

**Compétition entre antiferromagnétisme et supraconductivité
dans le composé κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl.**

par

Sylvie Lefebvre

Thèse présentée en vue de l'obtention
du grade de Docteur ès Sciences (Ph.D.)

**Département de Physique, Université de Sherbrooke
Laboratoire de Physique des Solides, Université de Paris-Sud**

Sherbrooke, Québec, Canada, 2001
Orsay, France, 2001

Table des matières

Introduction	7
1 Quelques informations utiles...	9
1.1 Le κ -(ET) ₂ Cu[N(CN) ₂]Cl et sa famille	9
1.2 Structure du κ -(ET) ₂ X	11
1.3 Structure de bande	13
1.4 Propriétés électroniques	15
1.4.1 État normal	15
1.4.2 États fondamentaux de la famille des BEDT	18
1.5 Quel est l'intérêt d'étudier le κ -Cl ?	23
2 Aspect Expérimental	27
2.1 La résonance magnétique nucléaire	27
2.1.1 Idée de base de la RMN	27
2.1.2 Nature de la perturbation	28
2.1.3 Temps de relaxation spin-réseau	30
2.1.4 Que permet de mesurer le temps de relaxation spin-réseau ?	32

2.1.5	Que permet de mesurer le spectre ?	33
2.1.6	Loi de Korringa	36
2.1.7	Couplage entre spins nucléaires	37
2.1.8	Aspect technique de la RMN	40
2.2	Susceptibilité AC	42
2.2.1	Aspect théorique	43
2.2.2	Schéma du montage	46
2.3	Montages et techniques de pression	48
3	Le κ-Cl à pression ambiante	53
3.1	RMN de l'Hydrogène - <i>Les fluctuations de spins</i>	53
3.1.1	Comparaison entre κ -Cl et κ -Br	53
3.1.2	Exposants critiques	55
3.1.3	Influence du champ magnétique	59
3.2	RMN du Carbone 13 - <i>Le déplacement de Knight</i>	70
3.2.1	Le spectre ^{13}C	70
3.2.2	Évolution du spectre en température	72
3.2.3	Les diverses contributions au déplacement...	72
3.2.4	Déplacement de Knight et transition magnétique	80
3.2.5	Élargissement du spectre	82
3.3	Résumé	85

4 Le κ-Cl sous pression	87
4.1 Diagramme de phase $P - T$ du κ -Cl	87
4.2 La phase antiferromagnétique	89
4.2.1 Suppression de la phase AF	89
4.2.2 Persistence des corrélations AF	90
4.3 La phase supraconductrice	92
4.3.1 Métastabilité et coexistence	94
4.4 Analyse de la transition AF/SC par RMN	95
4.5 La transition PI/M	98
4.6 Coexistence AF/SC	106
4.6.1 Influence de la vitesse de refroidissement à 80K	108
4.6.2 Quelques indices sur la topologie des domaines	109
4.7 Retour sur le diagramme - Conclusion	113
Conclusion	117
A Déplacement de raie	121
B Transition 1^{er} ordre et coexistence	125
B.1 Métastabilité vs coexistence	129
C Simulation de spectres	135

Introduction

C'est en 1911, dans le mercure refroidi à très basse température que Kammerlingh Onnes allait découvrir l'existence d'un tout nouvel état de la matière. Cet état, caractérisé par une résistivité nulle et une expulsion des lignes de flux magnétiques hors du matériau, sera nommé à juste titre *supraconductivité*. Depuis la mise en évidence de ce phénomène, beaucoup d'efforts ont été déployés pour en expliquer l'origine. C'est en 1957 enfin que Bardeen, Cooper et Schrieffer réussissent l'élaboration d'une théorie microscopique capable de décrire quantitativement l'ensemble des propriétés observées dans les supraconducteurs conventionnels (Al, Sn, ...). Le mécanisme proposé repose en bref sur un appariement des électrons, appariement qui serait rendu possible grâce à la médiation des phonons.

Cependant, depuis la découverte en 1986 des supraconducteurs à haute température critique, plusieurs sont convaincus que la théorie BCS ne peut être appliquée à ce nouveau type de composés. En effet, on a trouvé dans ces matériaux à base d'oxyde de cuivre plusieurs signes d'une supraconductivité *non-conventionnelle* ; le signe le plus apparent étant sans nul doute la présence d'un gap anisotrope de type *d*. Les cuprates ne sont d'ailleurs pas les seuls à échapper à la règle puisqu'en 1988, une autre famille nommée κ -(ET)₂X s'est mise à présenter des propriétés très similaires. Dès lors, plusieurs ont tenté de faire ressortir les traits communs entre ces deux types de matériaux afin de chercher à comprendre le mécanisme sous-jacent à la supraconductivité non-conventionnelle. Parmi ceux-ci, on note bien-sûr le caractère bi-dimensionnel du système électronique mais la présence d'une phase magnétique non loin de la phase supraconductrice constitue également une autre caractéristique assez frappante. Cependant, mis à part ces quelques aspects, on ignore toujours jusqu'où vont les similarités entre ces deux types de matériaux. En effet, la découverte un peu plus tardive des κ -(ET)₂X fait en sorte que cette famille demande toujours à être caractérisée plus en détail. Par exemple, on ne sait pas encore très bien si les propriétés basses températures de ce système sont gouvernées par l'emboîtement de la surface de Fermi – comme chez les supraconducteurs organiques uni-dimensionnels – ou si elles sont régies par

de fortes corrélations électroniques, comme dans les haut-Tc. Une étude de la phase magnétique nous aiderait donc très certainement à savoir si le magnétisme est itinérant ou non. De même, une meilleure connaissance du diagramme de phase apparaît essentielle pour distinguer avec lequel de ces mécanismes s'effectue le passage de cette dernière phase à celle supraconductrice. Le but de notre travail sera donc de répondre à ces deux enjeux en étudiant le κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Cl à l'aide des techniques de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) et de susceptibilité alternative. Le κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Cl est en effet le composé idéal pour une telle étude puisque l'application d'une faible pression hydrostatique permet de couvrir l'ensemble du diagramme de phase avec un seul et même échantillon.

Avant d'aborder plus en détail les différents aspects de notre travail, il sera utile d'avoir un aperçu des diverses propriétés des κ -(ET)₂X. Nous allons donc consacrer le chapitre 1 à cette fin ainsi qu'à une description des enjeux impliqués dans notre étude. Le chapitre 2 s'avèrera pour sa part indispensable pour comprendre les résultats obtenus avec nos deux techniques expérimentales; le lecteur y retrouvera en effet les principes de base de la RMN et de la susceptibilité alternative. Une présentation des montages expérimentaux et des techniques de pression est également incluse dans ce même chapitre. Au chapitre 3, nous parlerons de nos résultats obtenus à pression ambiante. Nous verrons en outre que nos mesures démontrent l'apparition d'un pseudo-gap de spin vers 50K et que la transition magnétique à plus basse température possède un comportement plutôt inhabituel en champ. Dans notre dernier chapitre enfin, nous présenterons le diagramme de phase obtenu grâce à nos mesures effectuées sous pression. Nous détaillerons évidemment la manière dont a été obtenue chaque ligne du diagramme. Quelques expériences supplémentaires ont également été effectuées afin d'analyser la nature de la coexistence AF/SC que l'on retrouve dans le diagramme. Nous terminerons finalement sur une discussion des implications physiques qu'apporte le nouveau diagramme de phase des κ -(ET)₂X.

Chapitre 1

Quelques informations utiles...

1.1 Le κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Cl et sa famille

L'histoire de la supraconductivité dans les matériaux organiques débute avec la synthèse des sels de Bechgaard (TMTSF)₂X. C'est en effet dans le composé de (TMTSF)₂PF₆ sous pression qu'on découvre pour la première fois, en 1980, une phase supraconductrice ($T_c = 0.9$ K, $P_c = 6.5$ kbar) [1]. Depuis, diverses modifications ont été apportées à la molécule d'origine dans le but de hausser la température critique. C'est ainsi qu'on a pu voir apparaître, en 1983, toute une série de nouveaux composés organiques basés sur la molécule de bis(éthylènedithio)-tétrathia-fulvalène, plus communément appelée BEDT-TTF ou encore ET (fig. 1.1).

Parmi les différents agencements possibles des molécules de BEDT dans la phase solide (dénnotés phases α , α' , β , κ , etc.), la phase κ est particulièrement importante puisqu'elle compte de nombreux supraconducteurs ayant une T_c relativement élevée à pression ambiante (tableau 1.1). C'est d'ailleurs dans cette famille que l'on retrouve la plus haute température critique jamais achevée jusqu'à présent pour un composé organique. Ce record, détenu par le composé de κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Cl (ci-après κ -Cl pour alléger le texte), est achevé grâce à l'application d'une faible pression hydrostatique ($P_c \sim 300$ bar). Ce composé faisant tout particulièrement l'objet de cette thèse, nous discuterons plus tard en détail l'effet de la pression sur les propriétés électroniques de ce matériau.

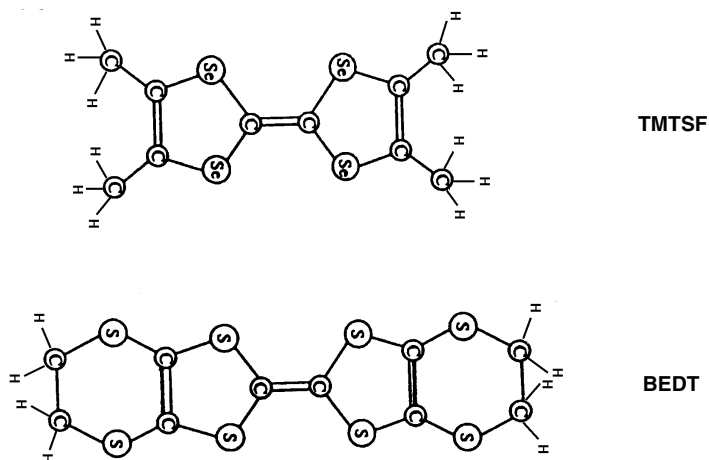


FIG. 1.1 – Deux molécules bien connues de la supraconductivité organique : le TMTSF et le BEDT-TTF.

Composé	T_c (K)	P_c (bar)	Réf.
κ -(ET) ₂ Cu(NCS) ₂	10,4	1	[2]
κ -(ET) ₂ Cu(CN)[N(CN) ₂]	10,7	1	[3]
κ -(ET) ₂ Cu[N(CN) ₂]Br	11,6	1	[4, 5, 6]
κ -(ET) ₂ Cu[N(CN) ₂]Cl	12,8	300	[7, 8, 6]
κ -(ET) ₂ Cu[N(CN) ₂]I	non supra	—	[6]

TAB. 1.1 – La famille κ -(ET)₂X, découverte pour la première fois en 1988. Note : La température critique correspond ici à l'onset inductif [6].

1.2 Structure du κ -(ET)₂X

Les composés appartenant à la famille des phases kappa présentent comme caractéristique commune un regroupement par paires des molécules de BEDT. Les dimères, disposés perpendiculairement les uns aux autres, forment deux sous-réseaux imbriqués d'orientation moléculaire différente (fig. 1.2). Un tel arrangement présente l'avantage d'assurer un bon recouvrement orbitalaire le long des diagonales du plan ac et confère donc un caractère bidimensionnel aux propriétés électroniques¹. Deux types d'intégrales de transfert seront nécessaires pour décrire les sauts entre voisins et la configuration triangulaire des échanges donnera possiblement lieu à un système partiellement frustré pour la phase antiferromagnétique [9].

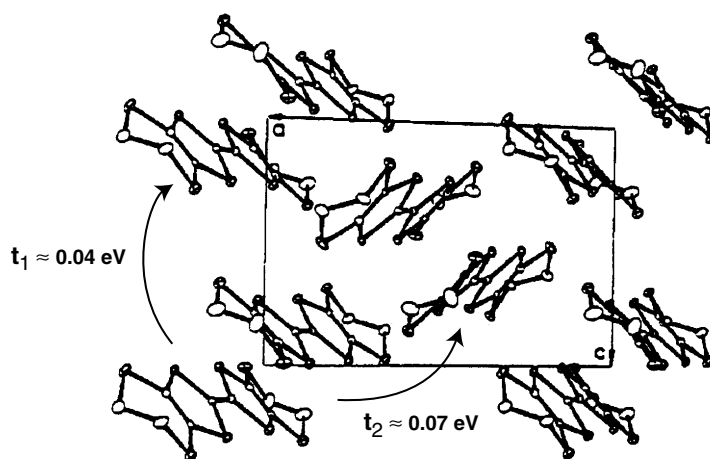


FIG. 1.2 – Disposition des molécules de BEDT dans le plan. L'unité de base du réseau est le dimère.

Comme on peut le voir à la figure (fig. 1.3), les plans conducteurs de BEDT sont séparés entre eux par des plans isolants formés par les anions X^- qui sont polymérisés en chaîne dans la direction $\vec{a}$ [10]. Le composé, déjà très isolant dans la direction perpendiculaire aux plans montrera

¹Ce sont surtout les orbitales $3p$ des quatre atomes de soufre du coeur de la molécule qui assurent le recouvrement. Ces orbitales, orientées perpendiculairement à la molécule, obligent donc les charges à rester assez près du plan défini par le centre des molécules.

donc des propriétés très anisotropes, sauf bien-sûr à l'intérieur des plans eux-mêmes. La cellule unité du κ -Cl est de symétrie orthorhombique ($a = 12.968 \text{ \AA}$, $b = 29.925 \text{ \AA}$, $c = 8.475 \text{ \AA}$) [11] et contient en fait quatre dimères. En effet, le composé cristallise avec une alternance de deux couches de BEDT, miroirs l'une de l'autre par rapport aux plans d'anions (fig. 1.3). Cette alternance existe aussi chez le composé isostructural κ -Br mais se trouve absente chez le κ -(ET)₂Cu(NCS)₂. La cellule unité de ce dernier, en plus d'être deux fois moins grande, possède également une structure légèrement différente (monoclinique). En dépit de ces différences, tous les composés présentent des propriétés assez semblables.

