a priori. Cependant, ce résultat est fondamental pour la compréhension de la supraconductivité dans ces composés. En effet, l’expérience ‘clef’ [Lee02] qui semble faire croire que la supraconductivité est de type p dans ces composés est basée sur une mesure RMN-transport combinée. L’expérience est simple a priori : on envoie un pulse RMN extrêmement bref (mais très énergétique) et on mesure en même temps la résistance pour s’assurer qu’on est toujours dans l’état supraconducteur. Le problème est la définition du ‘en même temps’. La largeur du pulse RMN est de l’ordre de $3\mu\text{s}$ et est forcément assez intense pour ‘avoir du signal’. La mesure de transport doit donc être faite moins de $3\mu\text{s}$ après le déclenchement du pulse RMN et se terminer moins de $1,5\mu\text{s}$ après la fin du pulse RMN à cause de la rapidité de la réponse thermique de ce composé même à très basse température.

Or, la mesure de transport n'est effectuée que par extrapolation à $t \approx 0$ à partir de la courbe de résistivité obtenue à $t \geq 1$ ms après le déclenchement du pulse. Les auteurs en déduisent alors que l'échantillon 'était bien dans l'état supraconducteur' pendant le pulse RMN. Nos résultats montrent qu'il est fortement possible que l'intensité du pulse RMN soit suffisante pour que les électrons se retrouvent dans l'état normal d'où l'observation que $1/T_1$ est indépendant de la température et la conclusion erronée d'une supraconductivité triplet. Ainsi cette conclusion est fortement mise à mal par nos mesures expérimentales : les mesures RMN et de résistivité doivent être 'réellement' simultanées.

Pour être plus positif, on peut en améliorant les contacts, déterminer le courant critique dans (TMTSF)₂ClO₄. Dans la réalité, même avec des contacts d'au plus 1Ω , l'effet de chauffage est toujours le plus fort surtout que des effets capacitifs nous obligent à utiliser des pulses de largeur supérieure à $50\mu s$. Nous ne pouvons donner qu'une limite inférieure à ce courant critique qui est beaucoup plus élevée que la valeur trouvée par les mesures en continu : il y a au moins un facteur 10. Ainsi, $I_c(0)$ est supérieur à $10^3 A/cm^2$ dans la direction c. Cependant, aucune marque d'hystérésis dans la caractéristique $V(I)$ n'est visible contrairement aux composés κ -(BEDT-TTF)₂X. Ainsi comme dans les BEDTs, une détermination expérimentale correcte du courant critique reste à effectuer par mesures de transport. En présence d'un champ magnétique, le courant critique diminue évidemment. Ici encore faute d'une mesure exacte, il est difficile de tirer des conclusions précises.

5) Conclusion :

Dans notre analyse de (TMTSF)₂ClO₄, une ligne a totalement disparue : la ligne de découplage. En effet, personne ni nous-même n'avons pu observer une remontée de la résistance selon c avant la re-diminution de celle-ci à très basse température. Cette absence de 'ligne de découplage' est la signature que ce composé est faiblement anisotrope. L'ensemble des résultats présentés dans ce chapitre confirment cette basse dimensionalité et que (TMTSF)₂ClO₄ doit être considéré comme un supraconducteur tridimensionnel faiblement anisotrope (dans son état supraconducteur). Pour l'anisotropie, nous garderons celle de la littérature faute d'expressions la faisant intervenir explicitement.

II Comparaison (TMTSF)₂ClO₄ - κ -(BEDT-TTF)₂X :

L'objet de cette partie est de s'interroger sur la très grande différence entre les deux familles de composés et d'essayer de comprendre d'où vient celle-ci. La figure 9 présente la variation de l'anisotropie en fonction du paramètre c des différents composés abordés dans ce mémoire en rajoutant deux supraconducteurs à haute température critique. On remarque que l'anisotropie

diminue avec c . Au premier abord, ceci est assez logique car, comme nous l'avons déjà signalé, plus c est grand, moins les plans sont couplés et donc $t_\perp$ est faible. D'autre part, tous les composés moléculaires présentés ici ont des intégrales de transfert dans les plans (où les chaînes) très voisins et de l'ordre de 0.1eV. La deuxième surprise est la remarquable relation exponentielle entre l'anisotropie et ce paramètre de maille. Ceci est vraisemblablement fortuit mais cohérent avec le fait que l'intégrale de recouvrement varie très rapidement (peut-être de manière exponentielle) avec la distance entre les sites. La différence d'anisotropie entre Br et D8-Br est attribuable uniquement à la petite modification de la surface de Fermi lié à une maille très légèrement supérieure pour D8-Br que Br sans que c ne change : la différence vient de la différence entre les intégrales de transfert dans les plans. Si la section de la maille dans les plans conducteurs est plus grande, l'intégrale de transfert dans les plans est plus faible et donc l'anisotropie plus faible. C'est exactement ce que nous avons observé. Nous avons également rajouté les $(\text{TMTTF})_2\text{X}$ dont nous présenterons brièvement quelques résultats au chapitre suivant. Aucun des composés de cette famille présentant un état supraconducteur ne présente de phases 'onde de densité de spin induites par le champ magnétique' donc pas d'effet Hall quantifié. Il est possible que celles-ci existent en très fort champ magnétique. Ceci indique néanmoins que le couplage suivant c est très vraisemblablement plus fort dans les TMTTF que dans les TMTSF et donc leur anisotropie est plus faible.

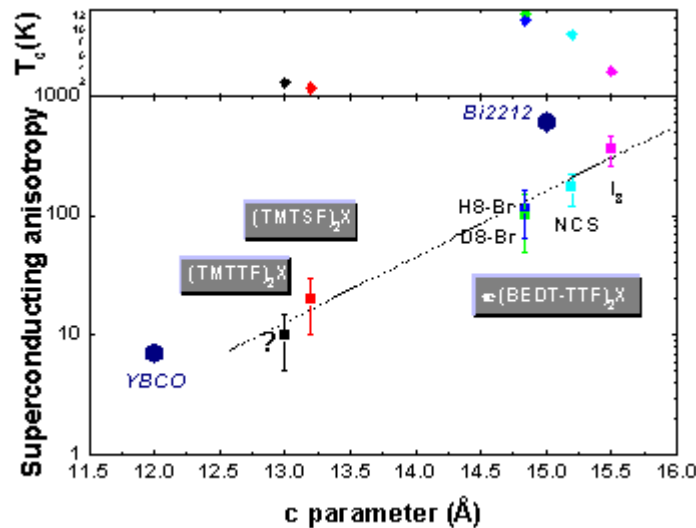


Figure 9 : Anisotropie de différents composés en fonction de leur paramètre de maille dans la direction de plus faible conductivité.

CHAPITRE III :

COEXISTENCE

MAGNETISME-SUPRACONDUCTIVITE

DANS LES MATERIAUX MOLECULAIRES

Les diagrammes de phase génériques des conducteurs moléculaires présentés en introduction indiquent une forte proximité des phases supraconductrice et isolante magnétique (phase onde de densité de spin - incommensurable- dans les sels de Bechgaard ou de Fabre, phase antiferromagnétique –commensurable- dans les phases κ -(BEDT-TTF)₂X). Depuis la découverte de la supraconductivité dans les conducteurs moléculaires, la nature de la transition de phase entre ces deux états et la manière dont on passe d'une phase à l'autre a fait couler de l'encre surtout dans les premières années de cette supraconductivité. Le troisième article sur la supraconductivité organique [Greene80] qui reproduisait donc la découverte orcéenne lance d'ailleurs le débat en proposant une supraconductivité 'filamentaire' à partir des mesures sous champ magnétique (le champ était appliqué dans la direction b) car ils observent l'état supraconducteur précédé par une remontée de la résistance due à l'état onde de densité de spin. Ensuite, un certain nombre d'articles théoriques [Yamaji82, Yamaji83] ont étudié la question de la coexistence de ces deux phases au début des années 80. Le débat semblait ainsi clos : il n'y a pas de coexistence de phases magnétisme - supraconductivité dans les sels de Bechgaard même si la transition de phase est du premier ordre.

Pourtant, la question se pose à la lumière des deux chapitres précédents et surtout de celui consacré à la famille des κ -(BEDT-TTF)₂X. Il est évident que les propriétés supraconductrices seront nécessairement modifiées à l'approche de l'état isolant. En effet, un état isolant est caractérisé par une densité nulle de porteurs à température nulle. Si cette densité de porteurs s'annule dans l'état isolant, alors, la longueur de pénétration d'un état supraconducteur homogène doit diverger à l'approche de l'état isolant. D'autre part, si la densité de porteurs devient presque nulle, le nombre d'électrons dans le cœur d'un vortex devient lui aussi très faible sauf si celui-ci est de diamètre très important. Un vortex sans électrons normaux est un vortex 'Josephson' et apparaît lorsque le champ magnétique est strictement parallèle aux plans supraconducteurs dans un supraconducteur lamellaire [Feinberg90]. Si ce type de vortex existe pour certaines orientations du champ magnétique par rapport aux directions cristallographiques, il existe nécessairement des orientations pour lesquelles, il existe des vortex avec cœurs normaux. En bref, si la supraconductivité

homogène veut survivre au voisinage d'un état isolant, alors l'état supraconducteur est caractérisé par une longueur de pénétration quasi-infinie et une longueur de cohérence nécessairement très grande donc un champ critique supérieur extrêmement réduit : par conséquent, la température critique est nécessairement nulle (cf figure 1a). Ainsi les états magnétiques et supraconducteurs sont séparées par un 'point critique quantique'. Le diagramme de phase ainsi tracé ressemble étrangement au diagramme de phase générique des supraconducteurs dits à haute température critique dopés en trous.

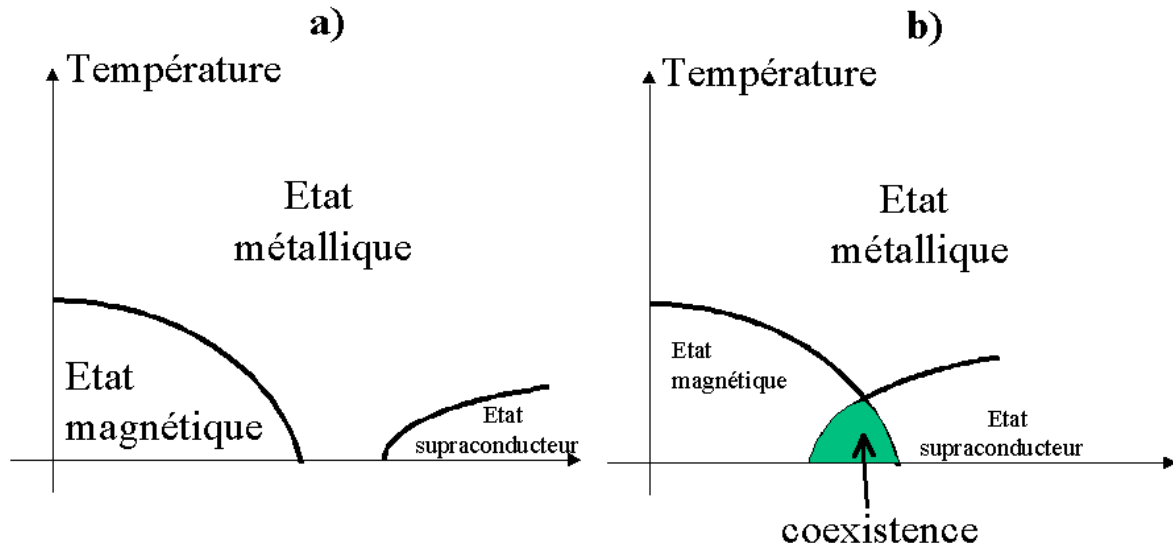


Figure 1: Compétition entre un état magnétique (isolant plus généralement) et un état supraconducteur : a) les deux états se repoussent b) les deux états coexistent dans une certaine région du diagramme de phase. L'axe horizontal n'est pas précisé et est un paramètre pertinent qui modifie les propriétés physiques : pression hydrostatique, dopage ou concentration chimique.

L'autre possibilité est que la supraconductivité et l'état isolant ne soient pas homogènes et que chaque état fondamental vit sa vie indépendamment de l'autre et établit une région étanche (paroi) à l'autre état électronique antagoniste (figure 1b). Ainsi, l'état supraconducteur peut persister tant que la taille des domaines supraconducteurs est suffisante pour stabiliser cet état fondamental. La limite de taille est d'ailleurs une question qui relève plus de la physique mésoscopique que de la physique macroscopique. En dessous de cette taille critique, les nodules peuvent éventuellement rester métalliques (sans devenir supraconducteurs) noyés dans une masse isolante. La température critique de supraconductivité est fixée par les paramètres physiques propres aux domaines métalliques (paramètres de maille, couplages transverses...), la température critique de l'état isolant est elle fixée par les paramètres physiques propres aux régions isolantes qui sont donc nécessairement différents. Cette situation de coexistence ressemble d'ailleurs au mélange eau-savon (ou autres systèmes lyotropes) où chaque molécule de savon comporte une terminaison hydrophile et l'autre hydrophobe conduisant à un diagramme de phase 'théorique' très riche

avec formation de domaines sous formes de micelles, cylindres, ou plans parallèles selon la concentration relative eau-savon (figure 2) [Hendrix88].

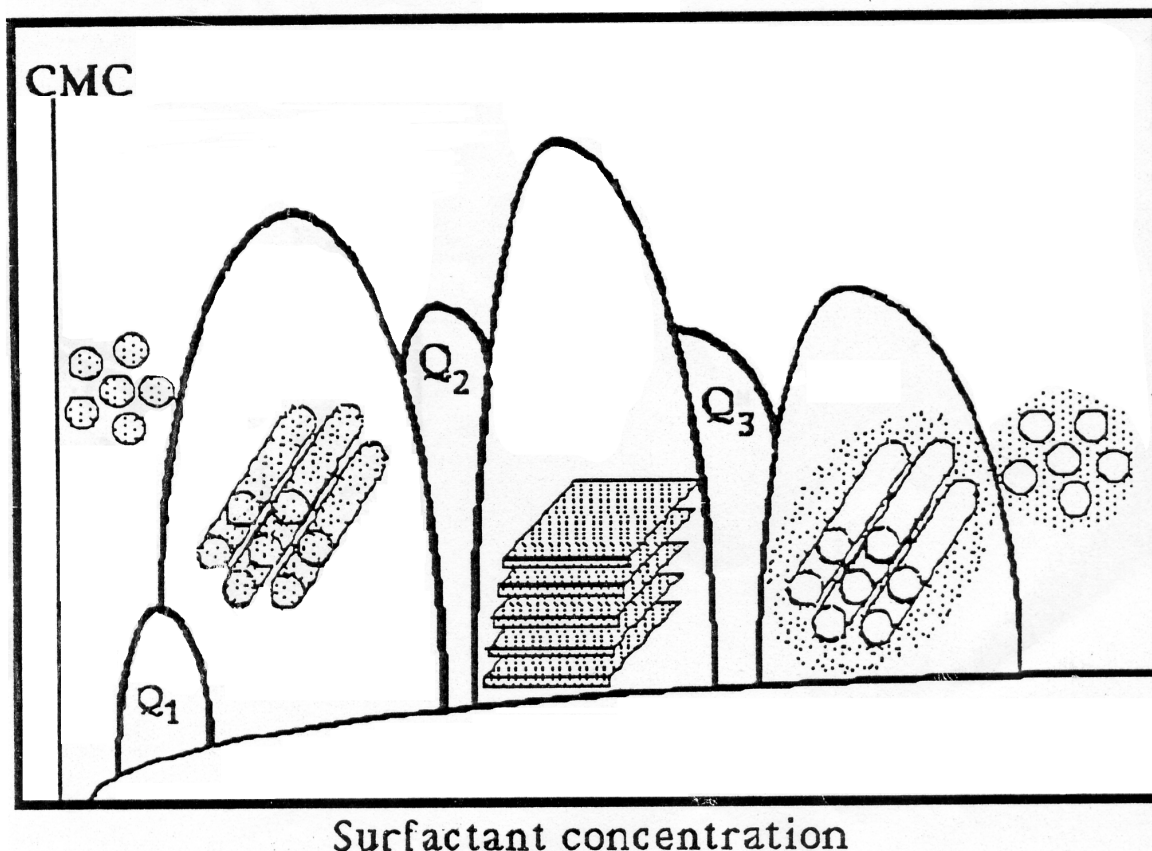


Figure 2 : Diagramme de phase eau-savon modèle présentant les principales mésophases lyotropes. CMC= concentration micellaire critique. Q_1 , Q_2 et Q_3 sont des mésophases de symétries cubiques.

C'est cette deuxième possibilité que nous allons mettre en évidence dans les composés moléculaires présentés ici. Le modèle théorique qui sera présenté est en fait beaucoup plus général que le cadre des composés moléculaires et même plus général que la problématique de la transition magnétisme - supraconductivité ou magnétisme - métal.

La première partie montre la mise en évidence expérimentale par mesure de transport dans les κ -(BEDT-TTF) $_2$ X, dans (TMTSF) $_2$ PF $_6$ et (TMTTF) $_2$ BF $_4$ de cette coexistence. La deuxième partie est consacrée au modèle général de la coexistence de deux phases en compétition et démontre son applicabilité aux systèmes expérimentaux considérés. Enfin, la troisième partie s'interroge sur la forme des domaines supraconducteurs dans l'état de coexistence.

I Mise en évidence de la coexistence de phases :

1) Introduction :

L'existence d'une coexistence de phases entre deux états électroniques fondamentaux n'est pas une découverte récente dans les systèmes à fermions corrélés (voir par exemple [Mathur03]). Celle-ci a été mise en évidence expérimentalement par exemple dans les cuprates [Orenstein00], dans les systèmes à fermions lourds [Mathur98, Fisher02], dans les phases de Chevrel [Peña89] ainsi que dans les manganites (voir par exemple [Mathur03]).

Dans les matériaux moléculaires, la première mise en évidence expérimentale d'une coexistence antiferromagnétisme - supraconductivité a été effectuée dans les composés de la famille κ -(BEDT-TTF)₂X par mesures de RMN et de susceptibilité sur κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl totalement hydrogéné (noté Cl dans la suite) [Lefebvre00], alors que des mesures de transport avaient déjà observé l'existence d'un état supraconducteur 'sous' l'état antiferromagnétique [Ito96, Ishiguro98]. Récemment, des mesures complémentaires ont confirmé cette coexistence de phases dans ces composés et notamment D8-Br [Ito00, Miyagawa02, Taniguchi03]. Dans ces composés, il n'y a pas que coexistence de phase antiferromagnétisme - supraconductivité, mais également coexistence métal - isolant de Mott liée à la transition de Mott qui est aussi du premier ordre [Lefebvre00, Limelette03]. Il est possible que ces 4 états coexistent dans une petite partie du diagramme de phase pression-température.

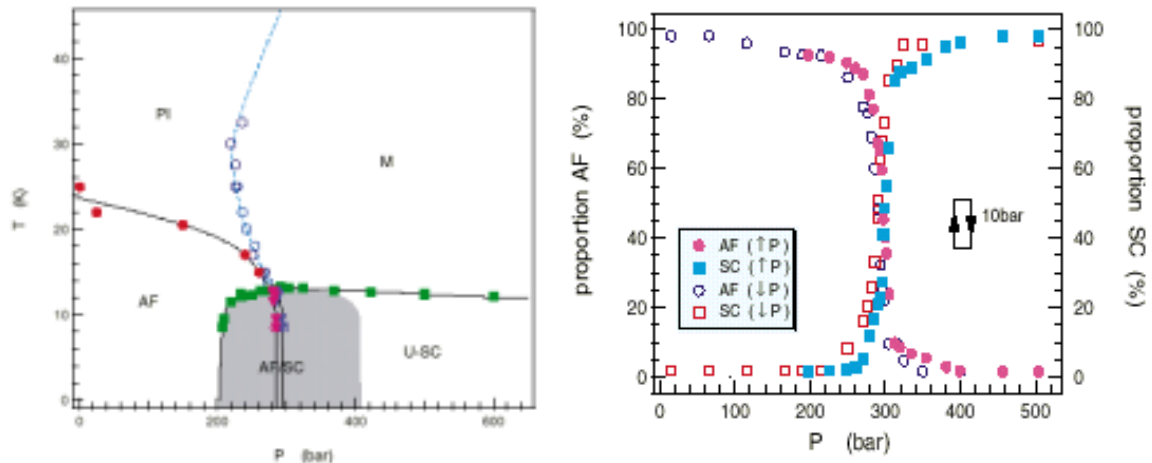


Figure 3 : Coexistence antiferromagnétisme - supraconductivité dans Cl. a) diagramme de phase pression-température. b) proportion d'antiferromagnétisme et de supraconductivité en fonction de la pression. Figures tirés de [Lefebvre00]

La figure 3 rappelle les résultats principaux de la coexistence métal - antiferromagnétisme dans le composé Cl sous pression tirés de Lefebvre et al [Lefebvre00]. Tout d'abord le diagramme de phase complet issu des mesures de RMN et de susceptibilité est présenté sur la figure 3a. Nous verrons plus loin

que ce diagramme est incomplet même si les ingrédients de base sont bien présents. En effet, ce diagramme est incompatible avec les mesures de résistivité. Les mesures de RMN et de susceptibilité ont également permis de mesurer la fraction volumique supraconductrice ou antiferromagnétique (figure 3b). Cette figure 3b montre que la partie grisée de la figure 3a n'est en réalité qu'une indication de la région de coexistence et la minimise étant donné la forme monotone des courbes de pourcentage de chacun des états représentés sur la figure 3b.

La figure 4 présente les résultats publiés de résistivité [Ito96] : le diagramme de phase très complexe (figure 4a) obtenu à partir des mesures de résistivité (figure 4b). On peut remarquer que la ligne de séparation entre les deux états SC-I et SC-II correspond grosso-modo à la fin de la région de coexistence vue par Lefebvre *et al.* (Figure 3).

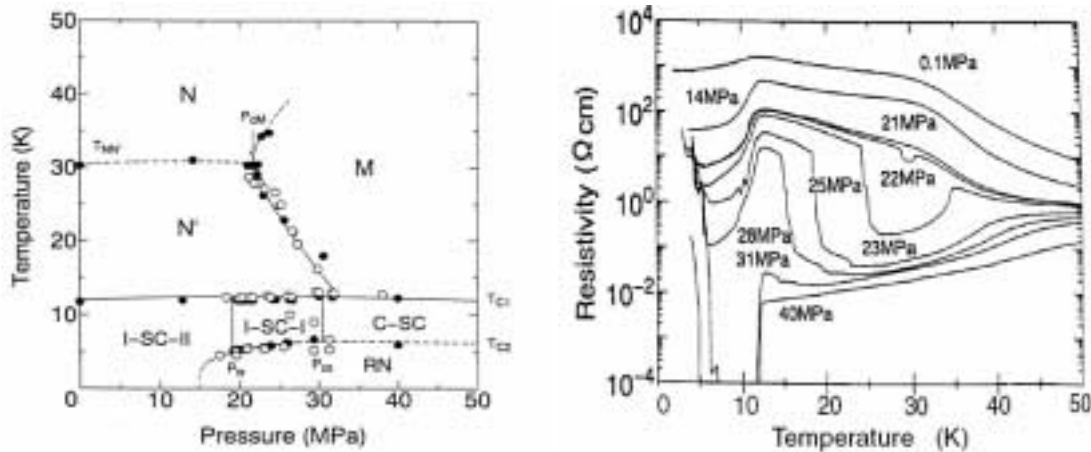


Figure 4 : a) Diagramme de phase de Cl obtenu à partir des mesures de résistivité (b)) selon Ito *et al.* (figures extraites de [Ito96]). SC indique supraconductivité, les 'I-' à gauche de SC indiquent la coexistence avec un état isolant. La région de coexistence est séparée en deux parties I et II. RN veut dire résistance normale.

Ces résultats dans les conducteurs quasi-bidimensionnels ont poussé à revisiter le diagramme de phase des conducteurs moléculaires quasi unidimensionnels (sels de Bechgaard ou de Fabre). Dans l'ancien diagramme de phase, l'état supraconducteur persiste quelque peu sous l'état magnétique, onde de densité de spin (ODS). Si ce diagramme de phase a survécu 20 ans, c'est qu'il représente tout de même une part importante de physique et que différentes techniques expérimentales y ont conduit : la résonance paramagnétique électrique (RPE) a conduit Azevedo *et al.* [Azevedo84] à conclure à l'absence de coexistence de phases entre les deux états. Ceci peut simplement indiquer que lorsque ces auteurs pénètrent dans l'état supraconducteur, la fraction volumique d'état ODS est trop faible pour être mesurée par leur technique. Des mesures de transport ont été réalisées depuis plus de 20 ans et l'accord avec le résultat d'Azevedo était assez correct en prenant pour T_c , un critère à 50% de la résistance normale même si il est difficile de définir ce qu'on entend par 'résistance normale'.

2) Coexistence de phases dans les composés de la famille κ -(BEDT-TTF)₂X :

La figure 5 présente nos mesures de résistivité en fonction de la température sur le composé Cl à différentes pressions dans les deux directions de courant : dans les plans (ρ_{ab}) et perpendiculairement à ceux-ci (ρ_c) [Limelette02].

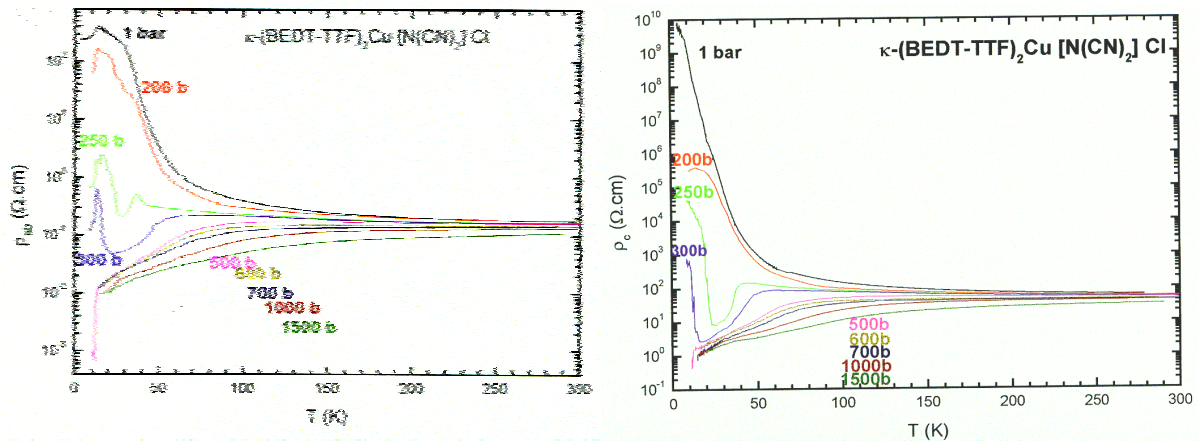


Figure 5 : Mesures de résistivité sur Cl dans les plans conducteurs et perpendiculairement aux plans pour différentes pressions hydrostatiques.

On remarque très clairement, dans les deux directions, la transition supraconductrice dont la température critique ne semble pas bouger avec la pression¹⁶. Cependant, à très basses pressions, dans la direction c, la transition supraconductrice est quasi inobservable. Bref, ces mesures de résistivité semblent en accord avec les mesures de Ito *et al.* quant à l'existence d'une transition supraconductrice même à pression ambiante et incompatibles avec les mesures de RMN et de susceptibilité et ce sur des échantillons provenant d'un même groupe de chimistes et mesurés dans le même groupe mais avec des techniques différentes. Nous verrons comment résoudre simplement ce paradoxe au paragraphe III.

Un autre exemple de coexistence antiferromagnétisme - supraconductivité est le composé D8-Br. La figure 6 présente la résistivité inter-plans de ce composé en fonction de la température. On remarque immédiatement la remontée de la résistance à basse température suivie de la transition supraconductrice au voisinage de 12.5 Kelvins. Il est important de noter dans ce composé que la vitesse de refroidissement à 70 Kelvins joue un rôle primordial : une vitesse de refroidissement très élevée supprime la transition supraconductrice, une vitesse très lente fait quasiment disparaître l'état isolant [Kawamoto97, Su98]. Cette 'transition' à 70K est nettement visible sur la figure 6 par une cassure sur la courbe. On peut ainsi considérer que la vitesse de

¹⁶ on utilise ici l'onset' comme définition de la température critique. Ceci se justifie à champ nul en considérant la température critique comme la température à laquelle le courant critique s'annule.

refroidissement permet avec le composé D8-Br de balayer la région basses pressions du diagramme de phase sans appliquer de pression. Cependant, les effets de désordre peuvent introduire un nouveau paramètre difficilement contrôlable dans un diagramme de phase déjà complexe.

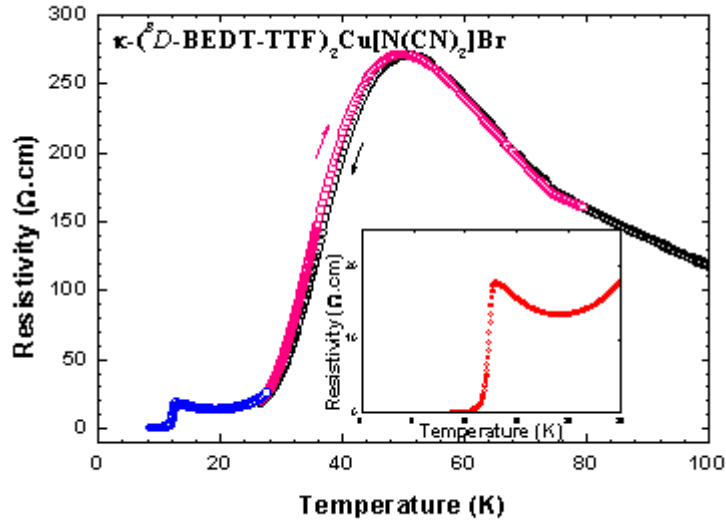


Figure 6 : Résistivité du composé D8-Br en fonction de la température. En encadré, grossissement de la région basse température (d'après [Joo01]).

En appliquant un champ magnétique perpendiculairement aux plans supraconducteurs, la figure 7 montre que les propriétés observées ressemblent à celle des composés à supraconductivité homogène de la famille sauf pour un point très particulier : il n'y a pas de 'pic' supplémentaire dans la résistivité inter-plans comme dans les supraconducteurs homogènes. Nous définissons T^* (ou H^*) comme la température du pic de résistivité mais nous sommes incapables de décider si T^* représente la température de découplage (au sens du chapitre I) ou bien la température critique. Nous remarquons que T^* correspond également au moment où les caractéristiques $V(I)$ deviennent linéaires (figure 8). Il est évident que la courbure vers le haut de cette ligne pourrait faire imaginer une supraconductivité non conventionnelle, mais cette courbure positive est exactement celle de la ligne de découplage pour un supraconducteur homogène tel que Br ou NCS. Des mesures de résistance intra-plans seraient souhaitables, mais elles sont extrêmement périlleuses et n'ont pu être menées avec succès. Nous remarquons tout de même que le champ critique supérieur ne peut être déterminé avec précision : il est supérieur à 120kOe, mais peut-être pas beaucoup plus. Il restera vraisemblablement très inférieur à la limite de Pauli qui est de l'ordre de 20 Tesla pour nos composés avec une température critique de l'ordre de 12,5K. Cette estimation est en accord également avec l'estimation du champ critique donnée par Ito *et al.* [Ito96] d'environ 10Tesla pour Cl à pression ambiante.

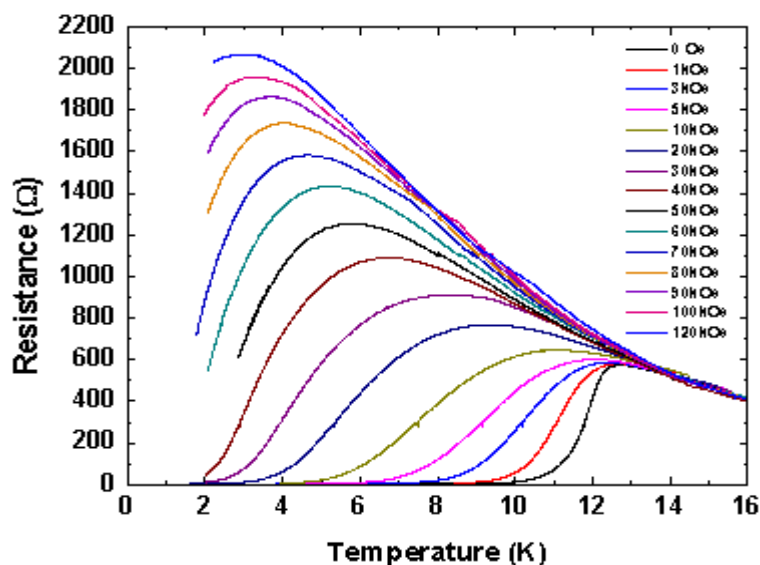


Figure 7 : Mesures de résistivité en fonction du champ magnétique lorsque le champ magnétique est appliqué perpendiculairement aux plans supraconducteurs.

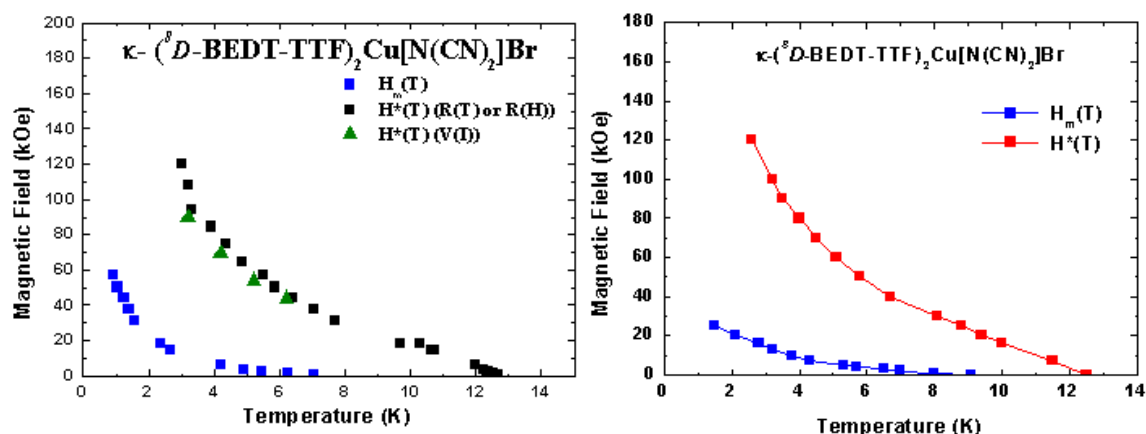


Figure 8 : Diagramme de phase champ magnétique-température de D8-Br pour deux échantillons différents.

Si on compare aux supraconducteurs homogènes, une différence notable est l'éloignement de la ligne de fusion par rapport à la ligne de découplage. Une possibilité est que maintenant, grâce à l'état isolant à haute température, nous pouvons observer 5 décades de résistivité dans l'état supraconducteur au lieu de 2 à 3 précédemment. Ceci repousse alors 'naturellement' la ligne où notre résistance est trouvée nulle. Nous pouvons néanmoins continuer notre gymnastique du chapitre I et l'appliquer à ce composé : la figure 9 donne l'évolution de l'énergie d'activation dans la phase liquide en fonction du champ magnétique et le tableau I les lois de l'énergie d'activation à bas et fort champ magnétique :

Composé	Préfacteur de la loi en $H^{-1/2}$ (en $K\sqrt{Oe}$)	Loi logarithmique fort champ magnétique	H_{cr} (en kOe)
D8-Br	$(6,2 \pm 0,2) 10^3$	$U_0(H) = -24.5 * \ln(H) + 282$	25

Tableau I : Caractéristiques de l'énergie de piégeage résiduel dans l'état liquide de vortex dans D8-Br.

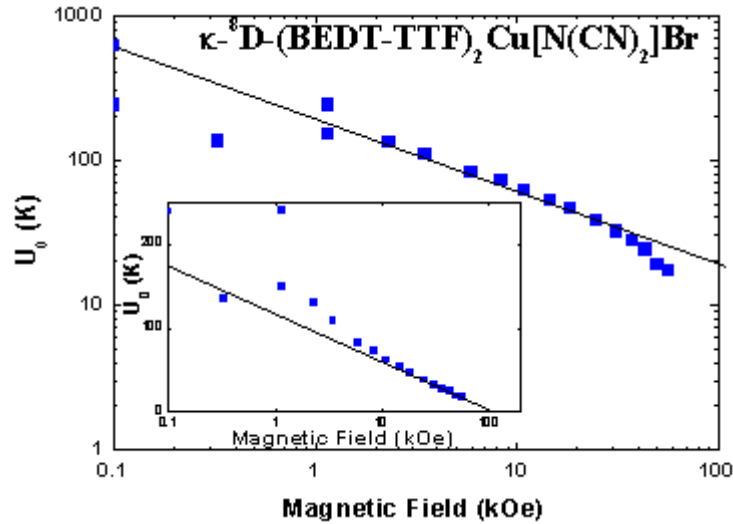


Figure 9 : Energie de piégeage résiduel dans D8-Br.

En utilisant les formules du chapitre I, on obtient : $\lambda_{D8-Br} \approx 0.77 \mu m$, $\gamma \approx 100$ pour un champ de cross-over qui est alors de l'ordre de 21 kOe légèrement inférieur à notre estimation. En utilisant la valeur de $\xi_{\perp} = 0.5 \text{ \AA}$, on en déduit $\xi \approx 50 \text{ \AA}$, ce qui donnerait $H_{c2}(0) = 130 \text{ kOe}$. Ceci est possible mais l'erreur est relativement grande sur cette valeur et il est difficile de penser que le champ critique ne soit que de 130 kOe. Nous prendrons une valeur légèrement supérieure : 150 kOe, mais qui reste à confirmer.

3) Coexistence de phases dans les sels de Bechgaard et de Fabre :

Dans les sels de Bechgaard et de Fabre, une coexistence de phases se produit également. Nous allons successivement présenter nos résultats dans $(TMTSF)_2PF_6$ sous pression en champ magnétique nul publiés dans [Vuletic02] puis nos mesures sur $(TMTTF)_2BF_4$ sous pression et champ magnétique [Pasquier02, Auban-Senzier03].

a) coexistence de phase dans le sel de Bechgaard $(TMTSF)_2PF_6$:

A pression ambiante, $(TMTSF)_2PF_6$ présente une transition onde de densité de spin avec une température de transition $T_{ODS} \approx 12 \text{ K}$. Au fur et à mesure que la pression augmente, la température T_{ODS} diminue doucement à basse pression puis s'effondre au delà de 6 à 7 kbar [Biskup95]. A partir de 9 kbar, la supraconductivité apparaît et la température critique diminue avec l'augmentation de la pression. La figure 10 présente les mesures de résistivité selon les chaînes en fonction de la pression hydrostatique en échelle linéaire puis en représentation d'Arrhénius. On remarque immédiatement la diminution de T_{ODS} avec la pression qui entraîne la diminution de l'énergie d'activation dans la région ODS et l'apparition d'une transition supraconductrice à basses

températures. On remarque que la température de transition supraconductrice peut-être considérée comme indépendante de la pression. La détermination de la température critique est la température où le courant critique s'annule et correspond au coude de résistivité induisant une barre d'erreur relativement faible sur la détermination de la température critique. Ces déterminations sont en accord avec celles prises dans le chapitre précédent pour $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$.

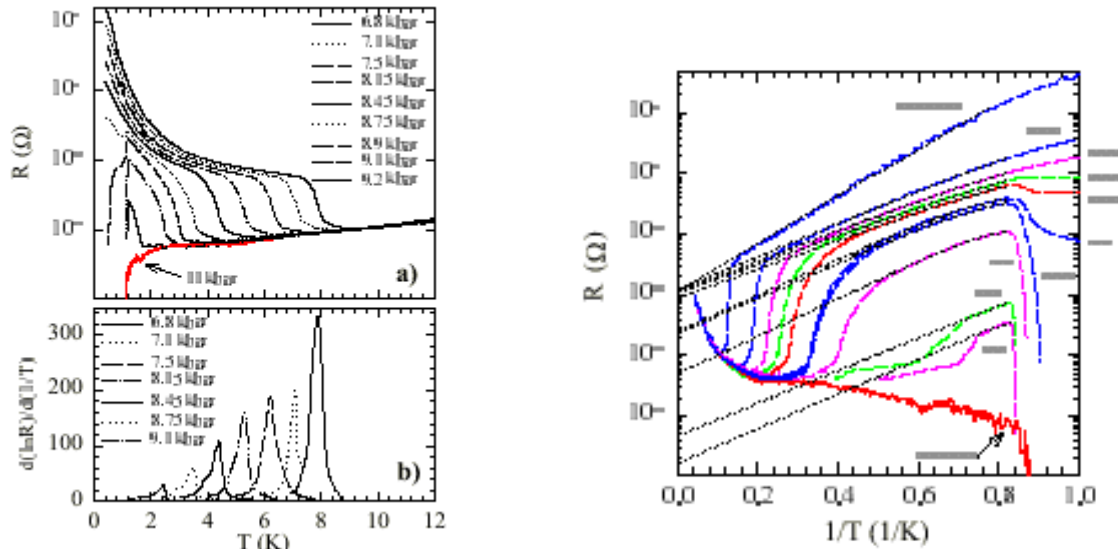


Figure 10 : Courbes de résistance le long des chaînes dans $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ sous pression : A gauche, résistance (en haut) et dérivée $d(\ln R)/d(1/T)$ (en bas) en fonction de la température. A droite, représentation d'Arrhénius pour les courbes de résistance. (Extraits de [Vuletic02]).