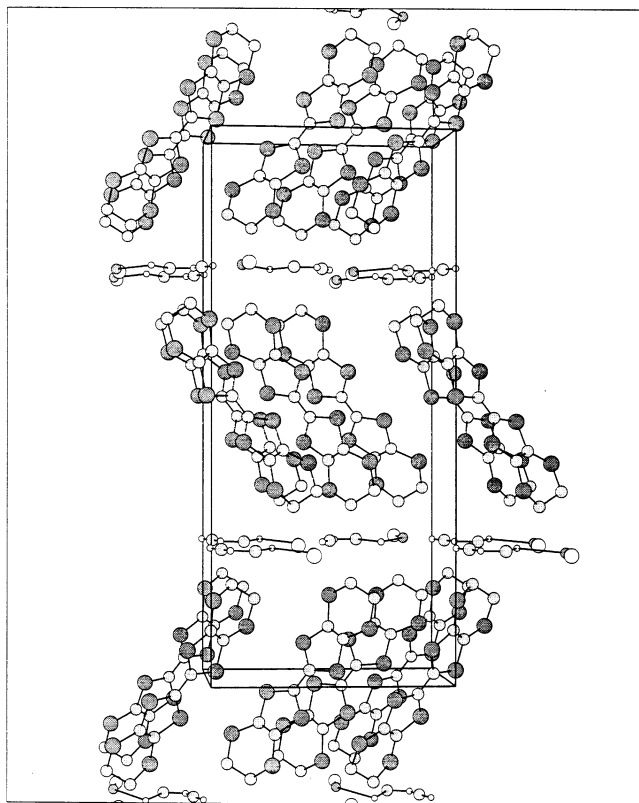


FIG. 1.3 – Vue complète de la structure du κ -Cl. La cellule unité, délimitée par le cadre, contient au total quatre dimères.

1.3 Structure de bande

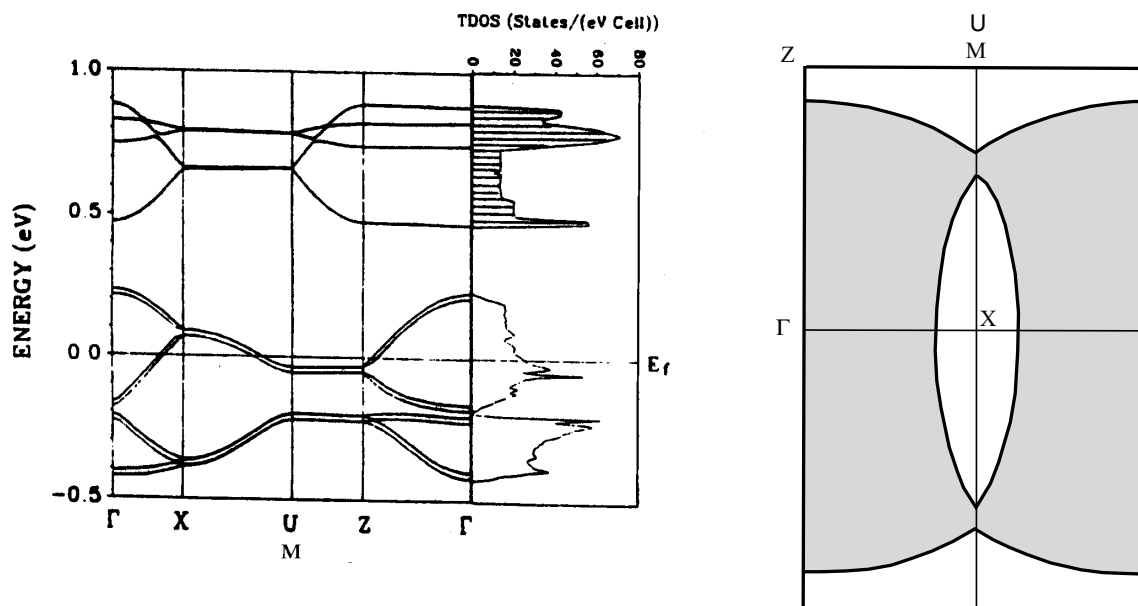


FIG. 1.4 – a) Structure de bande des κ -(ET)₂X. b) La surface de Fermi en schéma de zone réduite.

La structure de bande est calculée pour les dernières orbitales moléculaires occupées (HOMO) à l'aide de la méthode de Hückel étendue [12]. Le système de liaisons des molécules de BEDT donne quatre bandes (fig. 1.4) : les deux plus basses proviennent des orbitales liantes des dimères tandis que les deux autres juste au-dessus proviennent des orbitales anti-liantes. Comme le dimère donne un électron à l'anion², le remplissage des deux dernières bandes équivaut à un remplissage 1/2. En fait, la forme irrégulière de ces deux bandes de conduction laisse apparaître des régions remplies d'électrons ($M - Z$), partiellement remplies ($\Gamma - X$, $Z - \Gamma$) ou complètement vide ($X - M$). Ceci donne naissance à deux surfaces de Fermi. L'une délimite une région ovale et constitue une orbite fermée pour des porteurs de type trou ; l'autre est une surface ouverte et on peut déduire de sa courbure que les porteurs y sont plutôt des électrons (fig. 1.4). Une confirmation expérimentale de cette surface a été obtenue grâce à des mesures de Shubnikov-de Haas (SdH) [13, 14, 15], de Haas-Van Alphen [16] et de magnétorésistance résolue en angle (AMRO) [17, 18]. La présence des deux types de porteurs, quant à elle, a été vérifiée par des mesures de pouvoir thermoélectrique [19, 20].

²Le transfert de charge, complet dans notre cas, est fixé par la stoechiométrie : (ET)₂X.

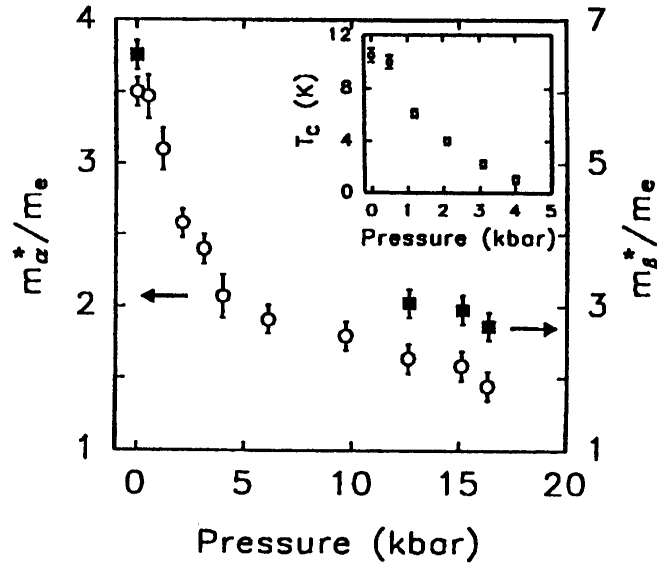


FIG. 1.5 – Évolution en pression des masses effectives du κ -(ET) $_2$ Cu(NCS) $_2$ correspondant aux deux orbites possibles α et β [21]. Insert : La température critique du même composé en fonction de la pression.

Maintenant, il est nécessaire de remarquer que la surface ouverte, quasi-unidimensionnelle, présente des propriétés d’emboîtement (“nesting”) sur la partie à peu près plane de sa surface (près de Z). Ainsi la phase magnétique du κ -Cl pourrait être potentiellement liée à une onde de densité de spin (SDW) issue de cet emboîtement. Cependant, le vecteur d’onde de nesting étant environ de valeur $Q_{SDW} \sim (0, 0, 0.9c^*)$ [22], on s’attend à ce que l’onde de spin soit incommensurable, en contradiction avec de récentes mesures RMN [23]. Comme nous aurons l’occasion de le voir, de plus en plus de résultats expérimentaux (les nôtres y compris) penchent plutôt du côté d’une phase antiferromagnétique occasionnée par une localisation préalable des spins électroniques. Le demi-remplissage, ainsi que les interactions électroniques relativement fortes par rapport à la largeur de bande ($U_{dimer} \sim 0.3 - 0.5$ eV, $W \sim 0.4 - 0.7$ eV), sont d’ailleurs des arguments en faveur d’une transition isolante de type Mott-Hubbard [24, 25, 12, 9]. D’autre part, le fait que la masse effective augmente radicalement lorsque la pression est abaissée apparaît plutôt comme un signe typique de la proximité d’une transition de Mott³ (fig. 1.5). En effet, non seulement la variation en pression est-elle trop importante pour être reproduite par de simples

³Les modèles théoriques prévoient en effet que la masse effective augmente au point de diverger tout près de la transition de Mott [26, 27].

effets de bande mais la valeur de la masse effective elle-même s'avère 2 à 4 fois supérieure à celles obtenues par méthode de Hückel ou résonance cyclotron, indiquant ainsi que les interactions électroniques renormalisent la masse de façon importante [28, 9].

1.4 Propriétés électroniques

1.4.1 État normal

Comme on l'a vu plus haut, les composés de BEDT présentent une bande demi-remplie qui devrait, en principe, mener à des propriétés métalliques à haute température. Or, à l'exception du sel de $\text{CuCN}[\text{N}(\text{CN})_2]$, tous les composés de la famille montrent un comportement semi-conducteur en abaissant la température⁴ (fig. 1.6). Un comportement métallique est néanmoins retrouvé à basse température dans le cas du $\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$ et du $\text{Cu}(\text{NCS})_2$, causant ainsi la formation d'un maximum de résistivité aux alentours de 60-70 K et 80-100 K respectivement [30, 31, 32]. Vers 50K, la chute de résistivité se calme assez nettement. Les faibles valeurs de résistance alors atteintes permettent de retrouver une loi $\rho = a + bT^2$ sous 30K. Ce type de relation pourrait indiquer que les propriétés métalliques s'apparentent à celles d'un liquide de Fermi, mais il convient de garder en tête que la valeur de b obtenue expérimentalement est considérablement plus grande que prévu [33, 34, 9].

Le sel chloré, quant à lui, ne subit aucune chute de résistivité et il devient même complètement isolant à basse température (fig. 1.6a) [35]. En fait, des mesures RMN ont permis de démontrer que la croissance des corrélations de spins ne cesse pas de façon brusque vers 50K mais qu'au contraire, elle s'amplifie au point de donner lieu à une transition antiferromagnétique à 27K (fig. 1.7). Cette constatation, ajoutée au comportement de plus en plus isolant de la résistivité, semble indiquer qu'on a affaire à une transition magnétique provenant d'une localisation électronique de type Mott-Hubbard [23].

D'un autre côté, l'avortement de la transition magnétique dans le $\kappa\text{-Br}$ et le $\kappa\text{-(NCS)}_2$ n'est pas sans intérêt. En effet, en présence d'une simple réapparition des propriétés métalliques, une loi de Korringa aurait été obtenue tôt ou tard sous 50K ($(T_1T)^{-1} = \text{cte}$). Or, la chute de $(T_1T)^{-1}$ semble plutôt indiquer qu'il s'agit de l'ouverture d'un pseudo-gap de spin [37, 38, 36]. A l'appui de cette hypothèse, des mesures de déplacement de Knight montrent clairement une

⁴Des mesures RMN de déplacement de Knight et de taux de relaxation nucléaire sous pression montrent que le système peut être considéré comme étant à peu près métallique dans la région de température $T > 250\text{K}$ [25]. La résistivité montre d'ailleurs une légère diminution pour cette gamme de température.

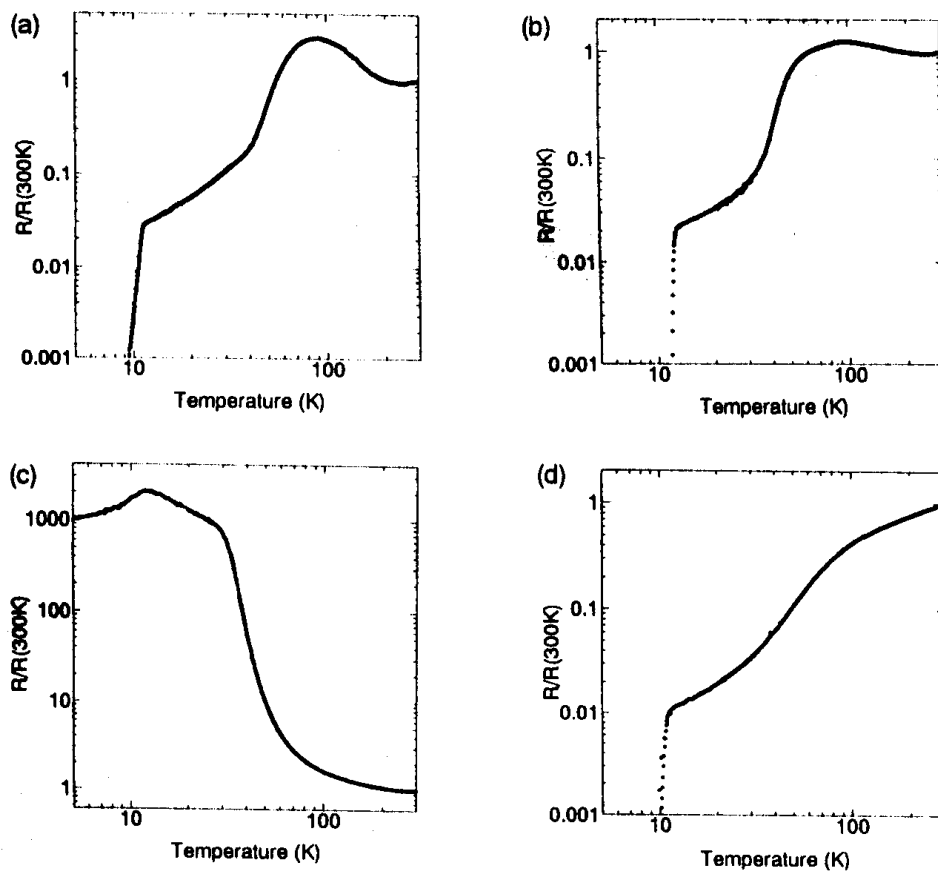


FIG. 1.6 – Comportement en température de la résistivité (a) $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu(NCS)}_2$ (b) $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu[N(CN)}_2\text{]Br}$ (c) $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu[N(CN)}_2\text{]Cl}$ et (d) $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu(CN)[N(CN)}_2\text{]}$ [29]. Note : les échelles sont logarithmiques.