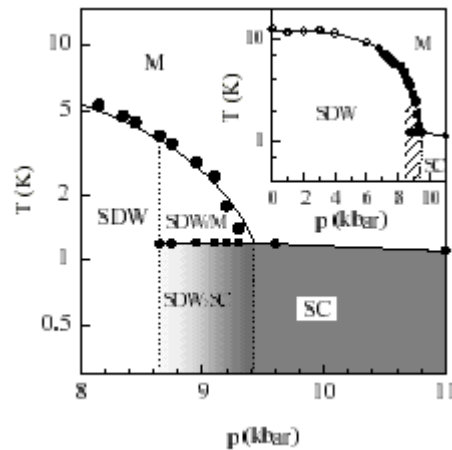


Figure 11 : Diagramme de phase pression - température de $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$. SC = supraconductivité, M = métal, SDW = Onde de Densité de Spin. (Extrait de [Vuletic02])

La figure 11 représente le nouveau diagramme de phases du composé $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$. Pour compléter ce diagramme de phase, des mesures de courant critique (figure 12) montrent que le courant critique diminue lorsque la pression diminue alors que la température critique est quasiment insensible à la variation de pression. La densité de courant critique la plus élevée est obtenue à haute

pression et vaut $J_c=200\text{A/cm}^2$. C'est cette observation expérimentale qui nous conduit à dire qu'il y a séparation de phases entre les états magnétique et supraconducteur (et donc métallique à haute température).

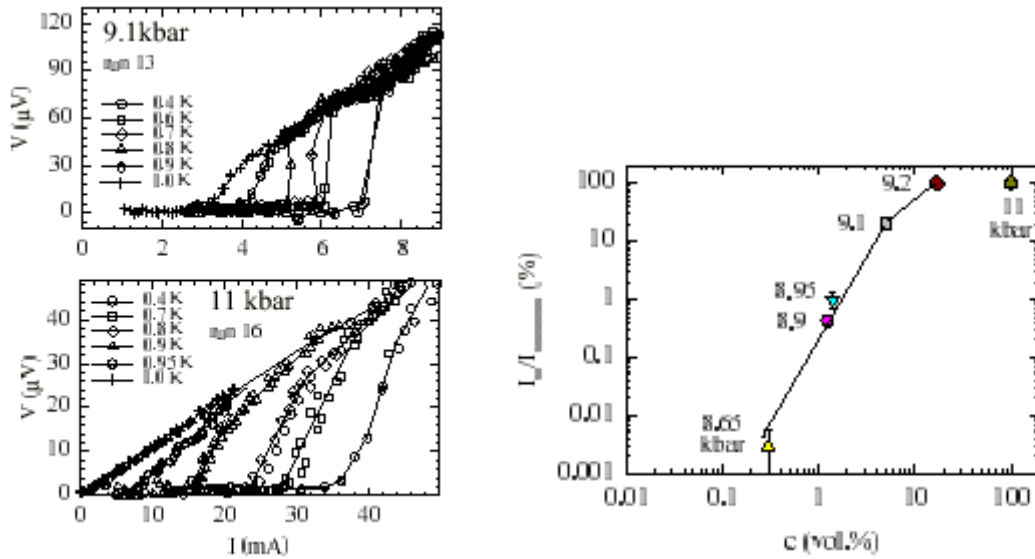


Figure 12 : A gauche, caractéristiques courant - tension en fonction de la température et à différentes pressions. Pour éviter les effets d'échauffement, les mesures ont été effectuées par la méthode de courant pulsé. A droite, évolution du courant critique en fonction de la concentration volumique de région supraconductrices (ou de la pression).(Extraits de [Vuletic02])

L'étape suivante est d'estimer la concentration volumique métallique (éventuellement supraconductrice) c . Nous ferons l'hypothèse simple mais simpliste que la fraction volumique n'évolue pas avec la température à une pression donnée en dessous de la température de transition T_{ODS} . Pour cela, nous modélisons la conduction dans l'échantillon comme la somme d'une contribution provenant des régions métalliques et d'une contribution provenant des régions onde de densité de spin :

$$\sigma(T) = c \sigma_m + (1 - c) \sigma_{ODS} \quad (1)$$

ou bien en fonction des résistances :

$$1/R(T) = c/R_m + (1 - c)/R_{ODS} \quad (2)$$

avec $R_{ODS} = R_\infty \cdot \exp(\Delta/T)$. Les paramètres d'ajustement sont c , Δ et R_m et sont obtenus par ajustement des courbes de résistance présentées sur la figure 10. Le détail de la détermination est précisé dans [Vuletic02] et conduisent aux valeurs de c représentées sur la figure 12.

b) coexistence de phase dans le sel de Fabre (TMTTF)₂BF₄ :

(TMTTF)₂BF₄ est un sel de Fabre qui se situe sur le diagramme de phase générique, à pression ambiante, entre les composés (TMTTF)₂PF₆ (supraconducteur au delà de 45 kbar [Jaccard01]) et (TMTTF)₂Br (supraconducteur à 26 kbar [Balicas 94]). On s'attend donc à une possible transition supraconductrice vers 40kbar. Ce composé (TMTTF)₂BF₄ est très

particulier dans la famille au sens où à pression ambiante, il comporte une transition de mise en ordre d'anions due à la structure tétraédrique des anions et la température de mise en ordre est $T_{AO}=40K$. Cette mise en ordre avec un vecteur d'onde $q_{AO}=(1/2,1/2,1/2)$ masque les propriétés intrinsèques du matériau, notamment la transition Spin-Peierls attendue à basse température. La pression permet de modifier ce vecteur d'onde de mise en ordre et à pression élevée, on retrouve l'état onde de densité de spin attendu. La figure 13 montre l'évolution de la résistance en fonction de la température pour différentes pressions.

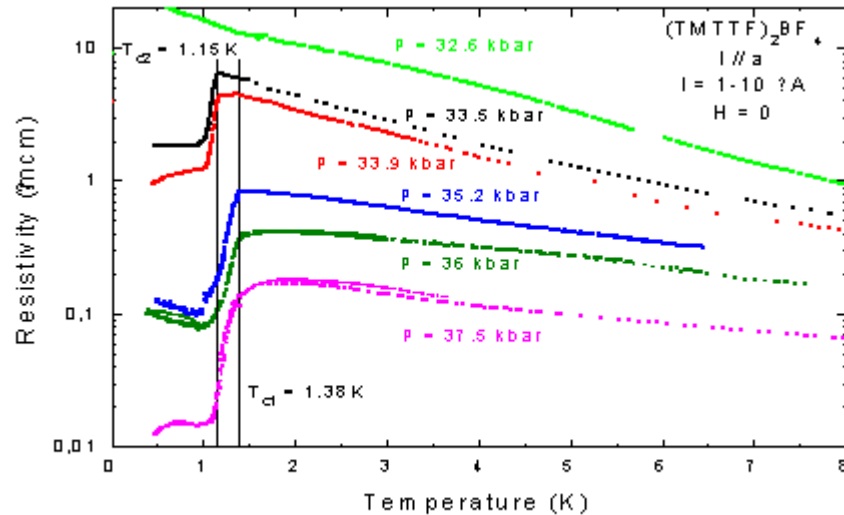


Figure 13 : Evolution de la résistance de $(TMTTF)_2BF_4$ le long des chaînes conductrices en fonction de la température et cela à différentes pressions.

Tout d'abord, comme attendu, $(TMTTF)_2BF_4$ est bien supraconducteur avec une température critique de l'ordre de 1,15-1,38K (cf également plus loin, nos mesures sous champ magnétique). Comme pour $(TMTSF)_2PF_6$, on observe un état isolant avec apparition d'un état supraconducteur à basse température. Notre pression limite étant 37,5kbar, les mesures à plus hautes pressions n'ont pu être effectuées. De la même manière, on remarque que la température critique varie mais toujours pas de manière très significative avec la pression.

Nous avons également réalisé des mesures de courant critique à champ magnétique nul. Plus précisément, nous avons mesuré dV/dI en fonction du courant I appliqué à très basse température et pour différentes pressions. Les effets de chauffage sont plus importants qu'en utilisant la technique de courant pulsé mais on peut nettement mieux voir les détails de la caractéristique $V(I)$. Comme le montre la figure 14, la caractéristique $dV/dI(I)$ a une structure complexe et contrairement à un supraconducteur homogène, il semble exister plusieurs échelles caractéristiques de courant. Des inhomogénéités d'échantillons ne sont pas exclues surtout à ces pressions élevées. On remarque tout de même, comme pour $(TMTSF)_2PF_6$, une diminution du courant critique avec la pression. A fort courant, on remarque une diminution de la résistance différentielle, signe

de l'existence voisine de l'état isolant coexistant avec l'état supraconducteur. Au delà de la température critique, la caractéristique $dV/dI(I)$ est typique d'un état onde de densité de spin hormis le fait que le champ seuil de dépiégeage de l'onde de densité est ou bien très réduit ou bien masqué par la conduction en parallèle des régions normales ou les deux. Enfin, la figure 14 présente également l'évolution du courant critique en fonction de la pression pour deux températures. On peut remarquer la compatibilité de ces résultats avec ceux de $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ au sens que la densité de courant critique est de l'ordre de 80-90 A/cm² à 37,5 kbar valeur certes inférieure mais peu différente de celle d'un $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ homogène. Cette courbe permet de prévoir la pression en deçà de laquelle, un état supraconducteur est absent : 33 kbar. La figure 13 montre effectivement qu'à 32,6 kbar, la résistivité ne présente plus de transition supraconductrice.

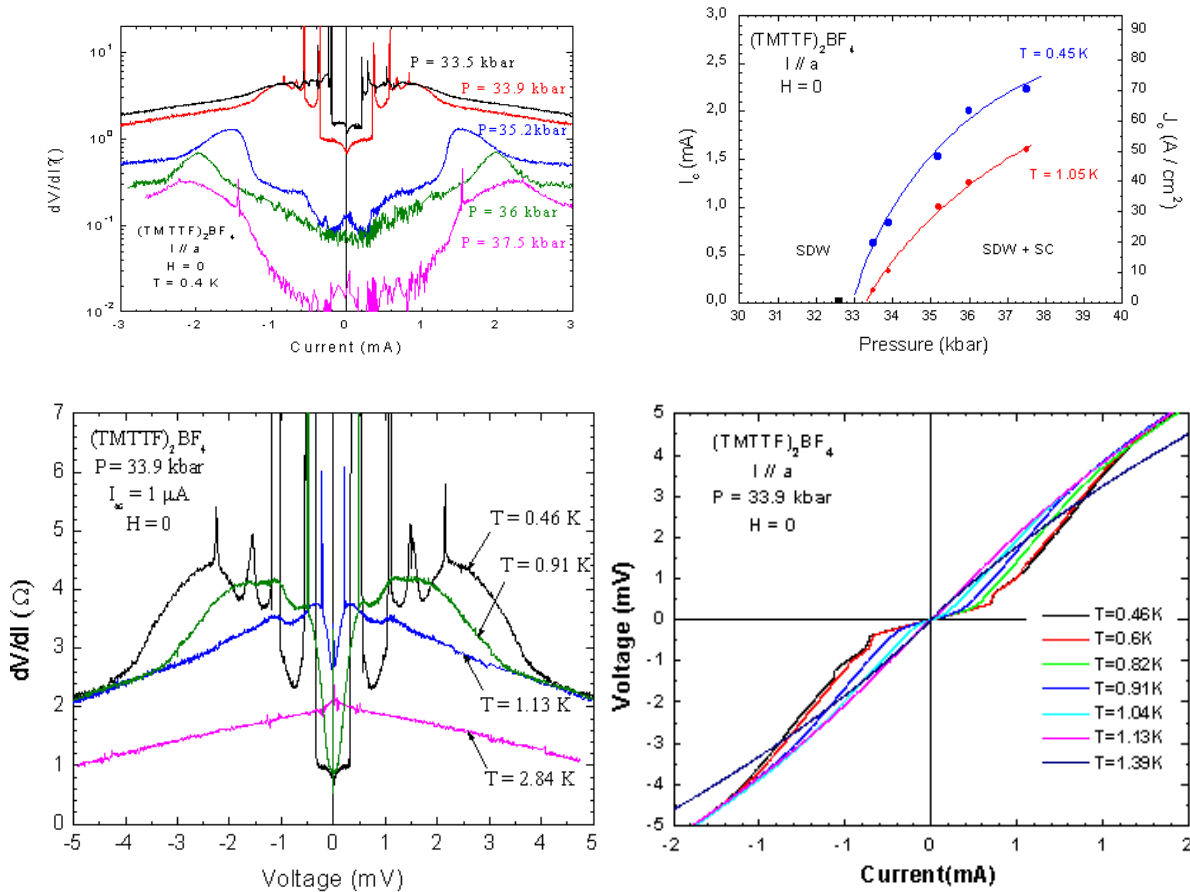


Figure 14 : En haut : Caractéristiques $dV/dI(I)$ à $T=0,4\text{K}$ et pour différentes pressions. A droite, évolution du courant critique avec la pression pour deux températures 1,05 et 0,45K. En bas : Caractéristiques $dV/dI(V)$ pour $P=33,9\text{kbar}$ et caractéristique $V(I)$ intégrée numériquement à différentes températures pour cette pression.

Pour aller encore plus loin, nous avons étudié l'influence du champ magnétique sur cet état supraconducteur. Une telle observation a déjà été menée dans $(\text{TMTSF})_2\text{AsF}_6$ [Brusetti83] où les auteurs ont remarqué que même avec

une température critique T_c voisine, lorsque l'état haute température est onde de densité de spin, le champ critique supérieur est nettement plus élevé d'un facteur 10 par rapport à un état supraconducteur homogène : de l'ordre du Tesla au lieu de 0,1 à 0,2 Tesla (cf chapitre II sur $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$). La figure 15 montre l'évolution de la résistance avec le champ magnétique à très basse température et ce pour différentes pressions. On remarque, en échelle logarithmique une courbe très ronde et alors que l'état au dessus de T_c est onde de densité de spin, la magnétorésistance est très faible, ceci est probablement lié à l'existence des régions métalliques qui ont une faible magnétorésistance et qui perdurent même en fort champ magnétique et court-circuitent l'état isolant. Il est donc quasiment impossible de déterminer un champ critique uniquement à partir de ces mesures de résistivité sous champ magnétique. En utilisant les courbes de résistivité en fonction de la température, nous pouvons tracer grossièrement l'allure de la courbe $H_{c2}(T)$ (figure 16a) et l'évolution du courant critique en fonction du champ magnétique (figure 16b) pour les différentes pressions étudiées. Il semble que le champ critique supérieur soit le plus faible à la pression la plus élevée (37,5kbar) en utilisant la courbe de courant critique. Pour les autres valeurs de pression, il semble que en utilisant les courbes de résistivité en fonction du champ magnétique, de résistivité en fonction de la température et de courant critique que le champ critique à $T=0,4\text{K}$ est proche de 15kOe et doit très certainement approcher la limite de Pauli à très basse température qui est de l'ordre de 2,2Tesla dans ce composé. Comme dans $(\text{TMTSF})_2\text{AsF}_6$, la valeur du champ critique est donc très élevée dans le régime de coexistence.

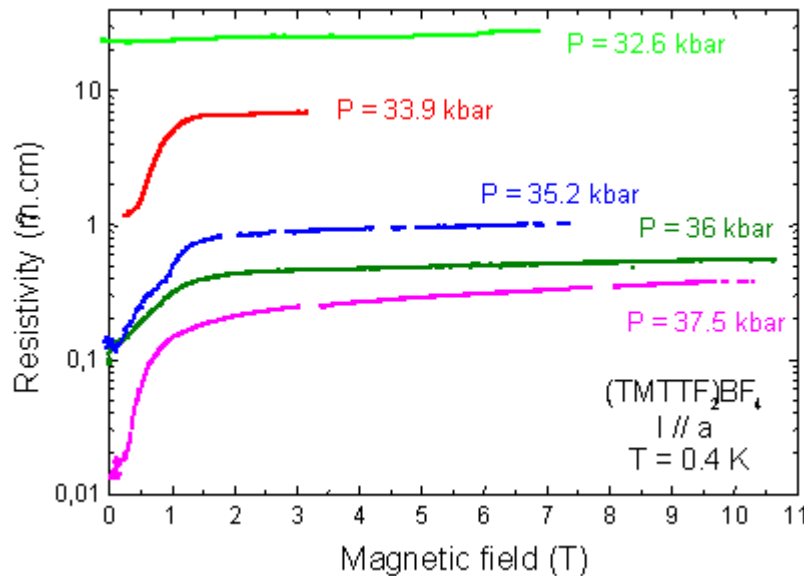


Figure 15 : Résistivité en fonction du champ magnétique à basse température et pour différentes pressions.

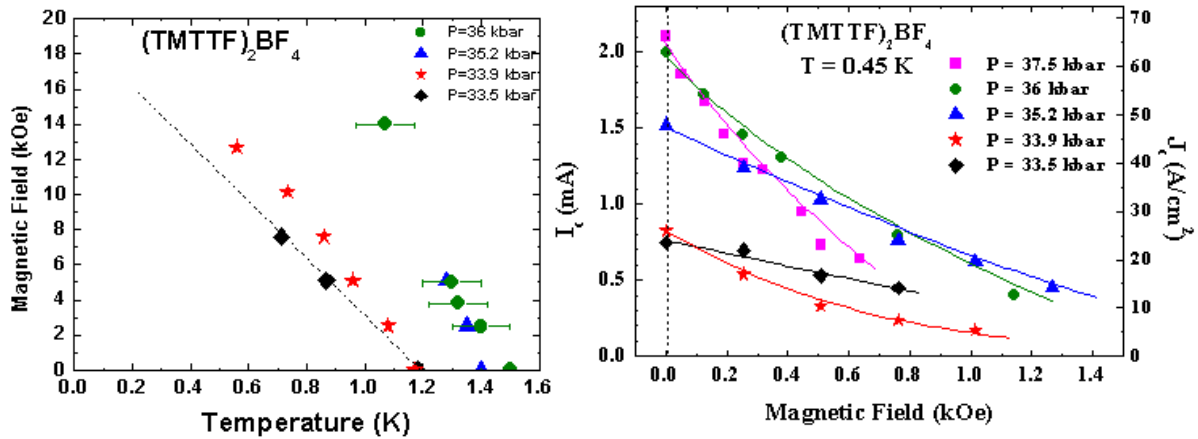


Figure 16 : A gauche : Evolution du champ critique supérieur en fonction de la température pour quatre pressions différentes. La température critique est déterminée en utilisant un critère de résistance ('onset' de la transition). A droite, évolution du courant critique avec le champ magnétique à $T=0.4\text{K}$ et pour différentes pressions.

II Modèle de ségrégation de phases :

Le problème de la transition métal-isolant sous pression a déjà été étudié longuement dans le cadre de la transition de Mott [Mott90]. L'image proposée par Mott repose sur l'existence d'une transition de phase du premier ordre entre des phases métallique et isolante homogènes. Il existe une pression critique à laquelle le volume saute de manière discontinue de sa valeur dans l'état isolant à celle dans l'état métallique. Ce modèle ne nécessite pas de faire appel à une ségrégation de phases mais seulement à une discontinuité de volume d'un état homogène à l'autre. L'image dans les conducteurs moléculaires quasi-bidimensionnels ou quasi-unidimensionnels montre au contraire un large domaine de pression dans lequel les deux ordres coexistent en désaccord avec le modèle canonique de Mott. Les résultats expérimentaux nous conduisent à rechercher un modèle variationnel qui conduit à obtenir un état inhomogène d'énergie inférieure à chacun des états homogènes ODS ou Métal. Nous nous placerons dans une image de liquide de Fermi qui est valide dans les deux systèmes moléculaires considérés aux basses températures et allons discuter la stabilité des différentes phases individuelles ainsi que des phases avec coexistence de phases.

1) Le modèle de ségrégation de phases :

Nous allons présenter le modèle pour les conducteurs quasi unidimensionnels dans la mesure où les calculs sont de loin les plus simples. L'objet de ce modèle est de démontrer que la coexistence de phases est possible et est en accord raisonnable avec les observations expérimentales mais pas de déterminer les frontières précises entre ces différentes phases.

La première étape consiste à modéliser la surface de Fermi. Le gaz d'électrons sans interaction sera modélisé par la relation de dispersion suivante

linéarisée autour de l'énergie de Fermi dans la direction cristallographique a qui est la direction de plus grande conductivité :

$$\varepsilon(k) = v_F (|k_x| - k_F) + t_{\perp}(k_y b) \quad (3)$$

v_F est la vitesse de Fermi et $t_{\perp}(k_y b)$ décrit l'ondulation de la surface de Fermi selon la direction transverse b de conductivité intermédiaire. Nous allons ignorer la troisième direction, c . Cette approximation est valable dans les conducteurs quasi-bidimensionnels qui, comme nous l'avons vu, ont un couplage très faible. Dans les conducteurs quasi unidimensionnels, ceci reste une bonne approximation même si ce couplage est non négligeable. Il suffit de rajouter un terme supplémentaire (d'ordre supérieur) dont la signification physique est identique à celle du terme transverse dans la direction b . Le terme $t_{\perp}(k_y b)$ est souvent responsable d'un emboîtement parfait de la surface de Fermi, c'est à dire qu'il existe un vecteur d'onde $\mathbf{Q}$ qui vérifie : $\varepsilon(\mathbf{k}) \equiv -\varepsilon(\mathbf{k} + \mathbf{Q})$ pour tout vecteur d'onde de la surface de Fermi. L'approximation la plus simple est constituée par l'expression suivante [Gor'kov84, Héritier84] :

$$t_{\perp}(p) = -2t_b \cos p - 2t'_b \cos 2p \quad (4)$$

Lorsque $t'_b = 0$, la surface de Fermi présente un emboîtement parfait avec un vecteur d'emboîtement $\mathbf{Q}_1 = (2k_F, \pi/b)$. Les déviations à cet emboîtement parfait sont décrits par un seul paramètre : t'_b . Comme nous l'avons déjà signalé, ceci est une description simplifiée qui peut être affinée mais qui décrit les principaux résultats physiques. La température critique pour la formation de l'état ODS est T_{ODS} donnée par le critère de Stoner : $\chi^0(\mathbf{Q}, t'_b, T_{\text{ODS}}) = 1/\lambda$ où χ^0 est la susceptibilité du gaz d'électrons sans interaction et λ , un paramètre phénoménologique qui décrit l'intensité de l'interaction électronique. Le vecteur d'onde d'ordre magnétique $\mathbf{Q} = (Q_x, Q_y)$ doit correspondre au maximum de $\chi^0(\mathbf{Q}, t'_b, T)$ dont l'expression est :

$$\chi^0(\mathbf{Q}, t'_b, T) = N(0) \left[\ln \frac{E_0}{T} + \psi\left(\frac{1}{2}\right) - \text{Re} \left\langle \psi\left(\frac{1}{2} + iB\right) \right\rangle \right] \quad (5)$$

où $B = A/4\pi T$, $N(0) = 1/(2\pi v_F b)$ est la densité d'états au niveau de Fermi, $\langle \dots \rangle$ désigne la moyenne sur le moment transverse p et E_0 est une énergie de coupure proportionnelle à la largeur de bande, ψ est la fonction digamma et

$$A(p) = Q_x - 2k_F + (1/v_F) [t_{\perp}(p) + t_{\perp}(p - Q_y b)] \quad (6)$$

Nous allons discuter de la stabilité de la phase homogène ODS pour un vecteur d'onde $\mathbf{Q}$ donné. L'application de la pression va modifier la stabilité de cette phase via l'augmentation du terme t'_b . La ligne critique séparant l'état ODS de l'état métallique est donnée par le critère de Stoner. Pour une interaction donnée, λ , il existe donc une valeur critique $t_b^*(T)$, c'est à dire une pression critique, $p_c(T)$, à laquelle l'ordre magnétique disparaît. Le rapport T_{ODS}/t_b^* est d'ailleurs une fonction universelle du rapport $\beta = t'_b/t_b^*$ [Hasegawa86, Yamaji87].

Les résultats expérimentaux dans les conducteurs moléculaires quasi unidimensionnels indiquent la formation simultanée de deux phases différentes ODS/Métal ou ODS/Supraconducteur selon la température. Cette coexistence correspond à une ségrégation de phases dans l'espace direct et non dans l'espace réciproque. Il est vraisemblable que cette ségrégation ne se produise pas à l'échelle microscopique ($l \ll \xi$, où ξ est la longueur de corrélation) mais plutôt à l'échelle macroscopique ($l \gg \xi$) qui est beaucoup plus favorable à l'énergie de localisation des porteurs nécessaire pour localiser spatialement les électrons. De plus, l'énergie d'interface pour créer des parois entre domaines d'ordre différents n'est pas non plus favorable à une coexistence à l'échelle microscopique.

La liste suivante donne les arguments physiques simples qui prouvent que suffisamment près de la ligne de transition, la phase hétérogène possède une énergie libre inférieure à chacune des phases homogènes :

-) La stabilité de la phase ODS dépend de t'_b . L'augmentation de cette quantité sous pression induit celle de l'énergie libre de l'ODS, $F_m(t'_b)$, tant que t'_b reste inférieur à la valeur critique, t_b^* , où la phase homogène ODS disparaît où la phase homogène ODS disparaît.

-) Au voisinage de t_b^* , la variation de l'énergie libre de l'état ODS est très rapide.

-) La quantité pertinente qui stabilise l'état ODS au voisinage de t_b^* est le paramètre cristallin b . En effet, une augmentation forte de b , décroît t'_b , et diminue fortement $F_m(t'_b)$.

-) Il est toujours favorable de créer une phase hétérogène : une partie de volume $(1-c)\Omega$, a un paramètre de maille $b+\delta b_1$ et est magnétique et possède une énergie magnétique plus faible grâce à un plus grand paramètre de maille. L'autre partie de volume $c\Omega$, est métallique et a un paramètre de maille $b-\delta b_2$, (Ω est le volume total de l'échantillon). δb_1 et δb_2 sont reliés par la relation $\delta b_2/\delta b_1=(1-c)/c$ qui traduit l'hypothèse qu'on travaille à volume constant. La déformation du réseau permet de gagner une énergie magnétique proportionnelle à $\left(\frac{\partial F_m}{\partial t'_b}\right)\left(\frac{\partial t'_b}{\partial b}\right)\delta b$ qui est une quantité du premier ordre alors que le coût en énergie élastique d'une telle déformation est évidemment proportionnelle à $(\delta b)^2$ et est donc du deuxième ordre. On remarque immédiatement que plus la pente $\left(\frac{\partial F_m}{\partial t'_b}\right)$ est élevée, plus le gain en énergie libre sera important et donc plus il sera favorable de former cet état avec ségrégation de phases.

Le coût en énergie élastique est :

$$\Delta E_{\text{élastique}} = (1-c)K(\delta b_1)^2 + cK(\delta b_2)^2 = \frac{1-c}{c}K(\delta b_1)^2 \quad (7)$$

où K est une constante élastique. L'abaissement d'énergie libre magnétique comparée à la phase homogène est alors donnée par :

$$\Delta F_m = (1-c) \left(\frac{\partial F_m}{\partial t'_b} \right) \left(\frac{\partial t'_b}{\partial b} \right) \delta b_1 - c F_m(t'_b) \quad (8)$$

L'approximation linéaire est suffisante étant donnée que la dérivée est élevée. Si on minimise l'énergie libre totale $\Delta F_{total} = \Delta F_{elastique} + \Delta F_m$ par rapport à δb_1 et c , on trouve que la phase stable est hétérogène avec une fraction c de phase métallique formant des domaines métalliques macroscopiques parallèles à a :

$$c = \frac{1}{2} - \frac{2K \operatorname{sgn}(t'_b - t'^*_b) |F_m(t'_b)|}{\left(\frac{\partial F_m}{\partial t'_b} \right)^2 \left(\frac{\partial t'_b}{\partial b} \right)^2} \quad (9)$$

l'énergie libre dans la phase hétérogène est :

$$\Delta F_{total} = -\frac{1}{4} \frac{\left[\frac{1}{4K} \left(\frac{\partial F_m}{\partial t'_b} \right)^2 \left(\frac{\partial t'_b}{\partial b} \right)^2 - F_m(t'_b) \right]^2}{\frac{1}{4K} \left(\frac{\partial F_m}{\partial t'_b} \right)^2 \left(\frac{\partial t'_b}{\partial b} \right)^2} \quad (10)$$

Sur la ligne critique homogène, la fraction volumique métallique est $c=1/2$. Cette fraction diminue lorsque t'_b augmente (ou que la pression diminue) et s'annule lorsque :

$$|F_m(t'_b = t'_{b1})| = \frac{1}{4K} \left(\frac{\partial F_m}{\partial t'_b} \right)^2 \left(\frac{\partial t'_b}{\partial b} \right)^2 \quad (11)$$

ce qui définit t'_{b1} , la pression critique la plus faible pour la formation de la phase hétérogène. Pour $t'_b < t'_{b1}$, la phase stable est la phase ODS.

On peut ensuite traiter le cas symétrique où t'_b est plus grand que t'^*_b , c'est à dire lorsque la phase homogène est métallique et que l'énergie libre est abaissée par formation de domaines ODS. On obtient des expressions similaires au cas $t'_b < t'^*_b$. En particulier, on retrouve $c=1/2$ sur la ligne critique homogène et c augmente avec l'augmentation de t'_b et vaut 1 lorsque :

$$F_m(t'_b = t'_{b2}) = \frac{1}{4K} \left(\frac{\partial F_m}{\partial t'_b} \right)^2 \left(\frac{\partial t'_b}{\partial b} \right)^2 \quad (12)$$

ce qui définit t'_{b2} , la pression critique supérieure au-delà de laquelle la phase stable est métallique homogène.

La figure 17a représente schématiquement la dépendance en pression de l'énergie de condensation magnétique et le domaine d'existence en pression de la phase hétérogène modulée spatialement. La ligne continue représente l'énergie de la phase hétérogène qui est plus faible que celle de la phase homogène (ligne pointillée). Ce modèle est évidemment incomplet car il ne tient pas compte de l'énergie de formation des parois entre domaines métalliques et magnétiques. Il ne tient pas non plus compte de l'énergie de confinement dans ces domaines.

Dans l'hypothèse de domaines macroscopiques, nous pouvons supposer que ces corrections restent faibles.

Le modèle présenté jusqu'ici ne tient pas compte d'une éventuelle transition supraconductrice à basse température de l'état métallique. Nous pouvons maintenant rajouter ce paramètre supplémentaire qui revient à tenir compte de l'énergie libre de la phase supraconductrice, F_s , que l'on peut supposer indépendante de t'_b en première approximation. Les calculs sont identiques, il suffit de remplacer t'_{b1} par t'_{b3} et t'_{b2} par t'_{b4} [Vuletic02]. La position relative de ces quantités est représentée sur la figure 17b.

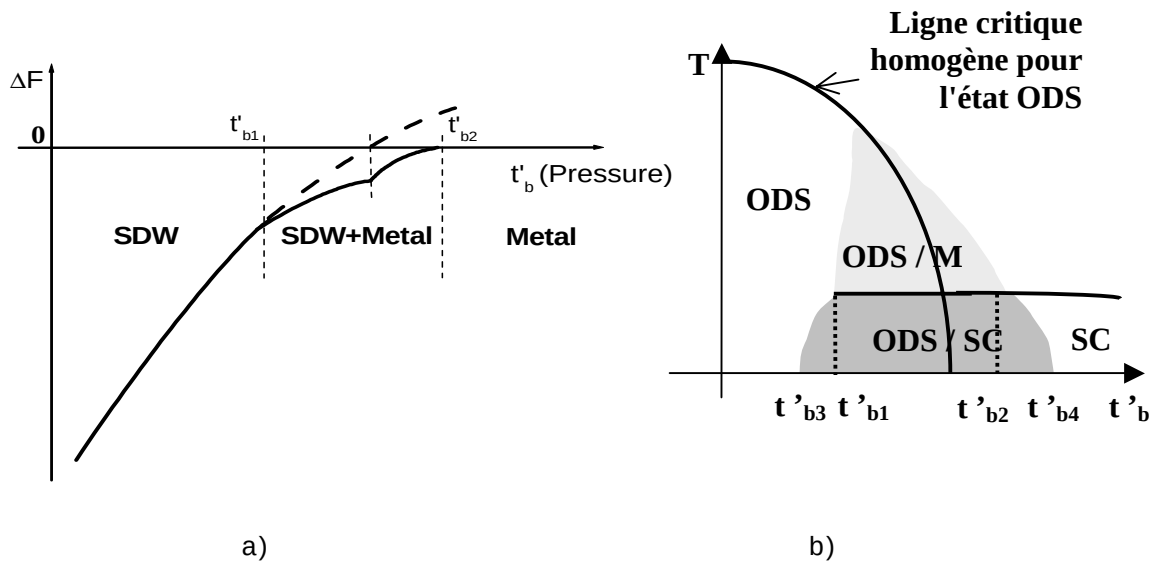


Figure 17 : a) évolution de l'énergie avec t'_b , l'axe des x peut aussi représenter la pression. b) Diagramme de phase schématisé prévu pour $(TMTSF)_2PF_6$ montrant les phases inhomogènes SDW/M et SDW/SC au voisinage de la ligne critique.

Un point important du modèle est que ce type de modèle peut s'appliquer à toute compétition entre phases avec transition métal(supraconducteur) - isolant et la coexistence de différents états avec éventuelle percolation des domaines métalliques (par exemple dans un gaz bidimensionnel d'électrons [Leturcq03], une transition de Mott dans les matériaux moléculaires [Limelette03], une transition antiferromagnétisme - métal tel que dans V_2O_3 [Semel02]). L'état isolant peut également être de nouveau un état antiferromagnétique comme dans les composés moléculaires λ -(BETS) $_2Fe_xGa_{1-x}Cl_4$ [Uji02]. Ce modèle s'applique vraisemblablement également aux cuprates dopés en électrons où la proximité supraconductivité - magnétisme ressemble étrangement à celle de nos matériaux moléculaires. Il en est de même pour les composés à fermions lourds où magnétisme et supraconductivité sont en compétition forte au voisinage d'une pression critique (voir par exemple [Fisher02]). Il est également applicable aux cuprates dopés en trous au moins au voisinage de la transition antiferromagnétisme - métal et supraconductivité-métal. Dans ces matériaux, un modèle alternatif a été proposé : celui des 'stripes' [Tranquada95] qui est un

modèle microscopique. L'application de notre modèle à ces différents matériaux nécessite évidemment des ajustements et en particulier de faire ressortir le bon paramètre qui va remplacer t'_b dans une approximation de champ moyen : dans un gaz 2D d'électrons, on peut considérer le paramètre r_s qui varie avec la densité d'électrons (le dopage remplace la pression). Pour la transition de Mott, le paramètre clef est le rapport U/t (donc t si U est supposé constant) en fonction de la pression ou du dopage selon le système. Pour l'état onde de densité de charge, ce sera également une intégrale de transfert...

2) Comparaison du modèle avec nos résultats expérimentaux :

Nous allons discuter ici uniquement de généralités sur le diagramme de phase. La partie III sera en effet consacrée à une réflexion sur la géométrie des domaines métalliques ou supraconducteurs. Sans entrer dans les détails, le modèle présenté permet évidemment de comprendre les principales observations expérimentales dans les matériaux moléculaires quasi-unidimensionnels ou quasi - bidimensionnels sachant que certaines expériences ont été effectuées sur certains composés et d'autres sur les autres :

-) La supraconductivité est inhomogène, ceci est très visible dans les quasi-unidimensionnels : chute de la densité de courant critique dans PF_6 et BF_4 alors que la température critique est quasi constante. Dans, les conducteurs quasi-bidimensionnels, ce sont les mesures de RMN qui le démontrent.

-) Les domaines sont macroscopiques au niveau de la ligne de transition 'homogène' : les courants critiques sont très élevés et très proches de leur valeur dans l'état homogène (cf figures 11 et 12 pour $(TMTSF)_2PF_6$ et le fait que le courant critique dans la direction c reste non mesurable (trop élevé) dans D8-Br sauf au voisinage immédiat de T_c : $J_{c,c} > 10^3 \text{ A/cm}^2$ à 11K, $T_c = 11.5\text{K}$).

-) $c=1/2$ au niveau de la transition 'homogène' : dans les composés κ - $(BEDT-TTF)_2X$, ceci est clairement visible en utilisant les deux parties de la figure 3 où la pression critique de 300 bar correspond effectivement à la concentration $1/2$. Les données expérimentales sont malheureusement insuffisantes dans les composés quasi-unidimensionnels. Néanmoins, en utilisant les figures 11 et 12, cela semble également le cas dans PF_6 : en effet, la pression critique est de 9,43kbar [Vuletic02], notre estimation de c est 0,2 à 9,2kbar et 0,05 à 9,1kbar. Les barres d'erreur sont certes élevées à cause de l'hypothèse $c=\text{constante}$ mais ces valeurs ne sont pas incompatibles avec $c=0,5$ à 9,43kbar. On peut remarquer que l'hypothèse simplificatrice c constante (dans l'état ODS) pour ajuster les données expérimentales est douteuse car il existe clairement une dépendance en température de c dans la formule (9). Néanmoins, juste au voisinage de la pression critique, cette approximation a son domaine de validité le plus étendu.

-) L'extension de la région hétérogène prévue par le modèle est aussi en accord avec les observations expérimentales. Le calcul n'est fait que pour

(TMTSF)₂PF₆ qui est le seul composé pour lequel, on dispose de tous les chiffres : en prenant $E_0=3000\text{K}$, $t'_b=10\text{K}$ [Héritier84, Montambaux86], $\frac{\partial t'_b}{\partial p}=1\text{K/kbar}$ [Grant83, Ducasse84], $\frac{1}{b}\frac{\partial b}{\partial p}=3\times 10^{-3}\text{kbar}^{-1}$ [Gallois87], la région de stabilité maximale calculée de 1kbar en accord remarquable avec les résultats expérimentaux. La compressibilité de BF₄ étant beaucoup plus faible à ces hautes pressions, on s'attend à un domaine de coexistence plus étendu. Dans les composés $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{X}$, les mesures de rayons X sous pression gaz (très basses pressions) n'existent malheureusement pas pour déterminer les paramètres avec précision. Néanmoins, la compressibilité des matériaux moléculaires diminuant avec la pression, l'intervalle de coexistence doit être plus faible en accord avec les observations expérimentales.

III Géométrie des domaines supraconducteurs :

1) Discussion qualitative :

Nous ne discuterons ici que des domaines dans l'état supraconducteur sachant qu'il est possible que leur géométrie puisse être légèrement différente dans l'état métallique comme le traduit certains phénomènes d'hystérésis observés [Vuletic02].

Dans les matériaux ferromagnétiques, les mélanges chimiques de phases, les alliages, l'état intermédiaire des supraconducteurs de type I...la première idée pour la forme des différents domaines est plutôt un enchevêtrement de régions d'un type et de régions de l'autre type (figure 18). Cette image classique est valable dans un système isotrope, ce qui n'est pas le cas dans nos matériaux. Le modèle décrit au paragraphe précédent indique en particulier que les différentes régions ont des paramètres de maille différents. Une image plus réaliste est donc de tenir compte de la structure anisotrope de nos composés. Dans les systèmes quasi-bidimensionnels tels que les $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{X}$, relativement isotropes dans le plan, l'image simple (figure 18) est relativement valable à un 'gros' détail près : les plans supraconducteurs sont bidimensionnels et faiblement couplés d'un plan à l'autre par effet Josephson car la longueur de cohérence supraconductrice est très faible perpendiculairement aux plans. Par contre, la longueur de corrélation magnétique est beaucoup plus grande que la longueur de cohérence supraconductrice et ce dans toutes les directions cristallographiques. On s'attend donc à ce que la structure des domaines soit inchangé d'un plan à l'autre et que les domaines supraconducteurs 2D 's'empilent les uns au dessus des autres' c'est à dire que les propriétés ne dépendent pas vraiment de la direction c. Par contre, vu en coupe, une section du matériau pourrait ressembler à une des images de la figure 18.

Si on considère les conducteurs quasi-unidimensionnels, la situation est certainement plus simple. Le modèle décrit précédemment au II donne

immédiatement la forme des domaines métalliques (supraconducteurs) ou magnétiques : ce sont des rubans le long de la direction a et qui sont caractérisés par deux paramètres b différents (figure 19). Ces rubans s'étendent a priori selon ce modèle sur toute l'épaisseur de l'échantillon. Le dessin de la figure 19 ressemble au modèle classique que l'on trouve dans tous les livres qui décrivent ces coexistences de phase dont les réalisations expérimentales sont représentées sur la figure 18. Cependant, ici, dans nos matériaux très unidimensionnels, l'expérience doit reproduire le dessin de la figure 19 grâce à la très forte anisotropie dans les plans. De plus, il est difficile d'imaginer le long d'une même chaîne (direction cristallographique a) que la direction transverse b puisse présenter deux valeurs différentes. Nous allons voir que dans BF_4 , ceci est très vraisemblable grâce à la très forte unidimensionalité des composés.