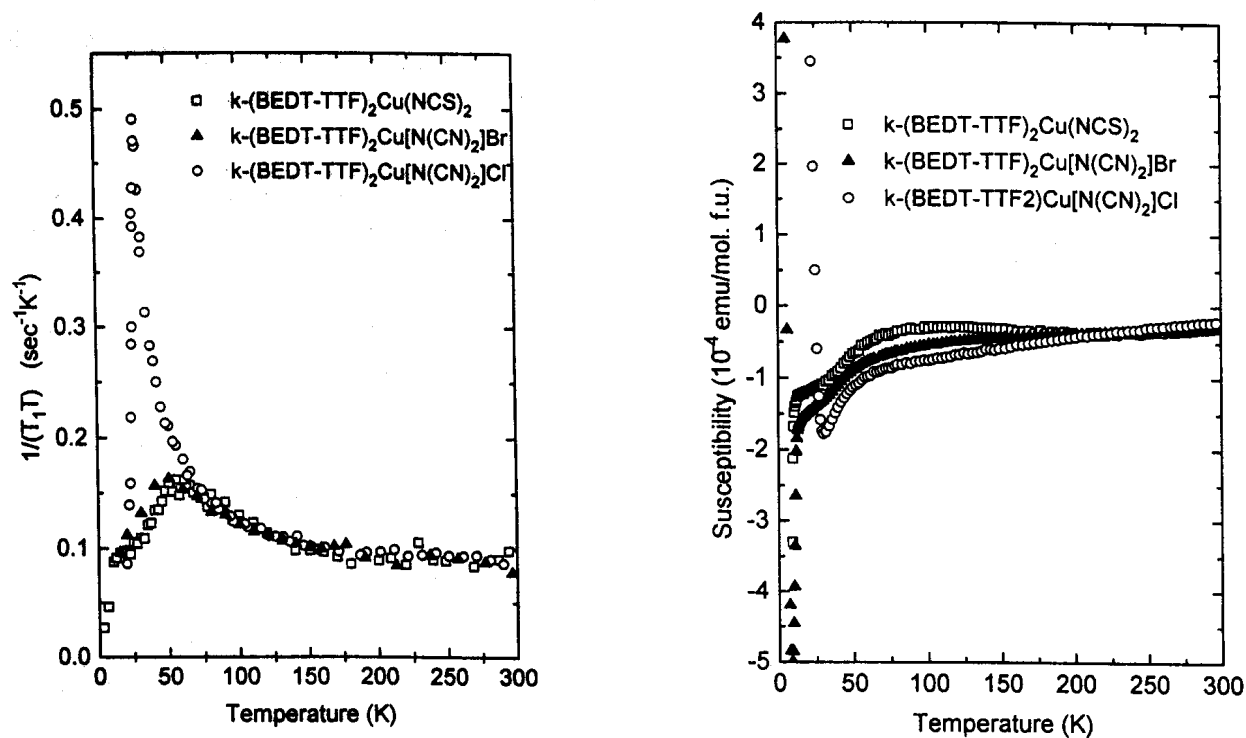


FIG. 1.7 – a) Taux de relaxation RMN ¹³C mesurés sur poudre b) Susceptibilité statique et uniforme. Une fois le diamagnétisme de coeur soustrait (-4.7×10^{-4} emu/mol f.u.=cte), on retrouve une susceptibilité de spin qui est paramagnétique et environ constante à haute température [36].

baisse de la densité d'état au niveau de Fermi [38]. Ces comportements sont d'ailleurs similaires à ceux retrouvés chez plusieurs supraconducteurs haut-T_c, pour lesquels maintes évidences expérimentales confirment l'existence d'un pseudo-gap précurseur de la supraconductivité [39]. Tout comme pour les haut-T_c, la formation du pseudo-gap dans les BEDT pourrait potentiellement impliquer autant les degrés de liberté de charges que ceux de spins. En effet, il a été remarqué que l'apparition du pseudo-gap de spin coïncide à peu près avec le changement de régime de la résistivité vers 50K (changement de concavité). Le qualificatif "à peu près" est ici nécessaire car même si le point d'inflexion est assez bien marqué (ex. fig.1.6), son emplacement en température est un peu différent selon les équipes (40 à 60K pour le κ -Br) [33, 31, 32, 40]. Pour cette raison, la situation est un peu plus nuancée que celle des haut-T_c pour lesquels une baisse de résistivité nette mais progressive survient en même temps que le pseudo-gap [39]. D'autre part, des mesures RMN semblent indiquer plus ou moins clairement que le pseudo-gap disparaît environ aux mêmes pressions que la supraconductivité (~ 4 kbar) alors que le point d'inflexion de la résistivité lui, tend à disparaître vers 500 bar [38, 41]. L'auteur de l'étude RMN en question mentionne cependant qu'une réexamination du pseudo-gap sous pression-gaz serait nécessaire pour confirmer la dépendance en pression [42].

Avant de terminer cette section, mentionnons que la susceptibilité statique, à peu près constante à haute température, montre elle aussi une chute arrivée vers 50K (fig. 1.7b). Cependant, il est important de remarquer que cette diminution est présente pour tous les sels i.e. même pour le κ -Cl. Comme nous le verrons plus tard, cette constatation nous aidera à mieux comprendre nos mesures de déplacement de Knight.

1.4.2 États fondamentaux de la famille des BEDT

Après avoir résumé les récents développements expérimentaux ayant permis de mieux comprendre l'état normal, nous passons maintenant à la description détaillée des deux états fondamentaux présents dans les κ -BEDT : l'antiferromagnétisme et la supraconductivité.

La phase antiferromagnétique

L'existence d'une phase magnétique dans le κ -Cl a pu être mise en évidence grâce à des mesures de résonance magnétique nucléaire et d'aimantation [43, 23]. En plus de déterminer avec précision l'emplacement de la transition magnétique (pic de $(T_1T)^{-1}$ à 27K), la RMN a déjà permis d'obtenir différents indices sur l'origine de la transition. En effet, le caractère commensurable de la structure magnétique et la forte valeur estimée pour l'aimantation

du sous-réseau ($m \sim 0.4\mu_B/\text{dimère}$) tendent à confirmer qu'on est en présence d'une phase antiferromagnétique amenée par de fortes corrélations électroniques plutôt que d'une onde de densité de spin causée par le nesting. La figure 1.8 montre la disposition et l'orientation de l'aimantation AF dans la structure telles que suggérées par Kanoda à partir du comportement en température du spectre RMN ^{13}C [24]⁵.

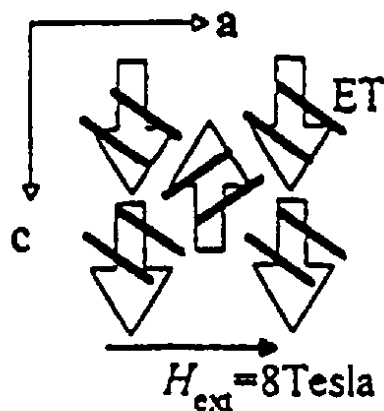


FIG. 1.8 – Disposition et orientation de l'aimantation AF selon Kanoda [24].

En fait, l'agencement de l'aimantation du sous-réseau est encore un sujet quelque peu controversé. En effet, les mesures d'aimantation statique effectuées par Miyagawa *et al* favorisent clairement une image légèrement différente de celle qui est proposée à la figure 1.8. D'après leurs résultats, sous le champ de spin-flop ($H_{sp} \sim 0.3\text{T}$), les spins s'orientent le long de l'axe facile d'aimantation (axe b) et ce, peu importe la direction du champ. Au contraire, au-dessus de H_{sp} , les spins ont tendance à basculer pour s'orienter perpendiculairement au champ appliqué [23]. L'existence d'un axe facile d'aimantation dirigé selon $\vec{b}$ requièrent alors que les spins de la figure 1.8 soient orientés plutôt perpendiculairement au plan ac .

D'autre part, la figure 1.8, très schématique, n'illustre pas une autre constatation expérimentale très importante de la phase AF. En effet, les mesures de susceptibilité magnétique statique font état d'un léger ferromagnétisme ($\sim 0.001\mu_B/\text{dimère}$) apparaissant en même temps que la transition AF (fig. 1.9) [23]. Cette apparition simultanée laisse à penser que le ferromagnétisme provient d'un simple "canting" des spins ; chaque spin s'écartant légèrement de sa position pour

⁵L'expérience portait sur le composé de brome deutéré qui, comme nous le verrons bientôt, peut s'avérer antiferromagnétique à pression ambiante.

pointer dans la direction du champ. Dans la situation la plus fréquemment rencontrée en RMN, c'est-à-dire $H_0 > H_{sp}$ appliqué parallèlement à $\vec{b}$, cela implique que les spins sortent un peu hors du plan ac .

Enfin, même si pour des raisons historiques, on entend parler d'antiferromagnétisme que pour le composé de κ -Cl, il faut savoir que d'autres membres un peu moins connus de la famille des BEDT présentent aussi cette phase. En effet, en remplaçant les atomes d'hydrogènes du κ -Cl et du κ -Br par des atomes de deutérium, on obtient deux nouveaux membres possédant une phase antiferromagnétique à basse température⁶ [35, 24].

La phase supraconductrice

Comme il a été mentionné à la section 1.1, une phase supraconductrice a été trouvée dans tous les composés de la famille⁷. Cette phase, à l'instar de toutes les autres propriétés électroniques, possède un fort caractère bidimensionnel. En effet, on peut voir au tableau 1.2 que l'anisotropie entre les directions parallèle et perpendiculaire est assez élevée. Un modèle de Lawrence-Doniach [44, 45], avec couplage Josephson entre les plans, semble donc à priori plus approprié qu'un modèle Ginzburg-Landau anisotrope pour décrire la supraconductivité dans la phase mixte⁸. Ce choix est à présent assez justifié d'un point de vue expérimental [46, 42, 47]. Lors de l'analyse de nos résultats, nous discuterons notamment de l'existence d'un état "lock-in", prédit par ce modèle.

On peut également remarquer dans le même tableau que la supraconductivité des phases kappa peut être catégorisée comme étant de type II extrême puisque le paramètre $\kappa \equiv \lambda_{||}/\xi_{||}$ est très élevé (~ 100). La forte valeur de la longueur de pénétration dans la direction parallèle aux plans $\lambda_{||}$ serait apparemment attribuable à la faible densité des porteurs disponibles pour écranter le champ ($n_{||} \sim 2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) [48]. En ce qui concerne les champs critiques caractéristiques de ce type de supraconductivité, ils sont de valeurs assez raisonnables. Le champ critique inférieur H_{c1} est estimé à une vingtaine de Gauss tandis que le champ critique supérieur $H_{c2\perp}$ a été rapporté comme étant situé entre 10 et 18T [49, 42, 50]. Cette dernière valeur contraste fortement avec la valeur extrêmement élevée prédite pour les supraconducteurs haut-Tc ($> 100\text{T}$).

⁶Dans le cas du $\text{d}_8\text{-}\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu[N(CN)}_2\text{]Br}$ cependant, la phase AF cohabite avec une phase SC et les proportions relatives de chacune des phases dépend de la vitesse de refroidissement à 80K.

⁷Il existe une exception : le $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu[N(CN)}_2\text{]I}$ (tableau 1.1) reste semi-conducteur à basse température et ne montre aucun signe de supraconductivité une fois mis sous pression [6].

⁸Ce dernier modèle est surtout adéquat pour les supraconducteurs à anisotropie faible ou modérée pour lesquels le paramètre d'ordre SC varie peu à l'échelle de la maille.

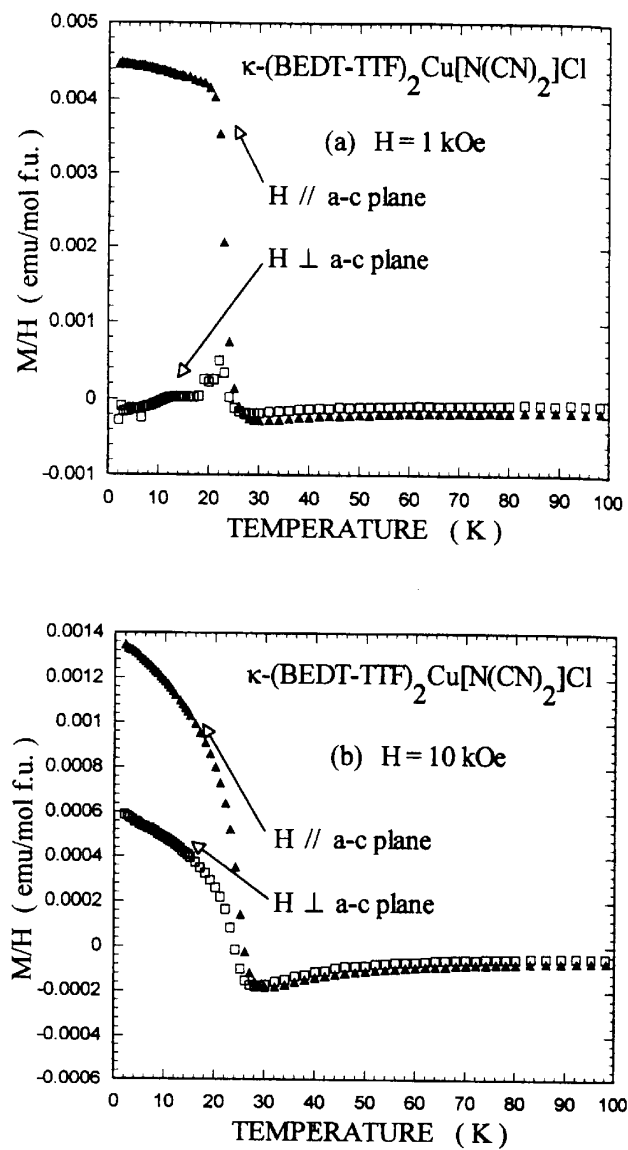


FIG. 1.9 – Mesures d'aimantation dans le $\kappa\text{-Cl}$ à pression ambiante a) au-dessous et b) au-dessus de H_{sp} .

	$\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu[N(CN)}_2\text{]Br}$	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$
T_c (K)	11,6	85	92
$H_{c2\perp}$ (T)	10-18	>100	>100
$H_{c2//}$ (T)	>100 (Pauli~20)		
$\xi_{//}$ (Å)	40-60	15-20	12-18
$\xi_{\perp}$ (Å)	2-7	2-3	2-5
d entre plans (Å)	15	15	12
$\lambda_{//}$ (μm)	0,8-1,5	0,1-0,2	0,12-0,18
$\lambda_{\perp}$ (μm)	38-220	1	0,5

TAB. 1.2 – Paramètres caractérisant la phase supraconductrice d’un composé de la famille des phase kappa ($\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu[N(CN)}_2\text{]Br}$). Ceux du $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ et du $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ sont également présentés à des fins de comparaison. (Note : l’indice // ($\perp$) signifie “dans la direction parallèle (perpendiculaire) aux plans”.

En dépit de ce fait, la phase supraconductrice des $\kappa\text{--BEDT}$ présente beaucoup plus de similitudes que de différences avec celle des haut- T_c . Le point commun le plus important est sans contredit le caractère non-conventionnel de la supraconductivité. En effet, la théorie BCS, largement vérifiée dans les supraconducteurs conventionnels (Al, Sn, etc.), prédit un gap isotrope de symétrie s lorsque l’attraction est médiée par les phonons. Or, dans les phases kappa, des évidences expérimentales grandissantes ont été apportées en faveur d’un gap supraconducteur anisotrope avec noeuds. En effet, la détermination de la longueur de pénétration par μSR [51], susceptibilité alternative [52, 53] et micro-ondes [54, 55] montre plus souvent qu’autrement un comportement non-exponentiel avec la température⁹. De leur côté, des mesures RMN ^{13}C signalent une dépendance en T^3 pour le taux de relaxation nucléaire avec absence de pic d’Hebel-Slichter [59, 24]. Tous ces résultats, attribuables à la présence de zéros dans le gap, sont jugés incompatibles avec la théorie BCS. Les similarités avec les haut- T_c à bien des égards laissent à penser qu’un gap de symétrie d pourrait être présent dans les $\kappa\text{--BEDT}$.