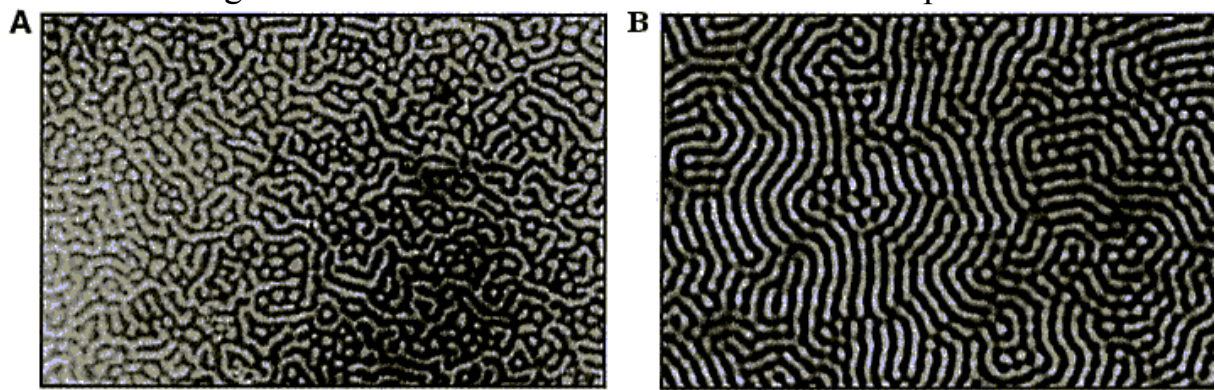


Figure 18 : exemple de coexistence de phases dans deux systèmes physiques. Image extraite de [Seul95]. Image A : géométrie de rubans dans le régime intermédiaire d'un supraconducteur de type I, la période est de $7\mu\text{m}$ (d'après [Faber58, Haenssler67, Huebener79]). Image B : motif stationnaire (de 'Turing') dans un système chimique avec réaction et diffusion .

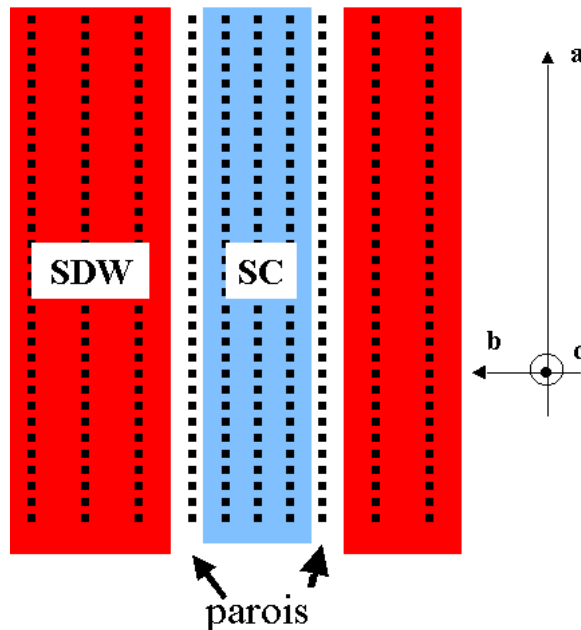


Figure 19 : Représentation schématique de la géométrie attendue des domaines dans le cadre du modèle présenté au II. Les lignes pointillées représentent les chaînes conductrices. Les directions cristallographiques sont indiquées à droite.

Il est cependant évident que au fur et à mesure que la densité de porteurs métallique (ou, à l'opposé, magnétique) diminue, la géométrie doit évoluer et que notre modèle est fortement incomplet, la géométrie des domaines va se réduire dans la direction qui intervient physiquement le moins, c'est-à-dire c . A titre d'exemple, la figure 5 montre dans Cl que la transition supraconductrice dans la direction c reste bien marquée dans quasiment toute la gamme de pression. Cependant, il existe une pression inférieure en deçà de laquelle la résistance selon c s'écarte de la résistance nulle et indique le moment où les domaines supraconducteurs ne traversent plus complètement l'échantillon. La question est de savoir comment ? Comme nous l'avons précisé, il faut tenir compte des énergies de parois dans l'énergie libre et notre modèle est très insuffisant. Le modèle présenté précédemment est donc un modèle volumique qui traduit le gain en énergie volumique, $\Delta F_{\text{tot,volum}}$ (équation (10)), en créant une phase inhomogène. Comme nous l'avons précisé, il faut rajouter à l'énergie libre, un terme de surface qui traduit la formation de parois de domaines, $\Delta F_{\text{tot,surf}}$. Il faut donc minimiser la somme des deux termes : énergie de volume + énergie de surface. Usuellement, ceci s'effectue dans le cadre de la théorie de Landau des transitions de phase et consiste à rajouter aux termes en puissances paires du paramètre d'ordre, un terme qui dépend du gradient de ce paramètre d'ordre qui traduit l'existence des interfaces. Le résultat général est le suivant : si l'énergie de volume domine ou bien est seule prise en compte, on obtiendra une géométrie de rubans. Si au contraire, c'est l'énergie d'interface qui domine, le système a intérêt à créer le plus possible de parois et on obtient des bulles ou cylindres.

Cette situation est connue dans d'autres systèmes physiques et il n'y a pas de raisons physiques pour que ceci ne se produise pas dans une coexistence magnétisme - supraconductivité. Par exemple, dans le cas de l'eau et du savon (figure 2), en dessous d'une certaine concentration de savon, on observe une transition brutale d'un état ruban à un état de cylindres (tubes) qui forment dans ce cas un réseau hexagonal. A encore plus basse concentration, on observe en plus une transition vers un état micellaire.... Si on considère un échantillon mince de supraconducteur de type I, il existe un état intermédiaire qui sépare l'état supraconducteur homogène de l'état normal où les deux phases coexistent. Cet état est caractérisé par l'existence de rubans alternativement métalliques et supraconducteurs. Encore plus près de la transition vers l'état normal, il est prévu que les régions supraconductrices forment des bulles ('bubbles')[Seul95] qui sont en fait des cylindres dont l'axe est parallèle au champ magnétique. Ceci est également valable pour un système ferromagnétique qui présente donc des domaines d'orientations opposés séparés par des parois lorsque le champ magnétique appliqué augmente (figure 20).

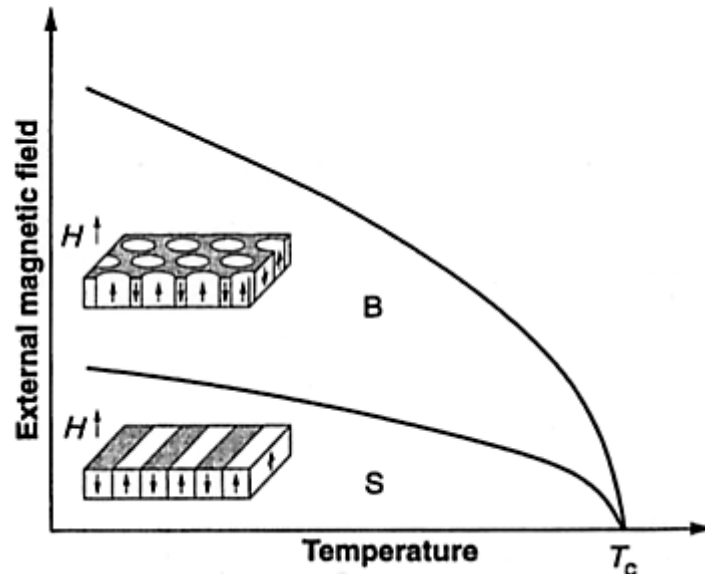


Figure 20 : Géométrie de rubans ('stripes'=S) et bulles ('bubbles'=B) à l'approche de l'état normal dans un matériau ferromagnétique. (Image extraite de [Seul95], d'après [Garel82]). Les lignes continues sont du premier ordre.

Pour résumer, on s'attend donc à obtenir des formes variées de domaines : rubans à fort densité de chacune des phases (donc au voisinage de $c=1/2$) et des cylindres (puis des bulles) de l'état minoritaire lorsque $c \rightarrow 0$ (ou 1).

Nous allons maintenant nous interroger sur la valeur du champ critique supérieur. On prend, comme point de départ, un supraconducteur lamellaire de type II homogène. Il est caractérisé par son champ critique supérieur $H_{c2,c}$ lorsque le champ magnétique est appliqué perpendiculairement aux plans supraconducteurs. Nous savons que lorsque le champ magnétique est appliqué parallèlement aux plans, le champ critique supérieur est maximal et vaut $H_{c2,ab}$. Ce champ critique supérieur est beaucoup plus élevé que le précédent, simplement pour minimiser l'énergie : en effet, les vortex ont intérêt à se placer dans les régions où le paramètre d'ordre supraconducteur est le plus faible. Le champ magnétique pénètre alors dans les régions isolantes de la structure cristalline sous forme de vortex Josephson sans électrons normaux dans le cœur.

On suppose maintenant que le supraconducteur est inhomogène et placé dans un champ magnétique perpendiculaire aux plans supraconducteurs. Soit le supraconducteur est très majoritaire et l'état magnétique n'existe que sous forme de cylindres ou de bulles, le champ critique doit alors être très voisin de la valeur $H_{c2,c}$ du supraconducteur homogène. Soit la géométrie des domaines est celle de rubans étroits ou cylindres et le champ magnétique va forcément pénétrer dans les régions isolantes et ce d'autant plus aisément que la taille des domaines supraconducteurs est réduite. Néanmoins, si les rubans sont 'épais', il est vraisemblable qu'on obtienne une situation intermédiaire avec des vortex au centre des régions supraconductrices d'autres dans les régions isolantes. Ainsi, diminuer la densité de régions métalliques est très certainement équivalent à tourner un supraconducteur lamellaire homogène dans un champ magnétique :

plus la densité de régions métalliques disparaît, plus le champ critique augmente. L'anisotropie de champ critique en tournant le champ magnétique par rapport aux différentes directions cristallographiques doit être proche de un. Cette prédiction correspond aux résultats préliminaires de Brussetti et al [Brussetti83] sur $(\text{TMTSF})_2\text{AsF}_6$. Nous allons maintenant confronter ces prédictions qualitatives aux expériences.

2) Topologie des domaines dans $(\text{TMTTF})_2\text{BF}_4$:

Nos résultats sur PF_6 sont insuffisants pour donner une image de la topologie des domaines. Nous allons maintenant présenter nos résultats sur BF_4 . Les résultats expérimentaux qui nous permettent de préciser cette topologie sont les caractéristiques dV/dI en fonction du courant présentés sur la figure 14.

On remarque une structure très complexe de la caractéristique dV/dI . Néanmoins, on peut distinguer deux types de comportements : le premier à haute pression (courbes à 36 et 37,5 kbar) qui présente une allure assez 'classique' avec une forme en U assez ouvert puis une décroissance de la dérivée à fort courant signature de la présence de l'état ODS (ou d'un peu de chauffage). Le deuxième comportement correspond aux basses pressions (courbes à 33,5 et 33,9kbar) qui présente un certain nombre de pics dans la dérivée dV/dI suivi de la diminution de dV/dI , signature de l'état isolant. Enfin, il y a une courbe intermédiaire pour la pression 35,2kbar qui présente une double forme en U très 'carrée' qui ressemble plus au comportement aux basses pressions. Nous attribuons ces deux régimes à l'existence de deux types différents de domaines. Le régime 'hautes pressions' ressemble quasiment à une caractéristique attendue pour un état supraconducteur homogène. Nous pensons que ceci correspond au régime 'rubans'. Nous allons maintenant nous focaliser sur le régime 'basses pressions' et essayer de démontrer qu'il s'agit du régime cylindres par comparaison à ce qui a été réalisé dans d'autres systèmes physiques quasi-unidimensionnels et en particulier les nanotubes de carbone. La figure 14 présente également les caractéristiques $dV/dI(V)$ et $V(I)$ en fonction de la température pour la pression 33,9kbar. La tension V est obtenue par intégration numérique de la courbe $dV/dI(I)$. On remarque que l'augmentation de température transforme le U central en V, que le nombre de pics diminue avec la température et que le premier pic (le plus intense) se rapproche de la tension nulle. Ces pics dans la dérivée (ou sauts dans la caractéristique elle-même) rappellent fortement des résultats obtenus dans les systèmes supraconducteurs de faible dimension transverse. Ce type d'observations a été rapporté dans des whiskers d'étain [Meyer72] de dimensions latérales très réduites.

Dans un fil supraconducteur unidimensionnel (voir par exemple [Tinkham96]), il apparaît un saut de tension chaque fois que la différence de potentiel entre les deux extrémités du fil dépasse la valeur du gap supraconducteur, Δ , c'est à dire que le courant dépasse I_c dans le fil. Il apparaît alors quelque part, le long de ce

fil, une région normale. A chaque fois qu'une région normale apparaît, un saut se produit dans la caractéristique tension - courant. Ce phénomène n'est visible que pour des fils supraconducteurs de diamètre plus faible ou de l'ordre de la longueur de cohérence ξ . Il faut être très vigilant à la valeur de ξ qu'on choisit. En effet, si on prend la valeur de $H_{c2,c}$ à la pression où on se trouve, on va trouver une valeur de ξ extrêmement réduite, typiquement de l'ordre de 40nm pour la pression où on se trouve. Cependant, la valeur de $H_{c2,c}$ mesurée à ces pressions ne donne absolument pas la valeur de ξ , car le champ pénètre dans les régions isolantes comme pour les vortex Josephson. La valeur de ξ à prendre correspond à celle donnée par le champ critique dans l'état homogène. Néanmoins, dans BF_4 , nos mesures n'ont pas permis d'atteindre cet état homogène et nous devons nous contenter de supposer que sa valeur est identique à celle des autres supraconducteurs quasi-unidimensionnels de la famille, c'est à dire que ξ s'obtient à partir d'une valeur de $H_{c2,c}$ de l'ordre de 1.5-2kOe Tesla (cf chapitre II) : $\xi \approx 40$ nm. De manière plus précise, il faudrait tenir compte de l'anisotropie dans le plan, c'est à dire que la longueur de cohérence est plus grande dans la direction a que dans la direction b.

Si la comparaison avec les fils unidimensionnels supraconducteurs est vraisemblable, celle avec les fagots de nanotubes de carbone va définitivement nous démontrer l'état unidimensionnel de la supraconductivité, tant les résultats expérimentaux sont ressemblants. Les résultats sur la supraconductivité dans les nanotubes de carbone sont tirés de l'article de M.Kociak et al [Kociak01]. La figure 21 représente une comparaison troublante entre les résultats sur BF_4 et les fagots de nanotubes de carbone monofeuillets ('single wall nanotubes'=SWNT). Chaque SWNT possède un diamètre de 1,4nm ce qui correspond grossièrement à un paramètre c dans BF_4 , chaque tube étant séparé de 0,2nm. Les résultats obtenus le sont sur des fagots d'environ 350 SWNTs. Il faut également préciser que Kociak et al pensent que sur 350, seuls 90 SWNTs du fagot sont métalliques (les autres sont isolants). On a donc a priori une coexistence métal - isolant au départ dans le fagot de nanotubes. La différence importante avec BF_4 est la température critique : 1,15-1,3K dans BF_4 et 0,55K dans le fagot de SWNTs dont nous présentons les résultats ('Pt2' dans l'article de Kociak et al). Par contre, pour le reste des mesures expérimentales, l'accord est troublant. Le champ critique supérieur est très voisin : 1,5 Tesla environ pour les deux systèmes (en utilisant le même critère que précédemment pour la détermination de T_c). Les caractéristiques $dV/dI(I)$ ont un comportement similaire lorsque le champ magnétique varie (en dessous de H_{c2} ET au dessus de H_{c2}). Bref, nous sommes donc tentés de considérer que les domaines supraconducteurs dans BF_4 sont bel et bien des tubes à faible densité de porteurs métalliques. La section de chaque tube est évidemment elliptique étant donné que $\xi_c < \xi_b$.

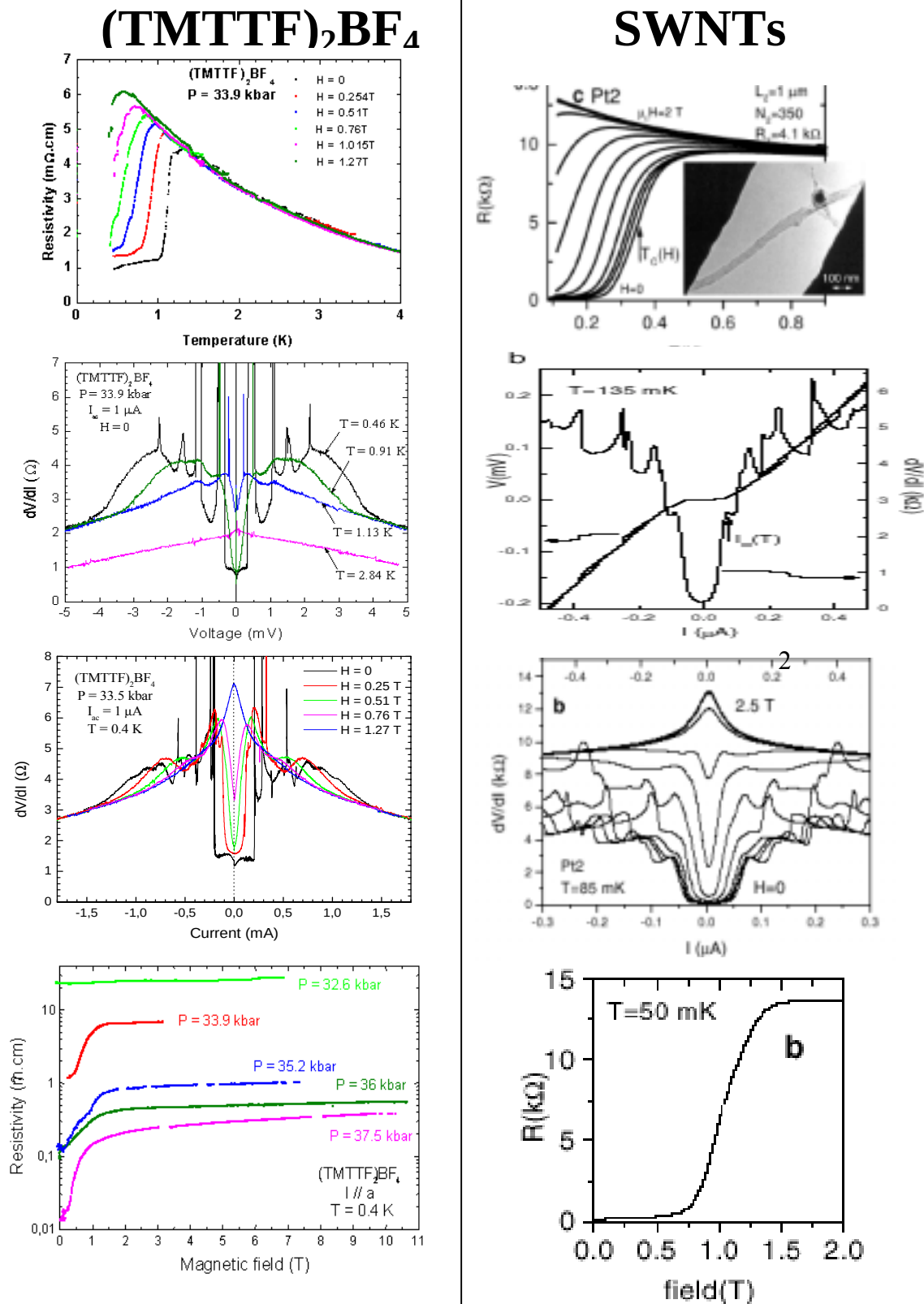


Figure 21 : Comparaison (TMTTF)₂BF₄-fagots de nanotubes. De haut en bas sont présentés : des courbes de résistivité en fonction du champ magnétique, des caractéristiques $dV/dI(I$ ou $V)$ en fonction de la température, des caractéristiques dV/dI en fonction du champ magnétique et enfin, des courbes de résistivité en fonction du champ magnétique. Les courbes sur les nanotubes sont extraites de [Kociak01]

3) Topologie des domaines dans les κ -(BEDT-TTF)₂X :

Ici, nous n'avons pas de mesures de transport très nombreuses pour conclure. Nous ne donnerons donc que des arguments qualitatifs. Nous avons vu que très près de la transition vers l'état homogène, le composé D8-Br se comporte quasiment comme un supraconducteur homogène de la famille. La seule différence que nous avons vu est la quasi-disparition de la ligne de fusion surtout lorsque la vitesse de refroidissement augmente. D8-Br relaxé correspond grossièrement à Cl sous une pression de 270 bar en utilisant la température de Néel et la transition isolant-métal à haute température (cf figure 2). En utilisant la figure 3, on s'attend à ce que ce composé relaxé contienne environ 80% de phase AF et 20% de phase SC à 10% près en accord avec les mesures RMN à pression ambiante sur D8-Br [Miyagawa02]. Si on augmente la vitesse de refroidissement, la proportion de phase métallique (supraconductrice) doit diminuer. Pour ce composé, le courant critique semble ne pas avoir notablement bougé et en ce sens, il se compare facilement avec PF₆ à 9,2kbar (c estimé=17%). Ceci indique que les régions supraconductrices même très minoritaires restent connexes ou bien suffisamment proches pour être couplées entre elles par effet Josephson (y compris dans les plans). Il est par contre certain que nous ne sommes pas dans un régime de domaines tubulaires bien séparés. Par contre, on ne peut pas exclure un empilement très compact de fils tubulaires couplés par effet Josephson. En effet, le régime tubulaire correspond à des tailles de domaines inférieures à ξ qui est de plus très inférieur à la longueur de pénétration, λ . On ne devrait donc pas voir par RMN la supraconductivité, or celle-ci est visible dans D8-Br seul [Miyagawa02] et dans Cl sous 270bar[Lefebvre00].

Une différence notable entre les quasi-unidimensionnels et les κ -(BEDT-TTF)₂X est le fait que $H_{c2,c}$ ne semble pas beaucoup affecté. Les mesures sur D8-Br permettent d'extrapoler $H_{c2,c}$ à environ 150kOe, les mesures de Ito *et al.* sur Cl à pression ambiante conduisent à un champ critique de l'ordre de 100kOe Tesla, ce qui reste du même ordre de grandeur que pour les supraconducteurs homogènes de la famille et de même température critique. Il faut tout de même noter que, pour un supraconducteur homogène de la famille, le champ critique est déjà assez proche de la limite de Pauli, donc on ne peut pas avoir un bond d'un facteur 10 dans $H_{c2,c}$, ce qui rend la variation moins spectaculaire. Néanmoins, ceci suggère que expérimentalement, la topologie des domaines ressemble beaucoup plus à un labyrinthe (cf figure 18) qu'à des domaines parfaitement alignés (cf figure 19) beaucoup plus aisément obtenus dans un système extrêmement anisotrope que sont les conducteurs quasi-unidimensionnels.

4) Résumé et conclusion :

Nous sommes maintenant sûrs que les phases magnétique et supraconductrice coexistent. Il est vraisemblable que au voisinage de la concentration 50/50 pour les deux phases, on ait une géométrie de rubans dont les propriétés spécifiques sont indécélables par mesures de résistivité ou de transport non linéaire d'autant plus que le couplage Josephson entre ces domaines entraîne une forte ressemblance avec un supraconducteur homogène. Ceci permet également au courant critique de rester très élevé, voisin de celui de l'état homogène, même si la proportion de phase supraconductrice n'est plus que de 10 à 15%. Lorsque la proportion de phase métallique descend en dessous de quelques pourcents, il semble que l'énergie d'interface domine fortement l'énergie de volume et qu'il se produise une transition vers un état tubulaire visible uniquement par mesures de transport : il est ainsi fortement vraisemblable que la ligne de Lefebvre et al (figure 3 ou [Lefebvre00] qui prétend être la fin de l'existence de l'état supraconducteur dans Cl ne soit que cette ligne de transition entre deux topologies de domaines. La RMN ne peut en effet pas détecter des volumes aussi petits alors que les mesures de transport mesurent les chemins les plus conducteurs. La limite de détection de la RMN est λ , on peut donc dire que dans le domaine de coexistence de Lefebvre et al, les domaines supraconducteurs ont une taille supérieure à λ et/ou bien que différents domaines de tailles plus petites couplés par effet Josephson existent conduisant à une taille équivalente supérieure à λ . L'état de coexistence de Lefebvre *et al* [Lefebvre00] correspond alors à l'état I-SC-II de Ito *et al* [Ito96] et un état tubulaire faiblement couplé existe à basse pression (la région I-SC-I de Ito *et al*). De la même manière, dans les composés unidimensionnels, la ligne de transition ODS-SC de l'ancien diagramme de phase marque très vraisemblablement la limite de taille de domaines égal à λ car obtenu à partir de mesures volumiques qui ont une résolution finie et ne peuvent détecter une fraction très faible de domaines métalliques A plus basse pression, les domaines sont tubulaires faiblement couplés comme nous l'avons démontré dans BF₄. Nous proposons ainsi le diagramme de phase suivant (figure 22) quant à la topologie des domaines. Un grand nombre de mesures complémentaires sont nécessaires pour le confirmer.

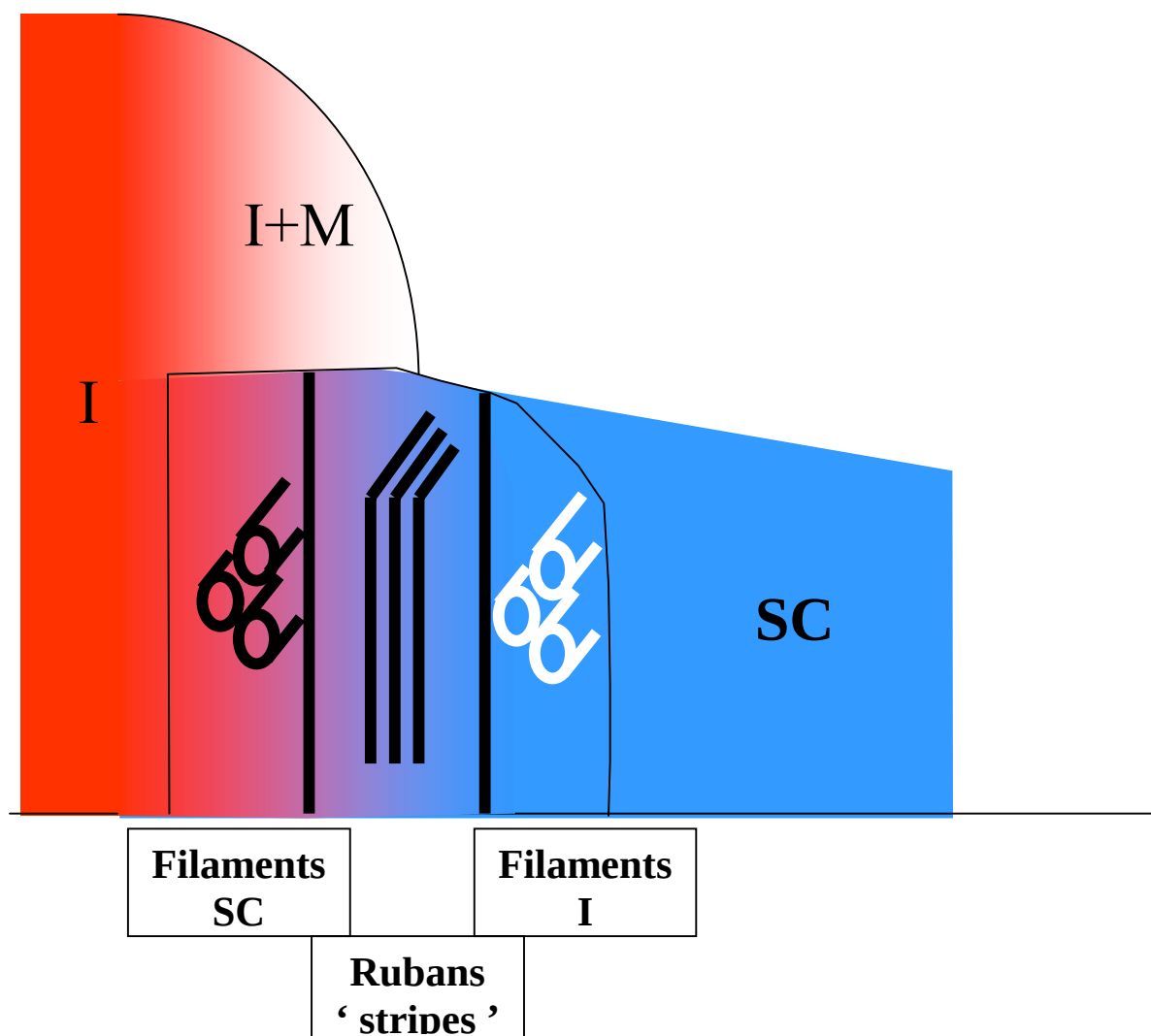


Figure 22 : Schéma très simplifié de la topologie des domaines supraconducteurs attendus en fonction de la pression. La ligne continue fine schématise le régime de coexistence isolant (I) - supraconducteur (SC). Les cylindres 'blancs' indiquent qu'on aura des cylindres de régions isolantes noyées dans un milieu supraconducteur. Les lignes épaisses démarquent très vraisemblablement des lignes de transition du premier ordre. Il est possible que pour les pressions particulières qui correspondent à ces lignes, la température critique supraconductrice soit abaissée (au moins celle à gauche du côté isolant). M=métal

Il faut noter que nos résultats expérimentaux ne peuvent pas indiquer les lignes de transition côté phase supraconductrice homogène, car nos mesures de transport sont actuellement incapables de fournir la moindre information sur la question, même si une certaine symétrie supraconductivité/état isolant est vraisemblable.

IV Conclusion :

Nous venons de démontrer expérimentalement l'existence d'une coexistence de phase magnétique -métal (supraconducteur) dans les conducteurs moléculaires quasi-unidimensionnels. Nos résultats expérimentaux sont en accord avec un modèle variationnel simple que nous avons exposé qui permet de démontrer l'existence de cette coexistence de phase. De plus, nous avons pu déterminer la concentration des différentes phases et l'abaissement d'énergie libre. Ce modèle indique également que la forme des domaines est celle de rubans. Comme tout modèle simple, il est nécessairement incomplet et ne tient pas compte de l'énergie d'interface entre les deux états coexistants. A faible densité d'une phase, cette énergie d'interface doit dominer l'énergie volumique et favoriser la multiplication des parois qui conduit à une topologie cylindrique des domaines. Expérimentalement, ce comportement semble clairement observé dans $(\text{TMTTF})_2\text{BF}_4$ aux plus faibles pressions où la supraconductivité est visible.

Des mesures complémentaires sont évidemment nécessaires, tout d'abord une systématisation de l'observation des comportements dans différents composés unidimensionnels d'une part, bidimensionnels d'autre part par mesures de transport. Des techniques complémentaires sont importantes que ce soit des mesures d'aimantation ou de RMN sous pression et à très basse température pour déterminer la proportion volumique de chacune des phases....

Dans les composés $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{X}$, une étude plus systématique de l'état inhomogène est nécessaire même si les résultats semblables aux systèmes quasi-unidimensionnels sont vraisemblables.

Enfin, des mesures de neutrons devraient donner des informations complémentaires sur la structure des domaines, même si ces expériences sont très délicates à mener sur les matériaux moléculaires.

CONCLUSION :

Dans ce mémoire, nous avons tenté de présenter une image unifiée de l'état mixte dans les deux familles 'historiques' de conducteurs moléculaires. Nous avons ainsi pu mettre en évidence les spécificités de chacune de ces deux familles et en particulier le fait que la notion d'anisotropie de la structure électronique peut être très différente de celle d'anisotropie cristalline.

Dans la famille des BEDTs, en recoupant les résultats sur différents composés, nous avons ainsi pu mettre en évidence une certaine similarité dans le comportement de l'état mixte entre les différents composés. Cette similarité est évidemment logique et permet de suivre l'évolution de paramètres fondamentaux en fonction de la pression chimique.

Contrairement à une idée simple, le composé $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ dit 'quasi-unidimensionnel' présente en fait une faible anisotropie et peut quasiment être considéré comme un supraconducteur tridimensionnel anisotrope.

Enfin, dans le dernier chapitre, nous avons suivi l'évolution des propriétés supraconductrices lorsque l'état au dessus de la température critique est isolant magnétique et non métallique. La transition de phase du premier ordre qui en découle entraîne une coexistence de phases magnétique et supraconductrice (ou simplement métallique). Nous avons ainsi pu mettre en évidence quelques propriétés de cet état de coexistence qui conduit en particulier à une très forte augmentation du champ critique. Un parallèle a d'ailleurs été effectué avec l'évolution du champ critique en fonction de l'angle dans un supraconducteur lamellaire. Un aspect important est que cette coexistence s'effectue à l'échelle mésoscopique et non microscopique.

Le travail présenté ici pense présenter une bonne image de l'état mixte des supraconducteurs moléculaires cohérente. Il est évident qu'on ne peut le considérer comme la conclusion du domaine loin s'en faut. Des questions ouvertes dans le domaine de la physique des vortex restent ouvertes et certains aspects ont été peu explorés. Des progrès par les mesures de transport passent par la réalisation et surtout la manipulation de couches minces de matériaux moléculaires. Ceci permettra ainsi de réaliser des mesures de courants critiques précises sans que des phénomènes de chauffage parasites ne puissent fausser les résultats. Cette réalisation permettra de mettre en évidence si la transition de fusion du réseau de vortex est effectivement du premier ordre même si des résultats obtenus par d'autres techniques le laissent entrevoir. D'autre part une étude en fonction de la pression hydrostatique dans les composés de la famille $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{X}$ devrait montrer un comportement légèrement différent et une diminution de l'anisotropie en fonction de la pression alors qu'ici nous avons observé une augmentation de l'anisotropie en fonction de la pression chimique. Ceci implique de prendre des précautions en utilisant des diagrammes de phases 'universels'.

Nous avons également mis en évidence deux types de mélanges de comportements : un premier dans l'état mixte des supraconducteurs homogènes où des propriétés de l'état normal sont visibles. Ceci doit être encore précisé. Ce genre de phénomène n'est pas aberrant si on considère que le gap supraconducteur présente des nœuds et qu'il existe donc des excitations de très basses énergies. Cependant, il existe dans le domaine quelques détracteurs à cette idée d'un gap avec noeuds.

Le deuxième type de comportement est la coexistence métal (supraconducteur)/isolant : cette coexistence est maintenant admise. Il faut donc répondre à la question : comment celle-ci se produit-elle et quelle est la forme des différentes régions ? Une réponse complète est difficile et nécessitera l'utilisation de méthodes de diffusion de neutrons sur des matériaux deutérés ce qui rend encore plus délicat l'interprétation de l'expérience car la substitution de l'hydrogène par le deutérium induit un effet de pression. De plus, les mesures de neutrons sur ces composés n'ont jamais donné de résultats spectaculaires dans les états basses températures. Une autre technique est la mesure de bruit excellente sonde de la percolation dans un système d'électrons. Son applicabilité à nos systèmes est incertaine mais possible. Il est évident que les mesures de transport en appliquant les courants ou le champ magnétique selon les différentes directions cristallographiques permettra également d'en savoir plus.

Dans un cadre plus large de la physique de la matière condensée, nos matériaux moléculaires ont donc des comportements similaires à d'autres systèmes tels que les supraconducteurs à haute température critique. Cette similarité peut peut-être réduire l'intérêt de l'étude des composés moléculaires comme 'pale copie' des cuprates mais au contraire être moteur dans la mesure où une étude de base comme celle présentée peut permettre déjà de créer des parallèles entre les différentes familles de matériaux et permettre des mesures 'originales' ou de prévoir des comportements dans les cuprates. D'autre part, les modèles développés pour ces composés sont souvent simplifiés à des modèles 'bas champ magnétique' dans la limite loin de H_{c2} et sont donc difficilement applicables à nos composés. Des modèles 'globaux' sont donc à obtenir pour comprendre l'ensemble du diagramme de phase. Ceci est certes difficile dans la mesure où l'anisotropie est très variable et joue un rôle clef. Il est aussi évident que certains modèles utilisés dans les cuprates semblent exclus au moins dans les organiques. D'autre part, l'observation complète du diagramme de phase de vortex n'est possible que dans les matériaux moléculaires même si quelques 'contorsions' expérimentales dans les supraconducteurs à température critique très élevées sont possibles .

Au delà de l'état mixte, l'état supraconducteur dans ces matériaux reste encore mal compris et une étude comme celle présentée permet de présenter les grandes lignes des conséquences de l'application d'un champ magnétique.

L'étude de l'état mixte permet d'accéder aux longueurs de cohérence et de pénétration qui sont directement reliées aux propriétés microscopiques.

Enfin, le problème de la coexistence de phases et de la compétition magnétisme-supraconducteur est évidemment central dans la physique de la matière condensée. Ce type de problématique se retrouve dans la plupart des composés : cuprates, phases de Chevrel, composés à fermions lourds, ruthénates....Il sera peut-être alors possible d'obtenir une image unifiée de ces différents matériaux à fermions corrélés avec quelques paramètres minimaux qui traduiraient les spécificités de chaque famille de composés.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [Aburto96] A.Aburto, L.Fruchter, *PhysicaC*, **271**, 214 (1996)
- [Achkir93] D.Achkir, M.Poirier, C.Bourbonnais, G.Quirion, C.Lenoir, P.Batail, D.Jérome, *Phys.Rev.B*, **47**, 11595 (1993)
- [Akaaboune02] N.E.Akaaboune, Thèse de doctorat de l'Université Paris-Sud, (2002)
- [Ambegaokar63] V.Ambegaokar, A.Z.Baratoff, *Phys.Rev.Lett.*, **10**, 486 (1963)
- [Ambegaokar69] V.Ambegaokar, B.I.Halperin, *Phys.Rev.Lett.*, **22**, 1364 (1969)
- [Ando 95] Y.Ando, G.S.Boebinger, A.Passner, T.Kimura, K.Kishio, *Phys.Rev.Lett.*, **75**, 4662 (1995)
- [Ando 96] Y.Ando, G.S.Boebinger, A.Passner, N. L. Wang, C. Geibel, F. Steglich, *Phys.Rev.Lett.*, **77**, 2065 (1996)
- [Ando 97] Y.Ando, G.S.Boebinger, A.Passner, N. L. Wang, C. Geibel, F. Steglich, *Phys.Rev.Lett.*, **79**, 2595(E) (1997)
- [Andraka89] B.Andraka, J.S.Kim, G.R.Stewart, K.D.Williams, H.H.Wang, J.M.Williams, *Phys.Rev.B*, **40**, 11345 (1989)
- [Andres80] K.Andres, F.Wudl, D.B.McWhan, G.A.Thomas, D.Nalewajek, A.L.Stevens, *Phys.Rev.Lett.*, **45**, 1449 (1980)
- [Anisimov02] V.I.Anisimov, I.A.Nekrasov, D.E.Kondakov, T.M.Rice, M.Sigrist, *The Eur.Phys.Journ.B*, **25**, 191 (2002)
- [Arai01] T. Arai, K. Ichimura, and K. Nomura, S. Takasaki, J. Yamada, S. Nakatsuji, H. Anzai, *Phys.Rev.B*, **63**, 104518 (2001)
- [Aslamasov68] L.G.Aslamasov, A.I.Larkin, *Soviet Phys. Solid State*, **10**, 875 (1968)
- [Auban-Senzier03] P.Auban-Senzier, C.Pasquier, D.Jérome, C.Carcel, J.M.Fabre, *Synth. Metals*, **133-134**, 11 (2003)
- [Avraham02] N.Avraham, B.Khaykovich, Y.Myasoedov, M.Rappaport, H.Shtrikman, D.E.Feldman, E.Zeldov, T.Tamegai, P.H.Kes, M.Li, M.Konczykowski, C.J.van der Beek, *Physica C*, **369**, 36 (2002)
- [Azevedo84] L.J.Azevedo, J.E.Schirber, J.M.Williams, M.Beno, D.Stephens, *Phys.Rev.B*, **30**, R1570 (1984)
- [Balicas94] L.Balicas, K.Behnia, W.Kang, E.Canadell, P.Auban-Senzier, D.Jérome, *J.Phys. I (France)*, **4**, 1539 (1994)
- [Balthes99] E. Balthes, M. Schiller, D. Schweitzer, I.Heinen, W. Strunz, E. Steep, A.G. M. Jansen, P. Wyder, *EuroPhys. Lett.*, **47**, 70 (1999)
- [Balthes02] E.Balthes, P.Wyder, D.Schweitzer, *Solid State Commun.*, **124**, 141 (2002)
- [Barford95] W.Barford, *Phys.Rev.B*, **51**, 12908 (1995)