⁹Seules trois équipes trouvent un résultat conforme à la théorie BCS [56, 57, 58]

1.5 Quel est l'intérêt d'étudier le κ -Cl ?

Avant de répondre à cette question, il faut d'abord comprendre pourquoi il est utile de s'intéresser à la famille des κ -(ET)₂X. C'est un fait maintenant bien connu que le changement de stoechiométrie ou la substitution de différents anions X^- est un moyen de sonder les diverses phases présentes dans les diagrammes de phase. En ce qui concerne les κ -(ET)₂X, des études récentes montrent que la deutération des groupements éthyles peut également servir honorablement à cette fin [40, 60]. Une première reconstitution discrétisée du diagramme des κ -(ET)₂X a donc été établie de cette façon et a laissé entrevoir tout le potentiel que cette famille représente pour aider à la compréhension de la supraconductivité non-conventionnelle (fig. 1.10).

En effet, dans ce diagramme schématisé des κ -(ET)₂X, on peut déjà constater qu'une phase magnétique cotoie de près la phase supraconductrice. Cette proximité, également remarquée chez les haut-Tc et chez les supraconducteurs organiques quasi-unidimensionnels (TMTSF)₂X, semble indiquer que des mécanismes communs sont à l'origine de ces deux états fondamentaux. L'existence d'un pseudo-gap ainsi que la présence de corrélations électroniques dans l'état normal semblent également aller dans ce sens¹⁰. Des modèles théoriques, développés dans une optique d'unification, sont d'ailleurs maintenant proposés pour tenter d'expliquer certaines propriétés des haut-Tc [61, 62].

Même si l'étude de la compétition AF/SC a déjà pris une longueur d'avance grâce aux expériences intensives menées dans les haut-Tc, beaucoup de choses restent à comprendre et à vérifier. L'arrivée d'une autre famille de composés présentant une supraconductivité 2D non-conventionnelle est donc la bienvenue. Les composés organiques offrent de plus un avantage indéniable sur leurs illustres prédécesseurs¹¹ : leur faible largeur de bande ($W \sim 4t$) permet d'être variée par l'application de pressions modérées, ce qui n'est pas le cas des haut-Tc qui requièrent des pressions difficilement accessibles (~ 14 à 60 kbar). Les diagrammes de ces derniers sont plutôt obtenus en faisant varier la concentration des porteurs (trous). Ceci nécessite de fabriquer à chaque fois des échantillons de stoechiométrie différente en changeant les proportions de certains atomes, le plus fréquemment l'oxygène. La procédure est délicate et, en ce qui concerne la teneur en oxygène, la reproductibilité des échantillons laisse parfois un peu à désirer.

De leur côté, l'électro-crystallisation des composés organiques nous assurent des cristaux de relativement bonne qualité et la variation en pression des intégrales de sauts par rapport à

¹⁰La formation d'un quasi-plateau de $m^*(P)$ à peu près à la même pression où la supraconductivité disparaît (4 kbar) semble indiquer une certaine nécessité d'avoir des corrélations électroniques pour l'appariement supraconducteur (fig. 1.5).

¹¹Un autre point en faveur des organiques est la valeur relativement faible de leur champ critique supérieur. Le diagramme de phase est donc là-aussi accessible à l'expérience dans sa totalité alors qu'on ne peut en dire autant des haut-Tc, étant donné les forts champs nécessaires pour tuer la supraconductivité.

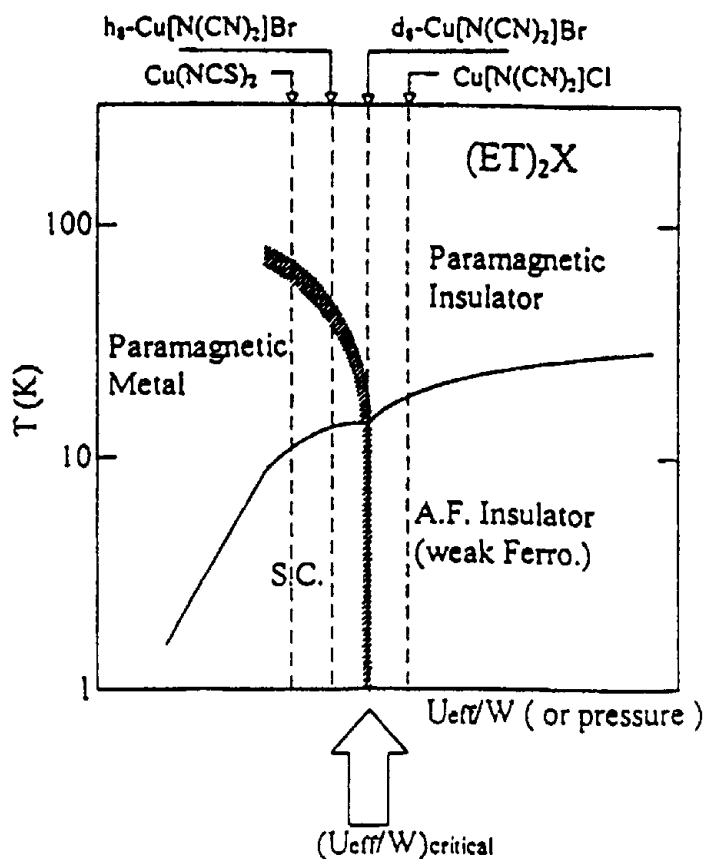


FIG. 1.10 – Diagramme discrétisé de la famille des κ -(ET)₂X. Les lignes de transition métal/SC et isolant/AF ont été tracées ici de façon schématisée en s'inspirant des propriétés en température de chaque membre de la famille. De même, une proximité directe est supposée ici pour les phases AF et SC et on soupçonne que la transition est de nature 1er ordre (ligne foncée). A plus haute température, une région dite de "cross-over" entre métal et isolant paramagnétique a été dessinée de façon à correspondre environ avec le point d'inflexion de la chute de résistivité (ligne foncée large) [24, 40].

la répulsion électronique U nous permet de couvrir de grandes portions du diagramme avec un même échantillon. Le candidat idéal pour établir un diagramme de phase complet est assurément le κ -Cl. Les très faibles pressions requises pour faire passer ce composé de l'antiferromagnétisme à la supraconductivité (~ 300 bar) obligent à l'étudier sous pression-gaz. Cette contrainte amène certaines difficultés techniques, surtout pour la RMN du proton comme nous le verrons mais comporte d'énormes avantages, notamment celui de pouvoir balayer la pression à froid. Grâce à cette possibilité on peut examiner de façon continue la région entourant la pression critique, ce qui s'avère d'une très grande efficacité pour vérifier si les phases AF et SC sont bel et bien côte-à-côte comme le propose le diagramme schématique de la figure 1.10. En effet, il est essentiel de s'assurer qu'il n'existe pas de point critique quantique ou même une faible zone de type verre de spins comme pour les haut- T_c [61, 63]. Advenant le cas où les phases sont effectivement adjacentes, le balayage de P à l'horizontal permettra un passage *in vivo* de la transition AF/SC et facilitera la détermination de l'ordre de la transition. De plus, comme la résolution en pression permet des balayages en température très rapprochés, il sera enfin possible d'obtenir les autres lignes de transitions de façon vraiment systématique et précise afin de vérifier si le point de rencontre des quatre phases est critique ou non [64].

Dans la littérature, on peut trouver déjà quelques mesures de résistivité ou de susceptibilité sous pression-gaz (ex. fig. 1.11) [35, 8, 65]. Les diagrammes de phase qui en découlent sont néanmoins soit incomplets, soit surchargés, soit contradictoires entre eux. Ceci est principalement dû aux techniques de mesures employées jusqu'à maintenant (résistivité, susceptibilité) ; celles-ci ont une selectivité limitées, surtout pour la détermination de la phase AF. Pour pallier à ce manque, nous allons présenter dans cette thèse un diagramme de phase issu de la complémentarité de deux techniques : la RMN, sonde idéale pour repérer les fluctuations de spins et l'antiferromagnétisme et enfin, la susceptibilité magnétique AC pour déterminer la présence de la supraconductivité. Nous verrons que cette dernière technique s'est également avérée utile pour repérer une transition de Mott entre l'état isolant paramagnétique et l'état métallique non-conventionnel.

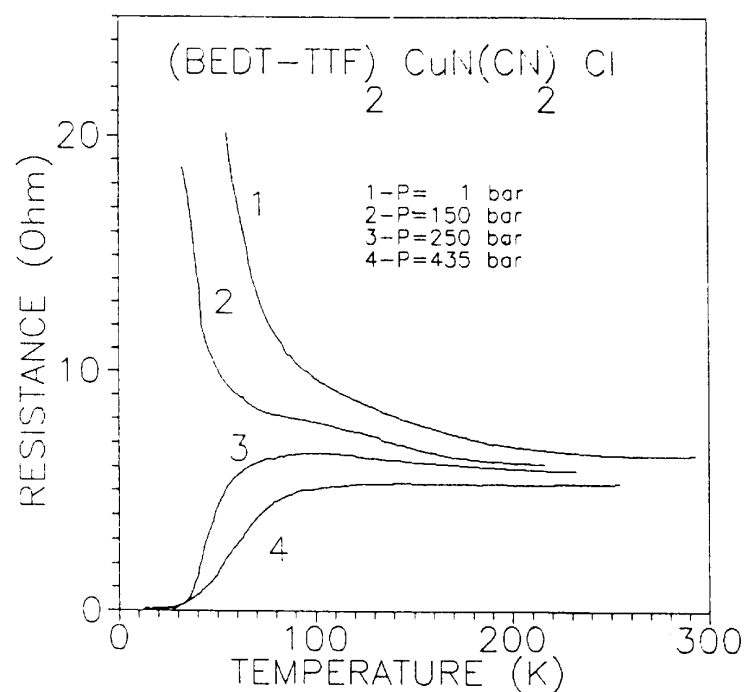


FIG. 1.11 – Résistivité du κ -Cl sous pression. On peut voir qu'une augmentation progressive de la résistivité laisse présager la formation d'un isolant de Mott pour $P \leq 150$ bar tandis qu'un régime métallique a tendance à s'établir à basse température quand la pression dépasse les 250 bar [8].

Chapitre 2

Aspect Expérimental

Dans ce chapitre, nous allons décrire les techniques et montages qui ont permis de mettre à terme nos résultats expérimentaux. Son contenu pourra paraître, à prime abord, quelque peu exhaustif mais comme la thèse constitue souvent un premier ouvrage d'introduction pour le non-initié et un ouvrage auquel réfère de temps à autre l'initié, il pourra se montrer d'une certaine utilité. Dans tous les cas, les références qu'il contient pourra renvoyer le lecteur à un ouvrage plus détaillé. Nous exposerons donc, dans un premier temps, quelques aspects théoriques et pratiques de la RMN, puis nous décrirons la technique de susceptibilité alternative. Enfin, nous terminerons sur une description des différents montages utilisés, entre autres pour les mesures sous pression.

2.1 La résonance magnétique nucléaire

2.1.1 Idée de base de la RMN

Plaçons d'abord l'échantillon dans un champ magnétique statique et homogène H_0 , puis considérons ensuite l'effet du champ sur le spin des noyaux des atomes. Par effet Zeeman, la dégénérescence des niveaux d'énergie pour le spin d'un noyau va être levée :

$$\mathcal{H}_0 = -\hbar\gamma_N \vec{H}_0 \cdot \vec{I} = -\hbar\omega_0 I_z \quad (2.1)$$

Si on a affaire à des spins nucléaires de valeur $I = 1/2$, indépendants les uns des autres, l'écart entre les populations des états $\langle + \rangle$ et $\langle - \rangle$ sera environ proportionnel à $\hbar\omega_0/k_B T$

à l'équilibre thermodynamique¹. Le but de la RMN consiste à induire des transitions pour augmenter la population du niveau supérieur puis à étudier le retour des spins vers l'équilibre thermodynamique quand l'excitation cesse. Comme le retour à l'équilibre du système de spins nucléaires ne peut se faire que sous l'effet de perturbations, celles-ci devront forcément être fournies par le réseau, d'où l'intérêt de la RMN pour obtenir des renseignements sur ce dernier.

2.1.2 Nature de la perturbation

Pour induire les transitions, il faut une perturbation résonante avec des éléments hors diagonale non nuls ($\langle -|\mathcal{H}_1|+\rangle$). L'idéal semble donc d'utiliser un champ magnétique se couplant aux composantes transverses I_+ , I_- du spin nucléaire et oscillant à la fréquence de résonance ω_0 :

$$\mathcal{H}_1 = -\hbar\gamma_N \vec{H}_1 \cdot \vec{I} \quad \text{avec} \quad \vec{H}_1 = H_1 \cos(\omega_0 t) \hat{x} \quad (2.2)$$

On peut montrer que l'application de cette perturbation pendant un temps infiniment long aurait comme conséquence d'égaliser les populations des deux niveaux (ce qui n'arrive jamais en pratique à cause des perturbations fournies par le réseau) [66]. Il n'est évidemment pas nécessaire d'attendre aussi longtemps pour être en mesure d'étudier le retour à l'équilibre du système. D'ailleurs, en RMN, la perturbation doit être appliquée pendant des délais courts et bien précis. Pour comprendre cela, il est utile de regarder l'effet de la perturbation sur les seules quantités directement accessibles à l'expérience i.e. les valeurs moyennes des observables M_x , M_y et M_z de l'aimantation du système.

Regardons d'abord les choses de façon classique. On remarque que le champ radiofréquence amène un mouvement de précession plutôt compliqué pour l'aimantation. Il est néanmoins possible de simplifier les choses si on remarque que $\vec{H}_1$ peut être décomposé en deux contributions tournant en sens inverse l'une de l'autre. Celle qui tourne dans le sens de la précession des spins (due au champ H_0) constitue la contribution résonante et occasionnera une forte absorption alors que l'autre, anti-résonante, ne contribuera que très peu. Ainsi, on peut se contenter de ne tenir compte que de la composante $-\omega_0 \hat{z}$ ce qui nous permettra ensuite de considérer les choses du repère tournant :

$$\begin{aligned} \frac{d\vec{M}}{dt} &= \vec{M} \times \gamma_N (\vec{H}_0 + \vec{H}_1) \\ &= \vec{M} \times \gamma_N \left[\left(H_0 - \frac{\omega_0}{\gamma_N} \right) \hat{z} + H_1 \hat{x} \right] \end{aligned} \quad (2.3)$$

¹On suppose ici qu'on se situe dans la limite des hautes températures i.e $\hbar\omega_0 \ll k_B T$.