- [Barkov03] F.L.Barkov, L.Ya Vinnikov, M.V.Kartsovnik, N.D.Kushch, *PhysicaC*, **385**, 568 (2003)
- [Bechgaard81] K.Bechgaard, K.Carneiro, M.Olsen, F.B.Rasmussen, C.S.Jacobsen, *Phys.Rev.Lett.*, **46**, 852 (1981)
- [Belin97] S.Belin, K.Behnia, *Phys.Rev.Lett.*, **79**, 2125 (1997)
- [Belin98] S.Belin, K.Behnia, A.Deluzet, *Phys.Rev.Lett.*, **81**, 4728 (1998)
- [Belin99] S.Belin, T.Shibauchi, K.Behnia, T.Tamegai, *J. of Superconductivity*, **12**, 497 (1999)
- [Belin99a] S.Belin, Thèse de doctorat de l'Université Paris-Sud, (1999)
- [Biskup95] N.Biskup, S.Tomic, D.Jérôme, *Phys.Rev.B*, **51**, 17972 (1995)
- [Blatter92] G.Blatter, V.B.Geshkenbein, A.I.Larkin, *Phys.Rev.Lett.*, **68**, 875 (1992)
- [Blatter94] G.Blatter, M.V.Feigel'man, V.B.Geshkenbein, A.I.Larkin, V.M.Vinokur, *Rev.Mod.Phys.*, **66**, 1125 (1994)
- [Blatter94a] G.Blatter, , B.Ivlev, Y.Kogan, M.Theunissen, Y.Volokitin, P.Kes, *Phys.Rev.B*, **50**, 13013 (1994)
- [Bourbonnais88] C.Bourbonnais, L.G.Caron, *Europhys. Lett.*, **5**, 209 (1988)
- [Bourbonnais99] C.Bourbonnais, D.Jérôme, dans '*Advances in Synthetic Metals, twenty years of progress in Science and technology*' 206 (1999) Eds P.Bernier, S.Lefrant, G.Bidan, Elsevier, New York
- [Brandt89] E.H.Brandt, *Phys.Rev.Lett.*, **63**, 1106 (1989)
- [Brusetti83] R.Brusetti, M.Ribault, D.Jérôme, K.Bechgaard, *J.Phys. (France)*, **43**, 801 (1982)
- [Buravov92] L.I.Buravov, N.D.Kushch, V.A.Merzhanov, M.V.Osherov, A.G.Khomenko, E.B.Yagubskii, *J.PhysI (France)*, **2**, 1257 (1992)
- [Burlachkov94] L.Burlachkov, V.B.Geshkenbein, A.E.Koshelev, A.I.Larkin, V.M.Vinokur, *Phys.Rev.B*, **50**, 16770 (1994)
- [Carraro95] C.Carraro, D.S.Fischer, *Phys.Rev.B*, **51**, 534 (1995)
- [Carrington99] A.Carrington, I.J.Bonalde, R.Prozorov, R.W.Giannetta, A.M.Kini, J.Schlueter, H.H.Wang, U.Gaiser, J.M.Williams, *Phys.Rev.Lett.*, **83**, 4172 (1999)
- [Caulfield94] J.Caulfield, W.Lubczynski, F.L.Pratt, J.Singleton, W.Hayes, M.Kurmoo, P.Day, *J.Phys: Condens. Matter*, **6**, 2911 (1994)
- [Chaikin96] P.M.Chaikin, *J.PhysI (France)*, **12**, 1875 (1996)
- [Chaparala96] M.Chaparala, O.H.Chung, Z.F.Ren, M.White, P.Coppens, J.H.Wang, A.P.Hope, M.J.Naughton, *Phys.Rev.B*, **53**, 5818 (1996)
- [Cho94] J.H.Cho, M.P.Maley, S.Fleshler, A.Lacerda, L.N.Bulaevskii, *Phys.Rev.B*, **50**, 6493 (1994)

- [Clayton02] N.J.Clayton, H.Ito, S.M.Hayden, P.J.Meeson, M.Springford, G.Saito, *Phys.Rev.B*, **65**, 064515 (2002)
- [DeGennes89] P.G.DeGennes, '*Superconductivity of metals and alloys*', Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 2nd edition (1989)
- [Deluzet98] A.Deluzet, H.Mayaffre, P.Wzietek, P.Sotta, E.Dumont, D.J  rome, *Adv.Mater.*, **10**, 797 (1998)
- [DeSoto95] S.M.DeSoto, C.P.Slichter, A.M.Kini, H.H.Wang, U.Geiser, J.M.Williams, *Phys.Rev.B*, **52**, 10364 (1995)
- [Ducasse84] L.Ducasse, M.Abderrabba, J.Haarau, M.Pesquer, B.Gallois, J.Gaultier, *J.Phys.C : Solid State Phys.*, **19**, 3805 (1986)
- [Elsinger00] H.Elsinger, J.Wosnitza, S.Wanka, J.Hagel, D.Schweitzer, W.Strunz, *Phys.Rev.Lett.*, **84**, 6098 (2000)
- [Faber58] T.E.Faber, *Proc.R.Soc.London Ser.A*, **248**, 460 (1958)
- [Feigel'man90] M.V.Feigel'man, V.B.Geshkenbein, A.I.Larkin, *PhysicaC*, **167**, 177 (1990)
- [Feinberg90] D.Feinberg, C.Villard, *Phys.Rev.Lett.*, **65**, 919 (1990)
- [Fisher91] D.S.Fisher, M.P.A.Fisher, D.A.Huse, *Phys.Rev.B*, **43**, 130 (1991)
- [Fisher02] R.A.Fisher, F.Bouquet, N.E.Philips, M.F.Hundley, P.G.Pagliuso, J.L.Sarrao, Z.Fisk, J.D.Thompson, *Phys.Rev.B*, **65**, 224509 (2002)
- [Fortunelli97] A.Fortunelli, A.Painelli, *J.Chem.Phys.*, **106**, 8051 (1997)
- [Fournier03] D.Fournier, M.Poirier, M.Castonguay, K.Truong, *Phys.Rev.Lett.*, **90**, 127002 (2003)
- [Friemel96] S.Friemel, C.Pasquier, Y.Loirat, D.Jérome, *PhysicaC*, **259**, 181 (1996)
- [Friemel96a] S.Friemel, C.Pasquier, *PhysicaC*, **265**, 121 (1996)
- [Friemel96b] S.Friemel, C.Pasquier, D.J  rome, *J.Phys.I (France)*, **6**, 2043 (1996)
- [Friemel97] S.Friemel, th  se de doctorat de l'Universit   Paris-Sud, 1997
- [Friemel97a] S.Friemel, C.Pasquier, *PhysicaC*, **279**, 203 (1997)
- [Friemel97b] S.Friemel, C.Pasquier, D.J  rome, *PhysicaC*, **292**, 273 (1997)
- [Fruchter97] L.Fruchter, A.Aburto, C.Pham-Phu, *Phys.Rev.B*, **56**, R2936 (1997)
- [Fuchs01] G.Fuchs, K.A.Nenkov, A.Attenberger, K.Lüders, M.Baenitz, C.Ecker, K.Kajikawa, E.V.Antipov, H.R.Khan, *Physica C*, **355**, 299 (2001)
- [Gallois87] B.Gallois, J.Gaultier, F.Bechtel, A.Filhol, C.Vettier, *Mol.Cryst.Liq.Cryst.*, **148**, 279 (1987)
- [Garel82] T.Garel, S.Doniach, *Phys.Rev.B*, **226**, 325 (1982)
- [Giamarchi95] T.Giamarchi, P.Le Doussal, *Phys.Rev.B*, **52**, 1242 (1995)
- [Giamarchi97] T.Giamarchi, P.Le Doussal, *Phys.Rev.B*, **55**, 6577 (1997)

- [Geiser91] U.Geiser, A.J.Schultz, H.H.Wang, D.M.Watkins, D.L.Stupka, J.M.Williams, J.E.Schirber, D.L.Overmyer, D.Jung, J.J.Novoa, M.-H.Whangbo, *PhysicaC*, **174**, 475 (1991)
- [Geshkenbein89] V.Geshkenbein, A.Larkin, M.Feigel'man, V.Vinokur, *PhysicaC*, **162-164**, 239 (1989)
- [Glazmann91] L.I.Glazmann, A.E.Koshelev, *Phys.Rev.B*, **43**, 2835 (1991)
- [Gordeev99] S.N.Gordeev, A.P.Rassau, R.M.Langan, P.A.J. de Groot, V.B.Geshkenbein, R. Gagnon, L. Taillefer, *Phys.Rev.B*, **60**, 10477 (1999)
- [Gor'kov84] L.P.Gor'kov, A.Lebed, *J.Phys.Lett.*, **45**, L433 (1984)
- [Grant83] P.M.Grant, *J.Phys. Colloq. (France)*, **44**, C3-847 (1983)
- [Gray93] K.E.Gray, D.H.Kim, *Phys.Rev.Lett.*, **70**, 1693 (1993)
- [Greene80] R.L.Greene, E.M.Engler, *Phys.Rev.Lett.*, **45**, 1587 (1980)
- [Haenssler67] F.Haenssler, L.Rinderer, *Helv.Phys. Acta*, **40**, 659 (1967)
- [Hanazaki 98] N.Hanazaki, S.Kagoshima, T.Hasegawa, T.Osada, N.Miura, *Phys.Rev.B*, **57**, 1336 (1998)
- [Harshmann90] D.R.Harschmann, R.N.Kleiman, R.C.Haddon, S.V.Chichester-Hicks, M.L.Kaplan, L.W.Rupp Jr., T.Pfiz, D.LlWilliams, D.B.Mitzi, *Phys.Rev.Lett.*, **64**, 1293 (1990)
- [Hasegawa86] Y.Hasegawa, H.Fukuyama, *J.Phys.Soc.Jpn*, **55**, 3978 (1986)
- [Heinecke93] M.Heinecke, K.Winzer, D.Schweitzer, *Z.Phys.B*, **93**, 45 (1993)
- [Helm95] P.Helm, W.Kraak, D.Schweitzer, H.J.Keller, *Physica Status Solidi B*, **189**, 509 (1995)
- [Hendrix88] Y.Hendrix, A.M.Levelut, *Mol.Cryst.Liq.Cryst.*, **165**, 233 (1988)
- [Héritier84] M.Héritier, G.Montambaux, P.Lederer, *J.Phys.Lett.*, **45**, 943 (1984)
- [Houghton89] A.Houghton, R.A.Pelcovits, A.Sudbo, *Phys.Rev.B*, **40**, 6763 (1989)
- [Huebener89] R.P.Huebener, in '*Magnetic Flux Structures in Superconductors*', Springer-Verlag, 1979
- [Inada99] M.Inada, T.Sasaki, T.Nishizaki, N.Kobayashi, S.Yamada, T.Fukase, *J.Low Temp.Phys.*, **117**, 1423 (1999)
- [Ishiguro98] T.Ishiguro, K.Yamaji, '*Organic superconductors*', vol88, Springer Series in Solid State Science, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg ,2nd edition, (1998)
- [Ito91] H.Ito, M.Watanabe, Y.Nogami, T.Ishiguro, T.Komatsu, G.Saito, N.Hosoito, *J.Phys.Soc.Jpn*, **60**, 3230 (1991)
- [Ito92] H.Ito, Y.Nogami, T.Ishiguro, T.Komatsu, G.Saito, N.Hosoito, *J. Journ. Appl. Phys. Series*, **7**, 419 (1992)

- [Ito93] H.Ito, T.Ishiguro, T.Nakamura, T.Komatsu, G.Saito, *Synth.Metals*, **55-57**, 2251 (1993)
- [Ito94] H.Ito, T.Ishiguro, T.Komatsu, G.Saito, H.Anzai, *PhysicaB* **201**, 470 (1994)
- [Ito94a] H.Ito, T.Ishiguro, T.Komatsu, N.Matsukawa, G.Saito, H.Anzai, *J. of Superconductivity*, **7**, 667 (1994)
- [Ito96] H.Ito, T.Ishiguro, M.Kubota, G.Saito, *J.Phys.Soc.Jpn*, **65**, 2987 (1996)
- [Ito00] H.Ito, T.Ishiguro, T.Kondo, G.Saito, *J.Phys.Soc.Jpn*, **69**, 290 (2000)
- [Izawa02] K.Izawa, H.Yamaguchi, T.Sasaki, Y.Matsuda, *Phys.Rev.Lett.*, **88**, 27002 (2002)
- [Jaccard01] D.Jaccard, H.Wilhelm, D.Jérome, C.Carcel, J.M.Fabre, *J.Phys.Condens. Matter*, **13**, L89 (2001)
- [Janssen98] T.J.B.M.Janssen, C.Haworth, S.M.Hayden, P.Meeson, M.Springford, A.Wasserman, *Phys.Rev.B*, **57**, 11698 (1998)
- [Jensen92] H.J.Jensen, P.Minnhagen, E.Sonin, H.Weber, *Europhys.Lett.*, **20**, 463 (1992)
- [J  rome80] D.Jérome, M.Ribault, A.Mazaud, *J.PhysLett.*, **41**, L95 (1980)
- [J  rome94] D.Jérome, in '*Organic conductors : Fundamentals and Applications*'   dit   par J.P.Farges, Marcel Dekker, Inc. New York, Basel, HongKong, 405 (1994)
- [J  rome02] D.Jérome, *Mol.Cryst.Liq.Cryst.*, **380**, 3 (2002)
- [Joo01] N.Joo, C.Pasquier, P.Auban-Senzier, D.Jérome, unpublished
- [Joo03] N.Joo, C.Pasquier, P.Auban-Senzier, D.Jérome, unpublished
- [Kang97] B.W.Kang, W.N.Kang, S.H.Yun, and J.Z.Wu, *Phys.Rev.B*, **56**, 7862 (1997).
- [Kanoda90] K.Kanoda, K.Akiba, K.Suzuki, T.Takahashi, G.Saito, *Phys.Rev.Lett.*, **65**, 1271 (1990)
- [Kanoda96] K.Kanoda, K.Miyagawa, A.Kawamoto, Y.Nakazawa, *Phys.Rev.B*, **54**, 76 (1996)
- [Kartsovnik95] M.V.Kartsovnik, G.Y.Logvenov, H.Ito, K.Ishiguro, G.Saito, *Phys.Rev.B*, **52**, 15715 (1995)
- [Kartsovnik96] M.V.Kartsovnik, W.Biberacher, K.Andres, N.D.Kushch, *JETP.Lett.*, **62**, 905 (1996)
- [Kawamoto97] A.Kawamoto, K.Miyagawa, K.Kanoda, *Phys.Rev.B*, **55**, 14140 (1997)
- [Kes89] P.H.Kes, J.Aarts, J.Van den Berg, C.J.Van der Beek, J.A.Mydosh, *Supercond. Sci. Technol.*, **1**, 242 (1989)
- [Kes90] P.H.Kes, J.Aarts, V.M.Vinokur, C.J.Van der Beek, *Phys.Rev.Lett.*, **64**, 1063 (1990)
- [Kim95] Y.C.Kim, J.R.Thompson, D.K.Christen, Y.R.Sun, M.Paranthaman, E.D.Specht, *Phys.Rev.B*, **52**, 4438 (1995)

- [Kim00] W.-S.Kim, W.N.Kang, M.-S. Kim, S.-I. Lee, *Phys.Rev.B*, **61**, 11317 (2000)
- [Kini90] A.M.Kini, U.Geiser, H.H.Wang, K.D.Carlson, J.M.Williams, W.K.Kwok, K.D.Vandervoort,, J.E.Thompson,, D.L.Supka, D.Jung, M.H.Wangbo, *Inorg.Chem.*, **29**, 2555 (1990)
- [Kino96] H.Kino, H.Fukuyama, *J.Phys.Soc.Jpn*, **65**, 2158 (1996)
- [Kobayashi87] H.Kobayashi, R.Kato, H.Kobayashi, S.Moriyama, Y.Nishino, K.Kajita,, W.Sasaki, *Chem.Lett.*, **1987**, 459 (1987)
- [Kociak01] M.Kociak, A.Yu.Kasumov, S.Guéron, B.Reulet, I.I.Khodos, Yu.B.Gorbatov, V.T.Volkov, L.Vaccarini, H.Bouchiat, *Phys.Rev.Lett.*, **86**, 2416 (2001)
- [Komatsu96] T.Komatsu, N.Matsukawa, T.Inoue, G.Saito, *J.Phys.Soc.Jpn*, **65**,1340 (1996)
- [Koshelev96] A.E.Koshelev, *Phys.Rev.Lett.*, **76**, 1340 (1996)
- [Kund93] M.Kund, H.Müller, W.Biberacher, K.Andres, G.Saito, *PhysicaB*, **191**, 274 (1993)
- [Kund94] M.Kund, H.Veith, H.Müller, K.Andres, G.Saito, *PhysicaC*, **221**, 119 (1994)
- [Kuznetsov91] V.D.Kuznetsov, V.V.Metlushko, L.A.Epanechnikov, E.F.Marakov, E.B.Yagubskii, N.D.Kushch, *Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, **53**, 354 (1991) [*JETP Lett.* **53**, 371 (1991)]
- [Kwok90] W.K.Kwok, U.Welp, K.D.Carlson, G.W.Crabtree, K.G.Vandervoort, H.H.Wang, A.M.Kini, J.M.Williams, D.L.Stupka, L.K.Montgomery, J.E.Thompson, *Phys.Rev.B*, **42**, 8686 (1990)
- [Lang92] M.Lang, N.Toyota, T.Sasaki, H.Sato, *Phys.Rev.Lett.*, **69**, 1443 (1992)
- [Lang92a] M.Lang, N.Toyota, T.Sasaki, H.Sato, *Phys.Rev.B*, **46**, R5822 (1992)
- [Lang92b] M.Lang, N.Toyota, T.Sasaki, H.Sato, *Phys.Rev.Lett.*, **69**, 1443 (1992)
- [Lang94] M.Lang, F.Steglich, N.Toyota, T.Sasaki, *Phys.Rev.B*, **49**, 15227 (1994)
- [Lang96] M. Lang, *Supercond. Rev.*, **2**, 1 (1996).
- [Lang03] M.Lang, J.Müller, *cond-mat* 0302157
- [Le92] L.P.Le, G.M.Luke, B.J.Sternlieb, W.D.Wu, Y.J.Uemura, J.H.Brewer, T.M.Riseman, C.E.Stronach, G.Saito, H.Yamochi, H.H.Wang, A.M.Kini, K.D.Carlson, J.M.Williams, *Phys.Rev.Lett.*, **68**, 1923 (1992)
- [Lee97] S.L.Lee, F.L.Pratt, S.J.Blundell, C.M.Aegerter, P.A.Pattenden, K.H.Chow, E.M.Forgan, T.Sasaki, W.Hayes, H.Keller, *Phys.Rev.Lett.*, **79**, 1563 (1997)

- [Lee02] I.J.Lee, S.E.Brown, W.G.Clark, M.J.Strouse, M.J.Naughton, W.Kang, P.M.Chaikin, *Phys.Rev.Lett.*, **88**, 017004 (2002)
- [Lefebvre00] S.Lefebvre, P.Wzietek, S.Brown, C.Bourbonnais, D.Jérôme, C.Mézière, M.Fourmigué, P.Batail, *Phys.Rev.Lett.*, **85**, 5428 (2000)
- [Lefebvre01] S.Lefebvre, thèse de doctorat, Université de Sherbrooke et Université Paris-Sud, (2001)
- [Leturcq03] R.Leturcq, D.L'hôte, R.Tourbot, C.J.Mellor, M.Henini, *Phys.Rev.Lett.*, **90**, 076402 (2003)
- [Limelette02] P.Limelette, unpublished
- [Limelette03] P.Limelette, P.Wzietek, S.Florens, A.Georges, T.A.Costi, C.Pasquier, D.Jérôme, C.Mézière, P.Batail, *Phys.Rev.Lett.*, **91**, 16401 (2003)
- [Limelette03a] P.Limelette, thèse de doctorat, Université Paris-Sud, Orsay (2003)
- [Lindeman10] F.Lindemann, *Phys.Z*, **11**, 609 (1910)
- [Louati00] R.Louati, S.Charfi-Kaddour, A.Ben Ali, R.Bennaceur, M.Héritier, *Phys. Rev. B*, **62**, 5957 (2000)
- [MacKenzie03] A.P.MacKenzie, Y.Maeno, *Rev.Mod.Phys.*, **75**, 657 (2003)
- [Mailly83] D.Mailly, M.Ribault, K.Bechgaard, *J.Physique Colloq. (France)*, **44**, C3-1037 (1983)
- [Mansky95] P.A.Mansky, G.Danner, P.M.Chaikin, *Phys.Rev.B*, **52**, 7554 (1995)
- [Mathur98] N.D.Mathur, F.M.Groche, S.R.Julian, J.R.Walker, D.M.Freye, R.K.W.Haselwimmer, G.G.Lonzarich, *Nature*, **394**, 39 (1998).
- [Mathur03] N.D.Mathur, P.Littlewood, *Physics Today*, **56**, 25 (2003)
- [Mayaffre95] H.Mayaffre, P.Wzietek, C.Lenoir, D.Jérôme, P.Batail, *Phys.Rev.Lett.*, **75**, 4122 (1995)
- [Mayaffre96] H.Mayaffre, P.Wzietek, D.Jérôme, S.Brazovskii, *Phys.Rev.Lett.*, **76**, 4951 (1996)
- [Mayaffre96b] H.Mayaffre, Thèse de doctorat, Université Paris-Sud, 1996
- [McGuire01] J.J.McGuire, T.Room, A.Pronin, T.Timusk, J.A.Schlueter, M.E.Kelly, A.M.Kini, *Phys.Rev.B*, **64**, 94503 (2001)
- [McKenzie98] R.H.McKenzie, *Comments Cond.Matt.Phys.*, **18**, 309 (1998); cond-mat/9802198
- [Meyer72] J.D.Meyer, G.V.Minnigerode, *Phys.Lett.*, **38A**, 529 (1972)
- [Mielke97] C.H.Mielke, N.Harrison, D.G.Rickel, A.H.Lacerda, R.M.Vestal, L.K.Montgomery, *Phys.Rev.B*, **56**, R4309 (1997)
- [Miyagawa95] K.Miyagawa, A.Kawamoto, Y.Nakazawa, K.Kanoda, *Phys.Rev.Lett.*, **75**, 1174 (1995)
- [Miyagawa02] K.Miyagawa, A.Kawamoto, K.Kanoda, *Phys.Rev.Lett.*, **89**, 17003 (2002)