Vu du repère tournant, on remarque donc que tout se passe comme s'il n'existait plus que la composante de perturbation H_1 . L'analyse de l'évolution de $\vec{M}$ est donc considérablement simplifiée. L'aimantation, d'abord orientée dans la direction $\hat{z}'$, va donc subir un couple de force qui le fera tourner d'un angle θ (fig. 2.1). L'application de la perturbation pendant un temps $t = \frac{\pi}{2}(\gamma H_1)^{-1}$ aura pour effet de basculer l'aimantation dans le plan XOY . C'est ce qu'on appelle communément un pulse $\pi/2$. Pour inverser, l'aimantation, on choisira évidemment un pulse π . En RMN, le basculement de l'aimantation dans le plan XOY nous est d'une grande utilité puisque la bobine servant à créer la perturbation peut, à la fin de celle-ci, servir à mesurer l'aimantation. La précession de l'aimantation dans le champ H_0 , induira une force électromotrice (emf) qui sera détectée de façon synchrone par les appareils.

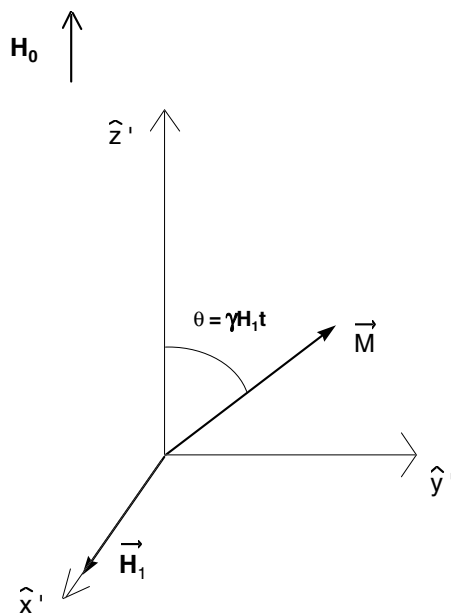


FIG. 2.1 – Rotation de l'aimantation sous l'effet d'un pulse, telle qu'observée du repère tournant.

Une fois dans le plan XOY , l'aimantation devrait précesser autour de l'axe $\hat{z}$ indéfiniment. Seulement, dans les composés, le champ magnétique n'est pas tout-à-fait uniforme ; les noyaux ont des environnements différents qui leur font subir un champ local propre. Ainsi, après avoir été basculés, chaque spins précessera avec une fréquence $\omega = \gamma_N(H_0 + \langle \delta H_z(t) \rangle)$ et après un certain temps caractéristique T_2 , l'aimantation dans le plan XOY aura disparue². Il est assez aisé de voir que la transformée de Fourier du signal obtenu à la détection présentera des

²La perte de cohérence n'est cependant pas irréversible. Il suffit de voir que l'application d'un champ H_0 dans

pics de résonances aux différentes fréquences de Larmor. Pour s'en convaincre on peut toujours regarder l'évolution de l'opérateur densité du système de spins nucléaires. Tout de suite après le pulse $\pi/2$, l'opérateur densité est donné par $\mathcal{D} = \frac{\hbar\omega_0}{2k_B T} I_y$ [42, 66] et son évolution sera ensuite gouverné par l'hamiltonien total du système $\mathcal{H}$ i.e. l'hamiltonien Zeeman et celui du réseau :

$$\mathcal{D}(t) = U(t)\mathcal{D}U^{-1}(t) \quad (2.4)$$

Ceci nous conduit donc au signal de précession :

$$\langle I_y \rangle = \text{Tr}(I_y \mathcal{D}) = \frac{\hbar\omega_0}{2k_B T} \sum_{i,k} \exp[i\hbar(\omega_k - \omega_i)] |\langle i | I_y | k \rangle|^2 \quad (2.5)$$

où ω_i et $|i\rangle$ correspondent aux valeurs et états propres de $\mathcal{H}$. La transformée de Fourier de ce signal donnera un spectre constitués de pics situés aux fréquences de résonance $\omega = \omega_k - \omega_i$. L'intensité de chaque pic sera donnée par le module carré de l'élément de matrice I_y . Comme nous le verrons plus tard, l'analyse du spectre RMN nous conduira à divers renseignements à propos du réseau.

2.1.3 Temps de relaxation spin-réseau

Nous venons de voir qu'une fois dans le plan XOY , l'aimantation a tendance à disparaître peu à peu. Nous allons maintenant considérer ce qu'il se passe dans la direction perpendiculaire au plan. Nous verrons que l'aimantation M_z , nulle au début, a tendance à croître pour redonner la valeur que l'on avait à l'équilibre, avant perturbation. Comme nous l'avons précédemment mentionné, ceci est possible parce que la présence du réseau amène des fluctuations de champ local qui perturbent le système de spins nucléaires. Considérons l'hamiltonien total constitué des noyaux et du réseau :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_R + \mathcal{H}_1 \quad (2.6)$$

la direction opposée refocalise facilement tous les spins. D'autres facteurs interviendront cependant pour affecter de façon permanente la cohérence, notamment les fluctuations de champ dans les directions parallèle ($\delta H_z(t)$) et perpendiculaire à l'axe z ($\delta H_{xy}(t)$). Les premières donneront une nature quelque peu aléatoire à la précession tandis que les fluctuations dans le plan interviendront dans la reformation de M_z , ce qui affecte indirectement l'aimantation transverse.

On reconnaîtra l'hamiltonien Zeeman des spins nucléaires $\mathcal{H}_0$, l'hamiltonien $\mathcal{H}_R$ décrivant le réseau³ et enfin l'hamiltonien perturbatif qui couple les noyaux au réseau $\mathcal{H}_1(t) = \hbar\gamma_N \vec{I} \cdot \delta \vec{H}(t)$. Regardons maintenant encore une fois l'opérateur densité du système. A l'aide d'un développement perturbatif de l'équation d'évolution temporelle, on peut montrer qu'une perturbation $\mathcal{H}_1$ affecte l'évolution de $\mathcal{D}$ de la manière suivante [66, 67] :

$$\frac{d\mathcal{D}(t)}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\mathcal{D}(0), \mathcal{H}_1(t)] + \left(\frac{i}{\hbar}\right)^2 \int_0^t dt' [[\mathcal{D}(0), \mathcal{H}_1(t')], \mathcal{H}_1(t)] \quad (2.7)$$

où les opérateurs sont en représentation d'interaction. On obtient donc pour la valeur moyenne de I_z ⁴ :

$$\frac{d\langle I_z \rangle_o}{dt} = -\frac{\gamma_N^2}{2} \langle I_z \rangle_o \int_{-\infty}^{\infty} d\tau e^{-i\omega_0 \tau} \overline{\langle \{\delta H^+(t), \delta H^-(t-\tau)\} \rangle_r} \quad (2.8)$$

où $\langle \rangle_o$ signifie que la moyenne thermodynamique est faite sur les états propres des spins nucléaires alors que pour $\langle \rangle_r$ on moyenne sur les états propres du réseau. De plus, même si les fluctuations de champs sont corrélées entre elles sur une période τ_c elles restent néanmoins aléatoires. Il est donc nécessaire de moyenner les corrélations sur le temps $t : \overline{\langle \rangle_r}$. Enfin, l'anticommutateur est défini ici comme étant $\{A, B\} = (AB + BA)/2$ [68].

La forme de l'équation 2.8 montre donc que l'aimantation $\langle I_z \rangle$ évoluera de façon exponentielle avec le temps. La réaimantation de l'échantillon dans la direction de H_0 se fera en un temps caractéristique T_1 , dit temps de relaxation longitudinal. En raison des mécanismes responsables de la relaxation, ce temps est plus souvent connu sous le nom de temps de relaxation spin-réseau :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\gamma_N^2}{2} \int_{-\infty}^{\infty} d\tau e^{-i\omega_0 \tau} \overline{\langle \{\delta H^+(t), \delta H^-(t-\tau)\} \rangle_r} \quad (2.9)$$

On remarque ici que, tout comme pour le champ d'excitation $\vec{H}_1$, seules les composantes de champ fluctuant perpendiculaires au champ statique peuvent induire des transitions ($\delta H^\pm = \delta H_x \pm i\delta H_y$). Fait intéressant, celles-ci interviennent dans la relaxation à travers une fonction de corrélation. Nous verrons bientôt que c'est justement grâce à cette forme que l'on pourra avoir accès à la susceptibilité de spin électronique.

³Cet hamiltonien pourra inclure un terme Zeeman électronique par exemple.

⁴...après plusieurs manipulations et l'application de l'invariance sous rotation dans le plan.

2.1.4 Que permet de mesurer le temps de relaxation spin-réseau ?

Les fluctuations de champ peuvent avoir de nombreuses origines. Par exemple, l'environnement local du noyau peut changer suite au mouvement d'une molécule ou suite au déplacement d'un vortex supraconducteur. Cependant, le cas le plus intéressant pour nous est sans nul doute lorsque les fluctuations sont produites par les électrons eux-mêmes.

En effet, quand on regarde l'interaction hyperfine entre le noyau et les électrons environnants, on peut voir que la densité⁵ de spin électronique $\vec{S}(\vec{r})$ produit un champ magnétique sur le spin nucléaire $\vec{I}$:

$$\mathcal{H}_1(t) = -\hbar\gamma_N \int_{-\infty}^{\infty} d\vec{r} \vec{I} \cdot \overset{\leftrightarrow}{A}(\vec{r}) \cdot \vec{S}(\vec{r}) = -\hbar\gamma_N \int_{-\infty}^{\infty} d\vec{r} \vec{I} \cdot \delta\vec{H}(\vec{r}) \quad (2.10)$$

où $\overset{\leftrightarrow}{A}(\vec{r})$ est le tenseur de couplage hyperfin et $\vec{r}$ donne la position par rapport au noyau. Le temps de relaxation (équ. 2.11) devient donc :

$$\frac{1}{T_1} = -\frac{1}{2}\gamma_N^2 \sum_{\vec{q}} |A(\vec{q})|^2 \int_{-\infty}^{\infty} d\tau e^{i\omega_0\tau} (\langle \{S^+(\vec{q}, \tau), S^-(\vec{q}, 0)\} \rangle)_e \quad (2.11)$$

Si on utilise le théorème de fluctuation-dissipation et le fait qu'en RMN, la fréquence ω_0 correspond à une énergie plutôt faible en comparaison de l'énergie thermique et des énergies caractéristiques du système (e.g. E_F), on obtient un résultat très intéressant :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\gamma_N^2}{\hbar^2\gamma_e^2} k_B T \sum_{\vec{q}} |A(\vec{q})|^2 \frac{\chi''_{+-}(\omega_0, \vec{q})}{\omega_0} \quad (2.12)$$

où le facteur de forme $A(\vec{q})$ est simplement la transformée de Fourier de $A(\vec{r})$ ⁶ et $\chi''_{+-} \equiv \chi''_{xx} + \chi''_{yy}$ est la partie imaginaire de la susceptibilité de spin électronique :

$$\chi''_{\alpha\beta}(\omega) = \frac{\gamma_e^2}{2\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} d\tau e^{i\omega\tau} \langle [S_\alpha(\vec{q}, \tau), S_\beta(-\vec{q}, 0)] \rangle_e$$

⁵On considère en effet ici $\vec{S}(\vec{r})$ en terme des opérateurs de création-annihilation : $\vec{S}(\vec{r}) = \frac{\hbar}{2} (c_\uparrow^\dagger(\vec{r})c_\downarrow^\dagger(\vec{r})(\hat{x} - i\hat{y}) + c_\downarrow^\dagger(\vec{r})c_\uparrow^\dagger(\vec{r})(\hat{x} + i\hat{y}) + (n_\uparrow(\vec{r}) - n_\downarrow(\vec{r}))\hat{z})$

⁶On voit ici qu'on a supposé $\overset{\leftrightarrow}{A}(\vec{r})$ diagonal.

Le lien entre T_1 et la partie imaginaire de $\chi(\omega_0, \vec{q})$ montre clairement que pour qu'un noyau relaxe, les électrons doivent avoir la capacité d'absorber le surplus d'énergie $\hbar\omega_0$ et d'inverser leur spin afin de satisfaire la conservation de l'énergie et de l'impulsion. Comme nous le verrons, ceci explique les temps de relaxation très long de la phase AF à basse température ; les spins électroniques n'étant plus libres de s'inverser⁷. On voit donc que le temps de relaxation spin-réseau permet non seulement de repérer les transitions magnétiques mais aussi les simples fluctuations de spins.

2.1.5 Que permet de mesurer le spectre ?

L'emplacement de chaque raie est, comme on l'a vu, lié à la valeur moyenne du champ local. Ce dernier peut résulter d'un couplage entre spins nucléaires ou encore de courants d'écrantage dans l'échantillon. Ces exemples ne s'appliquent évidemment que dans certains cas ; il reste néanmoins une autre contribution qui, elle, est toujours présente. Il s'agit du champ local provenant de la présence des électrons au voisinage du noyau.

Pour obtenir le déplacement d'une raie par rapport à la fréquence d'irradiation ω_0 , on doit considérer la valeur moyenne de l'hamiltonien hyperfin :

$$\overline{\langle \mathcal{H}_1(t) \rangle}_e = \text{Tr} \left(\overline{\mathcal{D} \mathcal{H}_1(t)} \right) \quad (2.13)$$

avec $\mathcal{H}_1(t) = -\hbar\gamma_N \int_{-\infty}^{\infty} d\vec{r} \vec{I} \cdot \overset{\leftrightarrow}{A}(\vec{r}) \cdot \vec{S}(\vec{r})$. Après évaluation de cette expression [67], il s'ensuit le résultat suivant :

$$\overline{\langle \mathcal{H}_1(t) \rangle}_e = -\hbar\gamma_N \vec{I} \cdot \overset{\leftrightarrow}{K} \cdot \vec{H}_0 \quad (2.14)$$

où le tenseur $\overset{\leftrightarrow}{K}$ est le tenseur de Knight. La présence de ce tenseur amène donc un déplacement *proportionnel* au champ comme on peut le voir aisément grâce à la forme obtenue⁸ :

$$\overline{\langle \mathcal{H} \rangle}_e = -\hbar\gamma_N \vec{I} \cdot \left(\overset{\leftrightarrow}{1} + \overset{\leftrightarrow}{K} \right) \cdot \vec{H}_0 \quad \implies \quad \omega \approx \gamma_N H_0 (1 + K_{zz}) \quad (2.15)$$

⁷L'inversion du spin électronique peut néanmoins se faire à travers la création d'un magnon lorsque la formation de cette entité respecte les lois de conservation.

⁸Un calcul des nouvelles valeurs propres montrerait que les termes non-diagonaux de l'hamiltonien total ne perturbent les niveaux d'énergies qu'au deuxième ordre (Annexe A).

Le déplacement de Knight, qui est dû au couplage du spin électronique avec le spin du noyau, n'est cependant pas le seul à intervenir. Comme on le sait, la valeur moyenne du moment électronique orbital devient non nulle en présence d'un champ magnétique et on doit s'attendre à ce qu'elle conduise aussi à un couplage avec $\vec{I}$. De façon analogue, on obtient donc un tenseur $\vec{\sigma}$ qui donnera une contribution supplémentaire, dite de déplacement chimique :

$$\overline{\langle \mathcal{H} \rangle}_e = -\hbar\gamma_N \vec{I} \cdot \left(\vec{1} - \vec{\sigma} + \vec{K} \right) \cdot \vec{H}_0 \quad (2.16)$$

Déplacement chimique

Nous venons de le mentionner, le champ H_0 amène les électrons à décrire des courants orbitaux qui occasionnent à leur tour un champ magnétique local. Il est cependant difficile de dire à priori si le champ subit par le noyau aura une tendance dia- ou paramagnétique car le calcul de la densité de courant dépend de façon extrêmement délicate de la forme et du remplissage de l'orbitale considérée [66]. Retenons simplement qu'il est d'usage de distinguer deux types de contributions au déplacement chimique. La première concerne l'ensemble des électrons confinés dans les orbitales profondes⁹. Cette contribution est évidemment indépendante de la température et de la pression et c'est pourquoi on lui associe souvent le terme de déplacement chimique comme tel. La deuxième contribution implique pour sa part tous les courants engendrés par les électrons délocalisés des orbitales de conduction. Elle est donc susceptible de varier quelque peu lorsque le système passe de métal à isolant en changeant la température ou la pression[66]. Cette dernière contribution est souvent discutée séparément sous le nom de déplacement orbital.

Déplacement de Knight

Pour cette contribution, il est assez facile de se convaincre que les seuls électrons qui participeront au déplacement des raies seront ceux du niveau de Fermi. En effet, à cause du principe d'exclusion de Pauli, les électrons des couches remplies donneront une contribution résultante nulle au déplacement de Knight. On peut donc s'attendre à ce que le déplacement de Knight adopte le comportement de la susceptibilité paramagnétique de spin, cette dernière étant elle-même régie par la densité d'état au niveau de Fermi. Nous allons voir qu'on obtient effectivement une relation directe entre ces deux quantités.

⁹Par orbitales profondes on sous-entend les orbitales qui ne font pas parties de l'HOMO (Highest Occupied Molecular Orbitals).

Contribution dipolaire

Comme son nom le suggère, cette contribution provient de l'interaction dipolaire entre le spin de l'électron et celui du noyau :

$$\mathcal{H}_{dip} = -\gamma_N \hbar \vec{I} \cdot \vec{H}_{dip} = -\gamma_e \gamma_N \hbar^2 \vec{I} \cdot \left[\frac{1}{r^3} - \frac{3}{r^5} \vec{r} \vec{r} \right] \cdot \vec{S} \quad (2.17)$$

où $\vec{r} \vec{r}$ est un tenseur constitué par les coordonnées de $\vec{r}$ de la manière suivante :

$$\vec{r} \vec{r} \equiv \begin{pmatrix} r_x r_x & r_x r_y & r_x r_z \\ r_y r_x & r_y r_y & r_y r_z \\ r_z r_x & r_z r_y & r_z r_z \end{pmatrix} \quad (2.18)$$

Elle est donc très anisotrope. Par exemple, si l'axe d'une orbitale p d'un atome est parallèle à H_0 , alors il s'ajoute une composante paramagnétique au niveau du noyau et le déplacement de la raie est positif¹⁰. Au contraire, lorsque l'orbitale est orientée perpendiculairement, une composante diamagnétique apparaît et engendre un déplacement négatif. De façon générale, pour un angle θ entre l'axe et le champ, on trouvera comme déplacement de Knight :

$$K_{dip} = (3 \cos^2 \theta - 1) A_{dip} f \chi_p = (3 \cos^2 \theta - 1) \frac{2}{5} \hbar \gamma_e \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle f \chi_p \quad (2.19)$$

où A_{dip} est obtenu en prenant la valeur moyenne de $\frac{1}{r^3}$ pour l'orbitale p multipliée par son facteur géométrique $\frac{2}{5}$ [69]. Comme on pouvait s'y attendre, le déplacement est proportionnel à la fraction f des électrons occupant l'orbitale en question et on retrouve également notre lien direct avec la susceptibilité.

Contribution de contact

L'interaction dipolaire se moyenne bien pour des orbitales ayant une probabilité très faible de se trouver tout près du noyau. Ce n'est évidemment plus le cas pour les orbitales s où l'interaction dipolaire devient divergente. Près du noyau, l'approximation dipolaire ne tient plus

¹⁰Note : Rappelons que $\vec{\mu}_I = \gamma_N \hbar \vec{I}$ et $\vec{\mu}_S = -\gamma_e \hbar \vec{S}$ avec $\gamma_e > 0$.

parce qu'il faut considérer la taille finie du noyau. La prise en compte de ces effets mène à une interaction de contact :

$$\mathcal{H}_c = -\gamma_N \hbar \vec{I} \cdot \vec{H}_c = \frac{8\pi}{3} \gamma_e \gamma_N \hbar^2 \vec{I} \cdot \vec{S}(\vec{r}) \delta(\vec{r}) \quad (2.20)$$

La présence de $\delta(\vec{r})$ assure que l'interaction de contact n'est prise en compte que lorsqu'il y a une probabilité non-nulle de trouver l'électron sur le noyau. La contribution au déplacement de Knight qui en découle sera donc paramagnétique et isotrope :

$$K_c = A_c f \chi_p = \frac{8\pi}{3} \hbar \gamma_e \left\langle |\Psi_{\vec{k}}(0)|^2 \right\rangle_{E_F} f \chi_p \quad (2.21)$$

où A_c est relié au module carré de la fonction d'onde électronique évaluée en $\vec{r} = 0$ et moyennée sur tous les états possibles au niveau de la surface de Fermi [66, 69, 67]. On notera encore une fois la proportionnalité avec la susceptibilité et l'occupation de l'orbitale.

2.1.6 Loi de Korringa

Lorsque le noyau étudié est entouré d'une forte densité électronique contenue dans des orbitales s ou hybridées (sp , sp^2 , sp^3), on peut s'attendre à ce que l'interaction de contact soit dominante par rapport à l'interaction dipolaire. Dans un tel cas, on peut alors considérer que le temps de relaxation est assez bien représenté par¹¹ :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{64\pi^3}{9} \gamma_e^2 \gamma_N^2 \hbar^3 N^2 \left\langle |\Psi_{\vec{k}}(0)|^2 \right\rangle_{E_F}^2 \mathcal{N}(E_F)^2 k_B T \quad (2.22)$$

où N est la densité d'électrons et $\mathcal{N}(E_F)$ est la densité d'états au niveau de Fermi. Maintenant, si l'on remarque bien, l'expression précédente peut être mise sous une forme qui fait ressortir clairement un lien entre la relaxation et le déplacement de Knight :

$$T_1 T K^2 = \frac{1}{\pi k_B} \frac{N^2 \chi_p^2}{\gamma_e^2 \gamma_N^2 \hbar^3 \mathcal{N}(E_F)^2} \quad (2.23)$$

¹¹Une certaine modification de cette formule s'applique si la surface de Fermi est non-sphérique [67].

Dans le cas d'un modèle d'électrons libres (i.e. dans le cas d'un métal), la susceptibilité est donnée par $\chi_p = \frac{(\gamma_e \hbar)^2}{4N} \mathcal{N}(E_F)$ à basse température ($k_B T \ll E_F$) ce qui nous permet d'obtenir la célèbre loi de Korringa :

$$T_1 T K^2 = \left(\frac{\gamma_e}{\gamma_N} \right)^2 \frac{\hbar}{4\pi k_B} \quad (2.24)$$

c'est-à-dire :

$$T_1 T = \text{cte} \quad (2.25)$$

car le déplacement de Knight est constant pour un métal¹². La déviation à cette loi permettra souvent de conclure à la présence de couplages électron-électron dans le matériau.

2.1.7 Couplage entre spins nucléaires

Jusqu'à présent, nous avons considéré que les spins nucléaires étaient indépendants les uns des autres. Dans la plupart des cas cependant, les spins des noyaux sont couplés dipolairement entre eux. Nous allons décrire dans cette section les modifications à prendre en compte lorsqu'on a affaire à une paire isolée de noyaux couplés de cette façon¹³.

Spectre

Supposons que la fréquence de résonance des noyaux pris isolément soient données par ω_1 et ω_2 . Lorsqu'on rajoute le couplage dipolaire, l'hamiltonien du système devient [66] :

$$\mathcal{H} = -\hbar\omega_1 I_{1z} - \hbar\omega_2 I_{2z} + \hbar J \left(2I_{1z} I_{2z} - \frac{1}{2} (I_1^+ I_2^- + I_1^- I_2^+) \right) \quad (2.26)$$

où J est une constante de couplage donnée par :

¹²En effet, la susceptibilité χ_p est indépendante de T dans la limite des basses températures [70].

¹³Comme nous aurons l'occasion de le voir, les noyaux étudiés dans ce travail peuvent être considérés comme étant approximativement dans ce cas.

$$J = \frac{1}{2}\omega_d(1 - 3 \cos^2 \beta) \quad (2.27)$$

dont l'argument du cosinus, β , représente l'angle entre le champ statique H_0 et le vecteur $\vec{r}$ qui joint les deux noyaux. L'énergie caractéristique du couplage dipolaire $\hbar\omega_d = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{(\hbar)^2 \gamma_1 \gamma_2}{r^3}$ est typiquement un millier de fois moins grand que $\hbar\omega_{1,2}$. C'est donc dire que le couplage dipolaire va apporter une perturbation faible mais notable des niveaux d'énergie. Pour calculer cette modification, on peut utiliser la base des états ($|++\rangle, |+-\rangle, |-+\rangle, |--\rangle$) afin de représenter l'hamiltonien sous forme de matrice :

$$\mathcal{H} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} -\omega_\Sigma + J & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\delta - J & -J & 0 \\ 0 & -J & \delta - J & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \omega_\Sigma + J \end{pmatrix} \quad (2.28)$$

où on a défini les quantités $\omega_\Sigma = \omega_1 + \omega_2$ et $\delta = \omega_2 - \omega_1$. Par diagonalisation, on obtient donc les états et valeurs propres recherchés :

$$\begin{aligned} |++\rangle & & E_{|++\rangle} &= -\frac{\hbar}{2}(\omega_\Sigma - J) \\ |+\rangle &= \cos \alpha |+-\rangle + \sin \alpha |+-\rangle & E_{|+\rangle} &= -\frac{\hbar}{2}(\sqrt{\delta^2 + J^2} + J) \\ |-\rangle &= -\sin \alpha |+-\rangle + \cos \alpha |+-\rangle & E_{|-\rangle} &= \frac{\hbar}{2}(\sqrt{\delta^2 + J^2} - J) \\ |--\rangle & & E_{|--\rangle} &= \frac{\hbar}{2}(\omega_\Sigma + J) \end{aligned} \quad (2.29)$$

avec $\tan 2\alpha = |\frac{J}{\delta}|$. Comme les seules transitions induites et mesurées en RMN sont celles d'énergies $\hbar\omega \sim \hbar\omega_0$, on obtiendra quatre raies correspondant aux transitions¹⁴ :

¹⁴Rappelons en effet que δ et J ont des valeurs beaucoup plus faible que ω_0 .

$$\begin{aligned}
|--\rangle &\xleftrightarrow{a} |+\rangle & \omega_a &= \frac{1}{2}\omega_\Sigma + \frac{1}{2}\sqrt{\delta^2 + J^2} + J \\
|-\rangle &\xleftrightarrow{b} |++\rangle & \omega_b &= \frac{1}{2}\omega_\Sigma + \frac{1}{2}\sqrt{\delta^2 + J^2} - J \\
|--\rangle &\xleftrightarrow{c} |-\rangle & \omega_c &= \frac{1}{2}\omega_\Sigma - \frac{1}{2}\sqrt{\delta^2 + J^2} + J \\
|+\rangle &\xleftrightarrow{d} |++\rangle & \omega_d &= \frac{1}{2}\omega_\Sigma - \frac{1}{2}\sqrt{\delta^2 + J^2} - J
\end{aligned} \tag{2.30}$$

L'intensité relative des raies peut être calculée à partir des éléments de la matrice diagonalisée en évaluant ces-derniers entre états initiaux et finaux $\| \langle f | I_{1+} + I_{2+} | i \rangle \|^2$:

$$I_a = I_d = I_0(1 + \sin 2\alpha) \quad \text{et} \quad I_b = I_c = I_0(1 - \sin 2\alpha) \tag{2.31}$$

Relaxation

Comme on vient de le voir, la présence d'un couplage dipolaire entre noyaux cause une hybridation des niveaux d'énergie des spins nucléaires isolés. Le calcul du taux de relaxation longitudinal fera donc maintenant intervenir l'évolution des populations $\langle \alpha | \mathcal{D}(t) | \alpha \rangle$ de *quatre* niveaux. La relaxation correspondant à chacune des transitions (a, b, c, d) se trouve cependant à être un mélange du taux de relaxation des sites 1 et 2 :

$$({}^a T_1)^{-1} = ({}^b T_1)^{-1} = \sin^2 \alpha ({}^1 T_1)^{-1} + \cos^2 \alpha ({}^2 T_1)^{-1} \tag{2.32}$$

$$({}^c T_1)^{-1} = ({}^d T_1)^{-1} = \cos^2 \alpha ({}^1 T_1)^{-1} + \sin^2 \alpha ({}^2 T_1)^{-1} \tag{2.33}$$

avec, comme on l'a vu, $\tan 2\alpha = |\frac{J}{\delta}|$. Les coefficients de (2.32) et (2.33) vont donc dépendre du champ puisque δ est une différence de déplacements (chimique et Knight) proportionnel à H_0 ¹⁵. La différence de déplacement est aussi susceptible de dépendre de la température et de la pression. Pour se débarrasser de ces dépendances artificielles, on peut moyenner les taux de relaxations :

$$T_1^{-1} = \frac{1}{2} (({}^a T_1)^{-1} + ({}^c T_1)^{-1}) = \frac{1}{2} \left(({}^1 T_1)^{-1} + ({}^2 T_1)^{-1} \right) \tag{2.34}$$

ce qui nous permet d'obtenir, au mieux, un taux de relaxation moyen pour les sites 1 et 2.

¹⁵La constante J , quant à elle, ne dépend que de l'orientation du cristal par rapport au champ (éq. 2.27).