- [Mola00] M.M.Mola, J.T.King, C.P.McRaven, S.Hill, J.S.Qualls, J.S.Brooks, *Phys.Rev.B*, **62**, 5965 (2000)
- [Mola01] M.M.Mola, S.Hill, J.S.Brooks, J.S.Qualls, *Phys.Rev.Lett.*, **86**, 2130 (2001)
- [Monier98] D.Monier, L.Fruchter, *The Eur.Phys.Journ.B*, **3**, 143 (1998)
- [Montambaux86] G.Montambaux, M.Héritier, P.Lederer, *J.Phys.Cond.Matt.*, **19**, L293-298 (1986)
- [Montgomery99] L.K.Montgomery, R.M.Vestal, K.P.Starkey, B.W.Fravel, M.J.Samide, D.G.Peters, C.H.Mielke, J.D.Thompson, *Synth. Metals*, **103**, 1878 (1999)
- [Mori91] H.Mori, K.Nakao, S.Nagaya, I.Harabyashi, S.Tanaka, K.Oshima, G.Saito, *Synth.Metals*, **41-43**, 2159 (1991)
- [Morozov00] N.Morozov, L.Krusin-Elbaum, T.Shibauchi, L.N.Bulaevskii, M.P.Maley, Yu.I.Latyshev, T.Yamashita, *Phys.Rev.Lett.*, **84**, 1784 (2000)
- [Moses99] P.Moses, R.H.McKenzie, *Phys.Rev.B*, **60**, 7998 (1999)
- [Mott 90] N.F.Mott, *'Metal-Insulator transitions'* (Taylor and Francis, London, 1990)
- [Müller94] P.Müller, *Festkörperprobleme/Advances in Solid State Physics*, ed par R.Helbig, vol.34 (Vieweg, Braunschweig/Wiesbaden, 1994)
- [Müller02] J.Müller, M.Lang, R.Helfrich, F.Steglich, T.Sasaki, *Phys.Rev.B*, **65**, 140509 (2002)
- [Murata88] K.Murata, T.Tokumoto, H.Anzai, Y.Honda, N.Kinoshita, T.Ishiguro, N.Toyota, T.Sasaki, Y.Muto, *Synth.Metals*, **27**, A263 (1988)
- [Murata90] K.Murata, M.Ishibashi, Y.Honda, N.A.Fortune, M.Tokumoto, N.Kinoshita, H.Anzai, *Solid State Commun.*, **76**, 377 (1990)
- [Nakazawa97] Y.Nakazawa, K.Kanoda, *Physica C*, **282**, 1897 (1997)
- [Nelson88] D.R.Nelson, *Phys.Rev.Lett.*, **60**, 1973 (1988)
- [Nelson89] D.R.Nelson, H.S.Seung, *Phys.Rev.B*, **39**, 9153 (1989)
- [Nelson93] D.R.Nelson in *'Phase transitions and relaxation in systems with competing energy scales'*, vol.415, NATO ASI, Series C, ed par T.Riste, D.Sherrington (Kluwer Academic, Dordrecht, 1993)
- [Nikolo93] M.Nikolo, *Supercond. Sci. Technol.*, **6**, 618 (1993)
- [Nishizaki96] T.Nishizaki, T.Sasaki, T.Fukase, N.Kobayashi, *Phys.Rev.B*, **54**, R3760 (1996)
- [Obukhov90] S.P.Obukhov, M.Rubinstein, *Phys.Rev.Lett.*, **65**, 1279 (1990)
- [Orenstein00] J.Orenstein, A.J.Millis, *Science*, **288**, 468 (2000).
- [Oshima88] K.Oshima, T.Mori, H.Inokuchi, H.Urayama, H.Yamochi, G.Saito, *Phys.Rev.B*, **38**, 938 (1988)

- [Oshima88a] K.Oshima, H.Urayama, H.Yamochi, G.Saito, *J.Phys.Soc.Jpn*, **57**, 730 (1988)
- [Pasquier99] C.Pasquier, S.Friemel, *Synth.Metals*, **103**, 1845 (1999)
- [Pasquier02] C.Pasquier, P.Auban-Senzier, T.Vuletić, S.Tomić, M.Héritier, D.Jérôme, *J.Phys.IV (France)*, **Pr-9**, 197 (2002)
- [Peña89] O.Peña, M.Sergent, *Prog.Solid St.Chem.*, **19**, 165 (1989)
- [Pham-Phu 98] C.Pham-Phu, Thèse de doctorat de l'Université Paris-Sud, 1998
- [Pinteric99] M.Pinterić, M.Miljak, N.Biškup, O.Milat, I.Aviani, S.Tomić, D.Schweitzer, W.Strunz, I.Heinen, *The Eur.Phys.Journ.B*, **11**, 217 (1999)
- [Pinteric00] M.Pinterić, S.Tomić, M.Prester, D.Drobac, O.Milat, K.Maki, D.Schweitzer, I.Heinen, W.Strunz, *Phys.Rev.B*, **61**, 7033 (2000)
- [Prost94] D.Prost, C.Lenoir, P.Batail, I.A.Campbell, L.Fruchter, *Phys.Rev.B*, **49**, 4023 (1994)
- [Qiu95] X.G.Qiu, B.Wuyts, M.Maenhoudt, V.V.Moschchalkov, Y.Bruynseraede, *Phys.Rev.B*, **52**, 559 (1995)
- [Quirion91] G.Quirion, P.Auban, S.Ravy, C.Lenoir, D.Jérôme, in 'Workshop on Molecular Conductors for Information Technologies' Sesimbra (1991), unpublished
- [Sasaki90] T.Sasaki, H.Sato, N.Toyota, *Solid State Commun.*, **76**, 507 (1990)
- [Sasaki98] T.Sasaki, W.Biberacher, K.Neumaier, W.Helm, K.Andres, T.Fukase, *Phys.Rev.B*, **57**, 10899 (1998)
- [Sasaki02] T.Sasaki, T.Fukuda, T.Nishizaki, T.Fujita, Y.Yoneyama, N.Kobayashi, W.Biberacher, *Phys.Rev.B*, **66**, 224513 (2002)
- [Schilling96] A.Schilling, R.A.Fischer, N.E.Phillips, U.Welp, D.Dasgupta, W.F.Kwok, G.W.Crabtree, *Nature*, **382**, 791 (1996)
- [Schofield97] A.J.Schofield, J.R.Cooper, J.M.Wheatley, cond-mat/9709167
- [Schönenberger95] A.Schönenberger, V.Geshkenbein, G.Blatter, *Phys.Rev.Lett.*, **75**, 1380 (1995)
- [Schrama99] J.M.Schrama, E.Rzepniewski, R.S.Edwards, J.Singleton, A.Ardavan, M.Kurmoo, P.Day, *Phys.Rev.Lett.*, **83**, 3041 (1999)
- [Schweitzer88] D.Schweitzer, K.Polychroniadis, T.Klutz, H.J.Keller, I.Hennig, I.Heinen, U.Haeberlein, E.Gogu, S.Gärtner, *Synth.Metals*, **27**, A465 (1988)
- [Schwenk84] H.Schwenk, K.Andres, F.Wudl, *Solid State Commun.*, **49**, 723 (1984)
- [Semel02] E.Semel, P.Auban-Senzier, C.Pasquier, D.Jérôme, unpublished
- [Seul95] M.Seul, D.Andelman, *Science*, **267**, 476 (1995)

- [Shibauchi98] T.Shibauchi, M.Sato, S.Ooi, T.Tamegai, *Phys.Rev.B*, **57**, R5622 (1998)
- [Shimojo01] Y.Shimojo, A.E.Kovalev, S.Kamiya, E.Ohmichi, T.Ishiguro, H.Yamochi, G.Saito, A.Ayari, P.Monceau, *Physica B*, **294-295**, 427 (2001)
- [Singleton00] J Singleton, J A Symington, M-S Nam, A Ardavan, M Kurmoo, P Day, *J.Phys.Cond.Matt.*, **12**, L641 (2000)
- [Singleton02] J.Singleton, P. A. Goddard, A. Ardavan, N. Harrison, S. J. Blundell, J. A. Schlueter, A. M. Kini, *Phys.Rev.Lett.*, **88**, 37001 (2002)
- [Su98] X.Su, F.Zuo, J.A.Schlueter, A.M.Kini, J.M.Williams, *Phys.Rev.B*, **58**, R2944 (1998)
- [Sushko91] Yu.V.Sushko, V.A.Bondarenko, R.A.Petrosov, N.D.Kuschch, E.B.Yagubskii, *J.Phys. (France)*, **4**, 1015 (1991)
- [Sushko93] Yu.V.Sushko, K.Andres, *Phys.Rev.B*, **47**, 330 (1993)
- [Takahashi88] T.Takahashi, T.Tokiwa, K.Kanoda, H.Urayama, Y.Yamochi, G.Saito, *Synth.Metals*, **27**, 319 (1988)
- [Tanatar95] M.A.Tanatar, V.S.Yefanov, M.V.Kartsovnik, A.E.Kovalev, V.A.Bondarenko, N.D.Kushch, *Synth.Metals*, **70**, 941 (1995)
- [Tanatar97] M.A.Tanatar, T.Ishiguro, H.Ito, M.Kubota, G.Saito, *Phys.Rev.B*, **55**, 12529 (1997)
- [Taniguchi03] H.Taniguchi, K.Kanoda, A.Kawamoto, *Phys.Rev.B*, **67**, 014510 (2003)
- [Tinkham96] M.Tinkham, *'Introduction to Superconductivity'*, McGraw-Hill, Singapour, 2ième édition, 1996
- [Tranquada95] J.M.Tranquada, B.J.Sternlieb, J.D.Axe, Y.Nakamura, S.Uchida, *Nature*, **375**, 561 (1995)
- [Uji02] S.Uji, C.Terakura, T.Terashima, T.Yakabe, Y.Terai, M.Tokumoto, A.Kobayashi, F.Sakai, H.Tanaka, H.Kobayashi, *Phys.Rev.B*, **65**, 113101 (2002)
- [Ullah90] S.Ullah, A.T.Dorsey, *Phys.Rev.Lett.*, **65**, 2066 (1990)
- [Ullah91] S.Ullah, A.T.Dorsey, *Phys.Rev.B*, **44**, 262 (1991)
- [Urayama88] H.Urayama, H.Yamochi, G.Saito, K.Nozaawa, T.Sugano, M.Kinoshita, S.Sato, K.Oshima, A.Kawamoto, J.Tanaka, *Chem.Lett.*, **1988**, 55 (1988)
- [Urayama88a] H.Urayama, H.Yamochi, G.Saito, A.Kawamoto, J.Tanaka, T.Mori, Y.Maruyama, H.Inokuchi, *Chem.Lett.*, **1988**, 463 (1988)
- [VanQuynh99] A.VanQuynh, C.Berthier, H.Mayaffre, P.Ségransan, P.Batail, *Phys.Rev.B*, **59**, 12064 (1999)
- [Vinnikov00] L.Ya.Vinnikov, T.L.Barkov, M.V.Kartsovnik, N.D.Kushch, *Phys.Rev.B*, **61**, 14358 (2000)

- [Vinokur90] V.M.Vinokur, P.H.Kes, A.E.Koshelev, *Physica C*, **168**, 29 (1990)
- [Volovik93] G.E.Volovik, *J.E.T.P. Letters*, **58**, 469 (1993)
- [Vulcanescu96] V.Vulcanescu, B.Janossy, P.Batail, C.Lenoir, *Phys.Rev.B*, **53**, 2590 (1996)
- [Vuletic02] T.Vuletic, P.Auban-Senzier, C.Pasquier, S.Tomic, D.Jérome, M.Héritier, K.Bechgaard, *The Eur.Phys.Journ.B*, **25**, 319 (2002)
- [Wanka96] S.Wanka, D.Beckmann, J.Wosnitza, E.Balthes, D.Schweitzer, W.Strunz, H.J.Keller, *Phys.Rev.B*, **53**, 9301 (1996)
- [Watanabe91] Y.Watanabe, H.Sato, T.Sasaki, N.Toyota, *J.Phys.Soc.Jpn*, **60**, 3608 (1991)
- [Watanabe97] Y.Watanabe, T.Shimazu, T.Sasaki, N.Toyota, *Synth.Metals*, **86**, 1917 (1997)
- [Williams90] J.M.Williams, A.M.Kini,, H.H.Wang, K.D.Carlson, U.Geiser, L.K.Montgomery, G.J.Pyrka, D.M.Watkins, J.M.Kommers, S.J.Boryschuk, A.V.Strieby-Crouch, W.K.Kwok, J.E.Schirber, D.L.Overmyer, D.Jung, M.H. Wangbo, *Inorg.Chem.*, **29**, 3272 (1990)
- [Wosnitza92] J.Wosnitza, G.W.Crabtree, H.H.Wang, U.Geiser, J.M.Williams, K.D.Carlson, *Phys.Rev.B*, **45**, 3018 (1992)
- [Wosnitza02] J.Wosnitza, J.Hagel, J.S.Qualls, J.S.Brooks, E.Balthes, D.Schweitzer, J.A.Schlueter, U.Geiser, J.Mohtasham, R.W.Winter, G.L.Gard, *Phys.Rev.B*, **65**, R180506 (2002)
- [Yamaji82] K.Yamaji, *J.Phys.Soc.Jpn*, **51**, 2787 (1982)
- [Yamaji83] K.Yamaji, *J.Phys.Soc.Jpn*, **52**, 1361 (1983)
- [Yamaji87] K.Yamaji, *J.Phys.Soc.Jpn*, **56**, 1841 (1987)
- [Yamaji 89] K.Yamaji, *J.Phys.Soc.Jpn*, **58**, 1520 (1989)
- [Yamauchi96] Y.Yamauchi, M.V.Kartsovnik, T.Ishiguro, *J.Phys.Soc.Jpn*, **65**, 354 (1996)
- [Yan95] Y.F.Yan, P.Matl, J.M.Harris, N.P.Ong, *Phys.Rev.B*, **52**, R751 (1995)
- [Yeshurun88] Y.Yeshurun, A.P. Malozemoff, *Phys.Rev.Lett.*, **60**, 2202 (1988)
- [Yoshimura91] M.Yoshimura, H.Shigekawa, H.Nejoh, G.Saito, Y.Saito, A.Kawazu, *Phys.Rev.B*, **41**, 13590 (1991)
- [Yu91] R.C.Yu, J.M.Williams, H.H.Wang, J.E.Thompson, A.M.Kini, K.D.Carlson, J.Ren, M.H.Whangbo, P.M.Chaikin, *Phys.Rev.B*, **44**, 6932 (1991)
- [Yurgens97] A.Yurgens, D.Winkler, N.V.Zavaritsky, T.Claeson, *Phys.Rev.Lett.*, **79**, 5122 (1997)

- [Zeldov95] E.Zeldov, D.Majer, M.Konczyskowski, V.B.Geshkenbein, V.M.Vinokur, H.Strikman, *Nature*, **375**, 373 (1995)
- [Zha96] Y.Zha, S.L.Cooper, D.Pines, *Phys.Rev.B*, **53**, 8254 (1996)
- [Zuo96] F. Zuo, J. A. Schlueter, M. E. Kelly, J.M.Williams, *Phys.Rev.B*, **54**, 11973 (1996)
- [Zuo97] F. Zuo, X.Su, G.C.Alexandrakis, J. A. Schlueter, M. E. Kelly, J. M. Williams, *Physica C*, **282-287**, 1901 (1997)
- [Zuo98] F. Zuo, X. Su, P. Zhang, J. A. Schlueter, M. E. Kelly, J. M. Williams, *Phys.Rev.B*, **57**, R5610 (1998)
- [Zuo00] F. Zuo, J. Hagel, S. Wanka, J. Wosnitza, E. Balthes, D. Schweitzer, W. Strunz, *PhysicaC*, **333**, 79 (2000)

RESUME

Les matériaux moléculaires des familles κ -(BEDT-TTF)₂X et (TMTS(T)F)₂X sont des systèmes de basse dimensionalité. Ceci se manifeste sur leur état supraconducteur. Ce mémoire démontre que les composés de la famille κ -(BEDT-TTF)₂X se comportent réellement comme des supraconducteurs lamellaires très fortement anisotropes (rapport d'anisotropie γ pouvant atteindre 600) alors que les composés dits 'quasi-unidimensionnels' des séries (TMTS(T)F)₂X peuvent être assimilés à des supraconducteurs tridimensionnels faiblement anisotropes. Ces résultats sont obtenus à partir d'une analyse détaillée des diagrammes de phase champ magnétique - température de ces composés à pression ambiante en fonction de la pression chimique. Nous avons de plus tenté de présenter une image auto-cohérente de l'ensemble des résultats sur ces composés dans un domaine où un grand nombre de modèles différents ont été proposés. Enfin, nous suggérons l'existence d'une phase verre de Bragg pour les vortex à très bas champ magnétique dans les composés de la famille κ -(BEDT-TTF)₂X.

D'autre part, la proximité entre les phases magnétique et métallique (à fortiori supraconductrice) dans ces composés conduit à la coexistence macroscopique dans l'espace direct de ces deux états dans une certaine région du diagramme de phase pression-température : ceci conduit en particulier à une divergence du champ critique supraconducteur dans ce régime alors que la température critique reste constante. Nous suggérons que cette coexistence se manifeste par l'existence de domaines à géométrie lamellaire au voisinage de la concentration 50-50 des deux phases. A faible concentration supraconductrice, les domaines sont filamentaires.

Mots clés : composés moléculaires, supraconductivité, état mixte, coexistence de phase, systèmes de basse dimensionalité, fermions fortement corrélés.

SUMMARY

Molecular compounds of the κ -(BEDT-TTF)₂X and (TMTS(T)F)₂X families are low dimensional systems. This is clearly visible through their superconducting properties. This manuscript demonstrates that the compounds of the κ -(BEDT-TTF)₂X family behaves as truly strongly anisotropic lamellar superconductors (the anisotropy ratio can exceed 600). On the other hand, the so-called, 'quasi-one dimensional' (TMTS(T)F)₂X compounds can be assimilated to weakly three dimensional superconductors in their superconducting states. These results are obtained through a detailed analysis of the magnetic field - temperature phase diagram (mixed state) at ambient pressure as a function of the chemical pressure. We also tried to present a self-consistent image of the whole results on these compounds in a domain of physics where many different models are present. Finally, we suggest the existence of a Bragg glass phase for vortices at low magnetic field and temperature in the κ -(BEDT-TTF)₂X family.

On the other hand, the proximity of magnetic and metallic (and eventually superconducting) phases leads to a macroscopic phase coexistence in the direct space (real space) in a certain range of pressure in the pressure-temperature phase diagram. In particular, the upper critical field is shown to be strongly enhanced while the critical temperature remains constant. We suggest that in this coexistence regime, lamellar domains appear near the 50%-50% concentration of the two phases. At low superconducting concentration, superconductivity is concentrated in filaments similar to thin whiskers embedded in a large insulating sample.

Keywords : Molecular compounds, superconductivity, mixed state, phase coexistence, low dimensional systems, strongly correlated electron systems.