2.1.8 Aspect technique de la RMN

Nous en venons maintenant à décrire la procédure expérimentale. On a vu déjà comment obtenir le spectre. Il suffit pour cela d'amener l'aimantation dans le plan XOY à l'aide d'une perturbation magnétique d'une durée précise (pulse $\pi/2$) puis d'enregistrer le signal de précession libre :

$$X(\pi/2)....acquisition\ de\ M_x\ et\ M_y..... \quad (2.35)$$

Pour la mesure du temps de relaxation spin-réseau, les choses se compliquent puisque le montage ne nous permet pas une mesure directe et continue de $M_z(t)$. On peut cependant connaître son évolution en procédant par étapes successives. La séquence de base¹⁶ consiste à appliquer d'abord un premier pulse $\pi/2$ pour obtenir une aimantation longitudinale nulle ($M_z(t = 0^+) = 0$). Après une attente d'une durée t , on applique un second pulse pour récupérer l'aimantation $M_z(t)$ dans le plan XOY :

$$X(\pi/2)....t.....X(\pi/2)....acquisition\ de\ M_x\ et\ M_y..... \quad (2.36)$$

En répétant la mesure pour différentes valeurs de t , on obtient une série de spectres dont les pics peuvent être intégrés pour obtenir le temps de relaxation qui leur est associé. La plupart du temps cependant, des séquences plus complexes doivent être utilisées, par exemple pour annuler de faibles signaux parasites ou encore corriger les imperfections des pulses. Néanmoins, les séquences reposeront toujours plus ou moins sur l'idée de base évoquée par la séquence 2.36.

Montage RMN

Émission

La figure 2.2 représente schématiquement le spectromètre RMN. Les impulsions $\pi/2$ sont générées en convoluant une sinusoïde de fréquence ω_0 avec un signal carré de durée τ . La durée du pulse est fixée de façon à s'assurer que toutes les transitions seront excitées avec à peu près la même intensité i.e. que l'irradiation en fréquence doit être amplement suffisante pour couvrir

¹⁶Une autre séquence très connue est celle d'inversion ; nous en faisons omission ici parce que nous n'y avons pas eu recours.

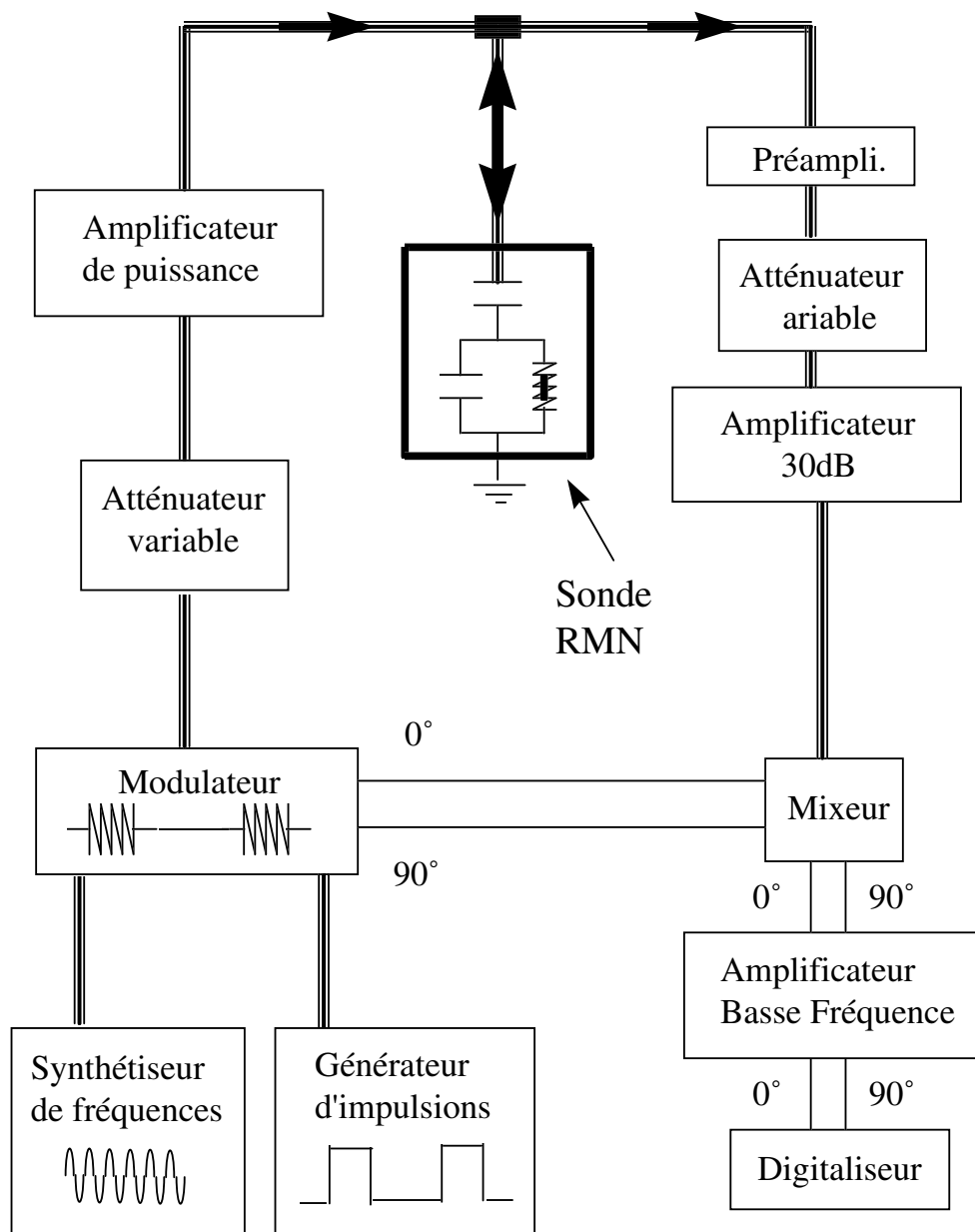


FIG. 2.2 – Montage RMN.

l'ensemble de notre spectre¹⁷. Un atténuateur variable, placé après le modulateur, permettra de régler l'amplitude des pulses de façon à obtenir un champ adéquat à la bobine ($\gamma H_1 \tau = \pi/2$). Après amplification, les impulsions arrivant à la sonde sont typiquement de 50 à 100 V avec une durée d'environ $1\mu s$. Ces tensions relativement élevées posent parfois des problèmes de décharges qu'on peut éviter en choisissant un pulse plus long (lorsque la largeur spectrale le permet) ou en prenant soin d'isoler le plus possible les zones sensibles de la sonde. Celle-ci est constituée, en gros, d'une bobine contenant l'échantillon et de deux capacités¹⁸ servant à accorder le circuit à la fréquence de résonance et à l'adapter à l'impédance 50Ω de la ligne coaxiale.

Réception

Une fois la séquence de pulses terminée, le signal provenant de l'échantillon peut ensuite être enregistré. On doit cependant attendre un certain délai avant de pouvoir effectuer la mesure. Ce délai, appelé "temps mort", est causé par le signal transitoire à la fin du dernier pulse. Ce dernier est beaucoup plus fort que le signal à recueillir et devient extrêmement gênant pour l'acquisition de spectres larges puisqu'une partie importante de leur signal de précession libre se situe dans les premières μs . Dans une telle situation, il faudra faire appel à une technique d'écho de spins (cf. [66, 42]) qui nous permet de retarder le début de la précession libre, moyennant une certaine perte de signal.

Le délai d'attente passé, le faible signal récupéré doit être amplifié puis démodulé par rapport à la référence (mixeur). On obtient alors deux signaux basses fréquences en quadrature qui peuvent ensuite être digitalisés. L'échantillonnage à effectuer dépend de la fenêtre spectrale nécessaire, ce qui impose une certaine limitation pour détailler les pics relativement étroits des spectres larges.

2.2 Susceptibilité AC

La sonde RMN se montre, dans certains cas, assez versatile. En effet, quand on l'adapte de façon à limiter au maximum les dépendances en température de ses composants¹⁹ on peut utiliser son circuit résonant pour effectuer une mesure de susceptibilité AC. Après une brève description du principe, nous montrons plus en détail le circuit mis au point pour effectuer la mesure.

¹⁷Comme la transformée de Fourier de notre pulse donne un sinus cardinal $\frac{\sin(\omega - \omega_0)\tau}{(\omega - \omega_0)\tau}$, on doit faire en sorte que la partie centrale de ce dernier ($\Delta\omega \sim 1/2\tau$), soit suffisamment large par rapport au spectre.

¹⁸Nous avons parfois eu recours à une bobine de 2 ou 3 tours à la place de la capacité d'accord.

¹⁹On vise surtout la dépendance à basse température ($T < 70K$). En choisissant adéquatement des capacités fixes en céramiques et en isolant thermiquement le câble coaxial, on réussit à obtenir une dépendance linéaire en température d'environ 10 ppm/K.

2.2.1 Aspect théorique

Principe de la mesure

Commençons par montrer comment la susceptibilité peut être obtenue de façon générale à partir d'un circuit résonant. On sait que la présence de l'échantillon dans la bobine amène une perturbation du champ magnétique initial $H_i(t) = H_i e^{i\omega t}$. A l'endroit même de l'échantillon, nous aurons un champ complexe de la forme [71, 72] :

$$\begin{aligned}\tilde{H}_f e^{i\omega t} &= H_i e^{i\omega t} + 4\pi\tilde{M} + \tilde{H}_d \\ &= [H_i + (1 - N)4\pi\tilde{\chi}H_i] e^{i\omega t}\end{aligned}\quad (2.37)$$

où nous avons eu recours à l'aimantation complexe de l'échantillon $\tilde{M} = (\chi' - i\chi'')H_i(t)$ et au champ démagnétisant qui en résulte $\tilde{H}_d = -N4\pi\tilde{M}$. Ce dernier dépend de la forme de l'échantillon à travers le facteur de dépolarisation N [73]. Maintenant, si on regarde le flux magnétique moyen à l'intérieur de notre bobine de $n_s \equiv N_s/l_{bob}$ spires par unité de longueur :

$$\langle \tilde{\phi} \rangle = \frac{N_s}{\ell_{bob}} \int_{\ell_{bob}} \tilde{\phi}(\ell) d\ell = \frac{N_s}{\ell_{bob}} \int_{V_{bob}} dr^3 h(r) \quad (2.38)$$

alors on s'aperçoit que la présence de l'échantillon occasionne la variation de voltage induit suivante :

$$\delta\tilde{U}_{emf} = -\frac{1}{c} \frac{d}{dt} \delta \langle \tilde{\phi} \rangle = -\frac{n_s}{c} (1 - N) V_{ech} H_i 4\pi \tilde{\chi} i\omega e^{i\omega t} \quad (2.39)$$

$$\Re[\delta\tilde{U}_{emf}] = -\frac{n_s}{c} (1 - N) V_{ech} \omega H_i 4\pi (-\chi' \sin \omega t + \chi'' \cos \omega t) \quad (2.40)$$

où V_{ech} est le volume occupé par l'échantillon. Grâce à la dernière équation, on peut voir que $\chi'(\omega)$ est relié au signal en phase avec l'excitation ($\Re[U_{emf_i}] = \frac{n_s}{c} V_{bob} \omega H_i \sin \omega t$) alors que la partie hors-phase, elle, donne accès à la partie imaginaire de la susceptibilité. Une détection en quadrature du voltage est donc une méthode très usitée pour mesurer $\tilde{\chi}(\omega)$. Comme les signaux mesurés sont proportionnels à ω (éq. 2.40), la sensibilité de cette méthode augmente avec la fréquence

utilisée pour l'excitation. Ceci explique que la détection de faibles variations de susceptibilité basse fréquence ($< \text{MHz}$) pose parfois problème.

Il existe cependant une autre méthode qui, aliée à un montage adéquatement pensé, permet de mesurer $\tilde{\chi}$ avec davantage de précision²⁰. On peut en effet déterminer la susceptibilité en regardant la réponse en fréquence du circuit résonant. Pour s'en convaincre, il suffit de reprendre l'équation 2.39 et de la comparer à celle donnant le voltage aux bornes de la bobine :

$$\begin{aligned}\delta\tilde{U}_{emf} &= \delta L \frac{dI(t)}{dt} + \delta R I(t) \\ &= i\omega(\delta L - \frac{i}{\omega}\delta R)Ie^{i\omega t}\end{aligned}\quad (2.41)$$

Cela nous permet de remarquer tout de suite que $\delta L \propto \chi'$ et $\delta R \propto \chi''$. Comme l'inductance L est reliée à la fréquence de résonance ($\omega_0^2 = \frac{1}{LC}$) et la résistance R au facteur de qualité ($Q = \frac{\omega_0 L}{R}$), on peut montrer que $\tilde{\chi}$ s'obtient aisément de la courbe de résonance :

$$\frac{\delta\tilde{U}_{emf}}{\tilde{U}_{emf_i}} = (1 - N) \frac{V_{ech}}{V_{bob}} 4\pi\tilde{\chi} = \frac{\delta L}{L} - \frac{i}{\omega} \frac{\delta R}{L} \quad (2.42)$$

$$\boxed{\frac{\delta\omega_0}{\omega_0} + i\delta\left(\frac{1}{2Q}\right) = -\alpha(1 - N)4\pi(\chi' - i\chi'')} \quad (2.43)$$

où on a défini le facteur de remplissage $\alpha \equiv \frac{V_{ech}}{2V_{bob}}$. Il est important de mentionner à ce niveau-ci que les susceptibilités utilisées jusqu'à maintenant sont en fait des susceptibilités *apparentes*. En effet, l'aimantation complexe a toujours été exprimée en fonction du champ appliqué ($\tilde{M} = \tilde{\chi}H_i$). Or, comme l'aimantation a tendance à se réajuster pour tenir compte du champ démagnétisant, il apparaît essentiel d'évaluer l'aimantation par rapport au vrai champ subit par l'échantillon ($\tilde{M} = \tilde{\chi}_{int}H$) :

$$\begin{aligned}H &= H_i - N4\pi M' \\ &= \frac{H_i}{1 + N4\pi\chi'_{int}}\end{aligned}\quad (2.44)$$

²⁰C'est vrai du moins pour χ' .

Le lien entre la susceptibilité apparente et la susceptibilité intrinsèque devient maintenant très simple à obtenir [74, 71, 73] :

$$\tilde{\chi} = \frac{\tilde{\chi}_{int}}{(1 + N)4\pi\chi'_{int}} \quad (2.45)$$

Substitué dans 2.43, on obtient :

$$4\pi\chi'_{int} = -\frac{1}{N} \frac{\frac{\delta\omega_0}{\omega_0}}{\frac{\delta\omega_0}{\omega_0} + \frac{\alpha}{N}(1-N)} \quad 4\pi\chi''_{int} = \delta \left(\frac{1}{2Q} \right) \frac{1-N4\pi\chi'_{int}}{\alpha(1-N)} \quad (2.46)$$

Lien entre χ et la pénétration du champ

Dans la limite où l'échantillon devient très métallique ou même supraconducteur, on peut montrer que la susceptibilité est reliée à la profondeur de pénétration du champ λ_f . Une adaptation du modèle développé par Coffrey et Clem au cas des supraconducteurs lamellaires peut-être faite assez aisément si on laisse de côté la contribution dû aux mouvements des vortex [75, 46]. Dans notre cas, ceci s'avère amplement justifié puisque nous avons utilisé un champ alternatif inférieur à H_{c1} : $H_{AC} = 0.05$ Oe. Dans un tel modèle, l'équation de London devient [76, 46] :

$$\tilde{\chi}_y^2 \frac{\delta^2 B(y, z)}{\delta^2 y} + \tilde{\chi}_z^2 \frac{\delta^2 B(y, z)}{\delta^2 z} - B(y, z) = 0 \quad (2.47)$$

où $B(y, z)$ représente l'intensité du champ magnétique en fonction des profondeurs y et z (fig. 2.3). La présence des longueurs de pénétration complexes $\tilde{\chi}_i^2 = \frac{\lambda_i^2}{1-2i\lambda_i/\delta_{n_i}(f)^2}$ ($i = x, y, z$) signifie que l'on a tenu compte des courants normaux qui s'ajoutent à l'écrantage supraconducteur (modèle 2-fluides) :

$$\delta_{n_i}(f)^2 = \frac{\delta_{n_i}^2}{1-f} \quad (2.48)$$

où l'épaisseur de peau de l'état normal $\delta_{n_i}^2 = \frac{2}{\sigma_{n_i}\mu_0\omega}$ est multiplié par un facteur $1-f$ donnant la proportion de quasi-particules. Aux basses fréquences où on travaille, on peut considérer que la contribution des électrons normaux est "court-circuitée" par la contribution supraconductrice [70]

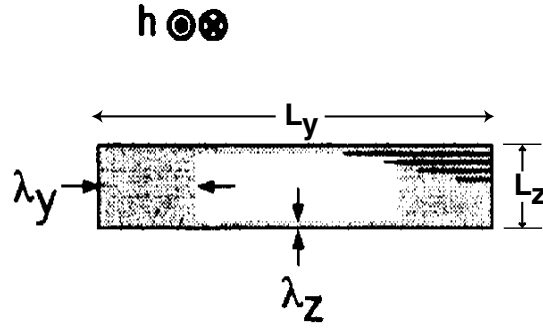


FIG. 2.3 – Pénétration du champ dans l'échantillon. Le champ alternatif H_{ac} est appliqué parallèlement aux plans de BEDT.

et donc $\tilde{\lambda}_i \simeq \lambda_i$. Pour l'état normal métallique, on retrouve une expression reliée à l'épaisseur de peau habituelle : $\tilde{\lambda}_i = (1 + i)\delta_{ni}/2$. Maintenant, la résolution de l'équation 2.47 permettra l'obtention de l'expression suivante pour la susceptibilité [46, 29, 75] :

$$-4\pi\tilde{\chi} = 1 - \frac{2\tilde{\lambda}_z}{L_z} \tanh\left(\frac{L_z}{2\tilde{\lambda}_z}\right) - \frac{16\tilde{\lambda}_y}{\pi^2 L_y} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\tanh(q_n L_y/2)}{(2n+1)^2 (k_n^2 \tilde{\lambda}_z^2 + 1)^{3/2}} \quad (2.49)$$

avec $k_n = (2n+1)\pi/L_z$ et $q_n^2 = (k_n^2 \tilde{\lambda}_z^2 + 1)/\tilde{\lambda}_y^2$. Les longueurs L_y et L_z représentent quant à elles les dimensions de l'échantillon dans les directions transverses au champ (fig. 2.3). L'expression 2.49 a donc le mérite de montrer qu'on peut obtenir le comportement de la longueur de pénétration SC ou de l'épaisseur de peau simplement à partir du comportement de la susceptibilité.

2.2.2 Schéma du montage

Une très bonne précision peut être obtenue pour la mesure de la fréquence de résonance si on utilise la partie dispersive de la réponse en fréquence plutôt que l'absorption. En effet, la moindre variation de la fréquence de résonance engendre un important signal d'erreur SE (insert fig. 2.4). Ce dernier peut être intégré et utilisé pour demander au synthétiseur de fréquence de réajuster rapidement la fréquence d'excitation de telle sorte que le signal d'erreur reste toujours presque nul. Avec un fréquencemètre, on pourra suivre le comportement en température de la fréquence de résonance [77].

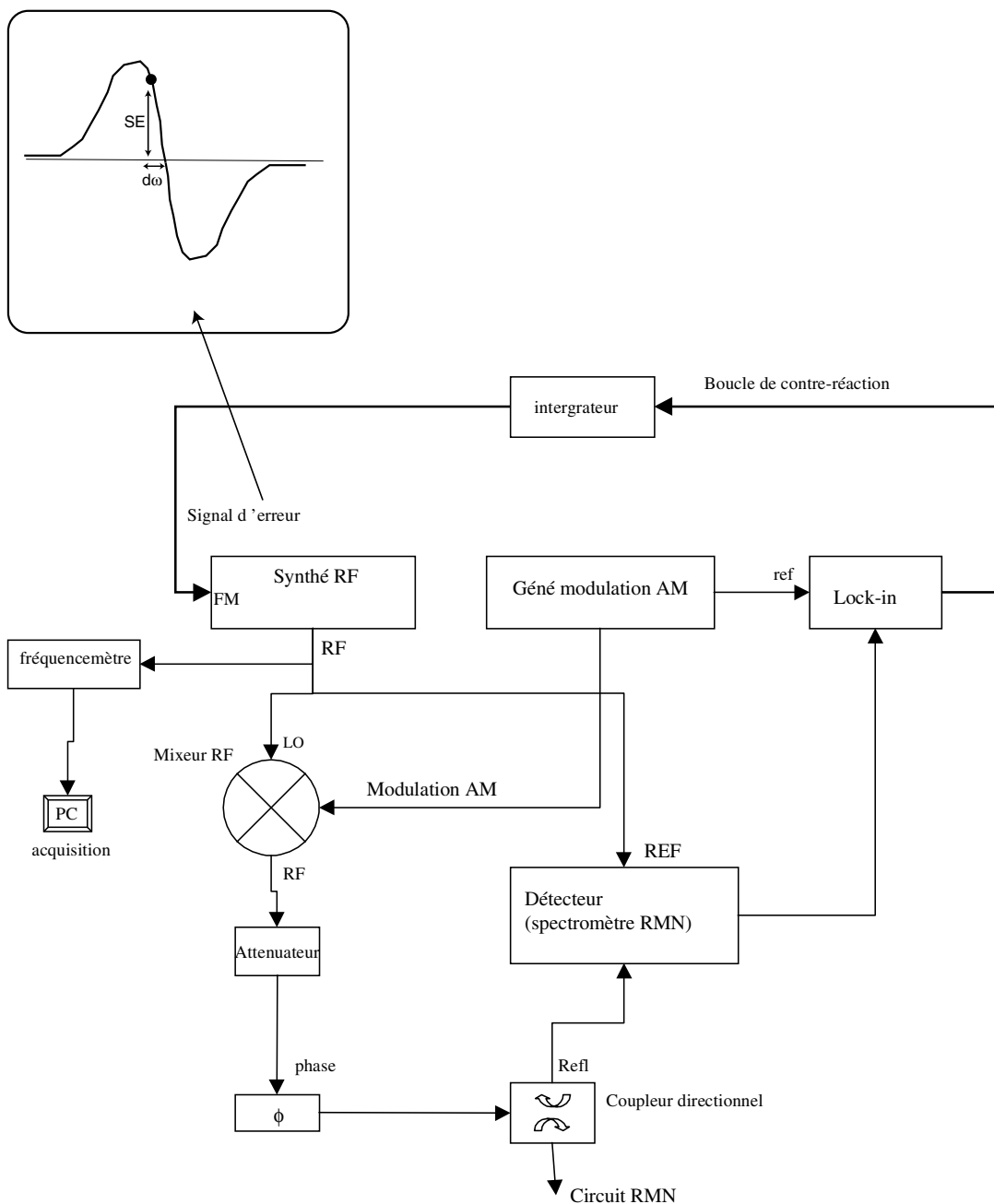


FIG. 2.4 – Circuit de mesure de la susceptibilité AC. Une modulation AM a été ajoutée au signal d'excitation pour éviter les problèmes de bruit basse fréquence.

2.3 Montages et techniques de pression

Nous avons utilisé plusieurs types de montages avec, notamment, des systèmes cryogéniques et magnétiques assez différents. La description complète de chacun d'eux serait inutilement longue ; c'est pourquoi, nous nous contenterons plutôt de justifier et de décrire sommairement les techniques employées. Au besoin, nous préciserons les conditions expérimentales au fur et à mesure de notre analyse.

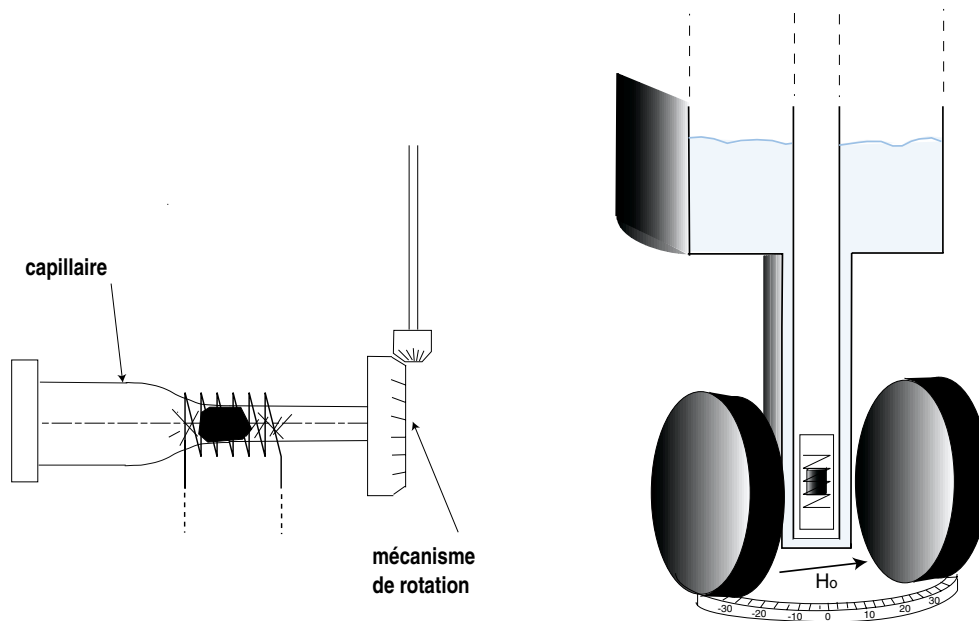


FIG. 2.5 – Montage et rotation de l'échantillon a) à pression ambiante et b) sous pression.

Dans toutes nos expériences, nous avons utilisé des échantillons monocristallins dont la grandeur était en moyenne $0.85 \times 0.75 \times 0.075 \text{ mm}^3$. Chaque échantillon était inséré dans un capillaire de quartz et orienté à l'aide de quelques fibres de laine de verre. Le capillaire est ensuite placé dans la bobine qui est elle-même fixée directement sur la sonde ou sur un obturateur-pression. Dans le premier cas, un dispositif permet de tourner l'échantillon à froid pour l'orienter comme on le désire par rapport au champ (fig. 2.5a). Sous pression par contre, il devient impossible d'orienter l'échantillon et on ne peut modifier la configuration cristal/champ que si l'on dispose d'un champ magnétique rotatif avec entrefers. Ce genre d'aimant, auquel nous avons eu accès à UCLA, nous a donc été indispensable pour mener à bien nos expériences dans l'état lock-in de la phase SC (fig. 2.5b).

Pour les expériences sous pression, nous avons dû faire appel à deux sortes de techniques. L'une d'elle, fréquemment rencontrée dans la communauté scientifique, utilise un liquide pressurisé qui, dans notre cas, était du fluor-inerte²¹ (fig. 2.6). Comme la pression est appliquée à température ambiante, elle subit inévitablement une importante chute lors du refroidissement (2 – 3 kbar), due en grande partie au fluor-inerte qui gèle entre 100 et 200K. Ce phénomène n'est cependant pas trop gênant si on ne s'intéresse qu'aux propriétés basse température ; il suffit d'appliquer au départ le surplus de pression nécessaire à l'obtention de la pression désirée à froid et de refroidir lentement dans la zone de gel pour garder la pression hydrostatique²². Cette technique de pression s'est avérée utile pour nos manip dans l'état lock-in et pour vérifier, à l'occasion, l'absence de réentrance isolante. En effet, la nécessité de travailler à très basse température avec une pression tout-à-fait constante pour ces deux expériences rendaient l'utilisation de la pression-gaz très délicate en raison du gel de l'hélium gazeux (6 K à 300 bar).

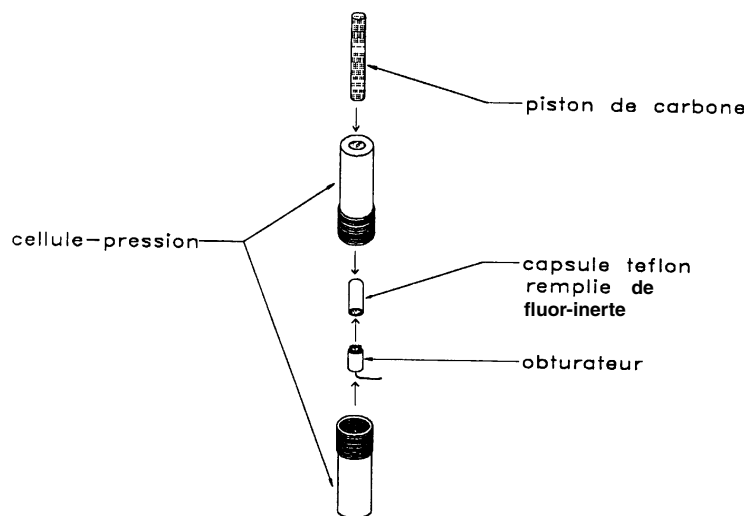


FIG. 2.6 – Cellule pression avec fluor inerte.

²¹Le choix de ce liquide de pressurisation est motivée par le fait que nous devons à tout prix éviter les liquides contenant des protons.

²²Un point déplaisant est sans contexte qu'on ne peut qu'estimer la pression obtenue à froid. La perte de pression dépend en effet du liquide utilisé, de la pression à laquelle on travaille et jusqu'à un certain point, de la cellule elle-même. L'erreur peut facilement atteindre le kbar, à moins que l'on ne dispose d'une pression de référence qui dans notre cas, était la transition AF/SC du κ -Cl.

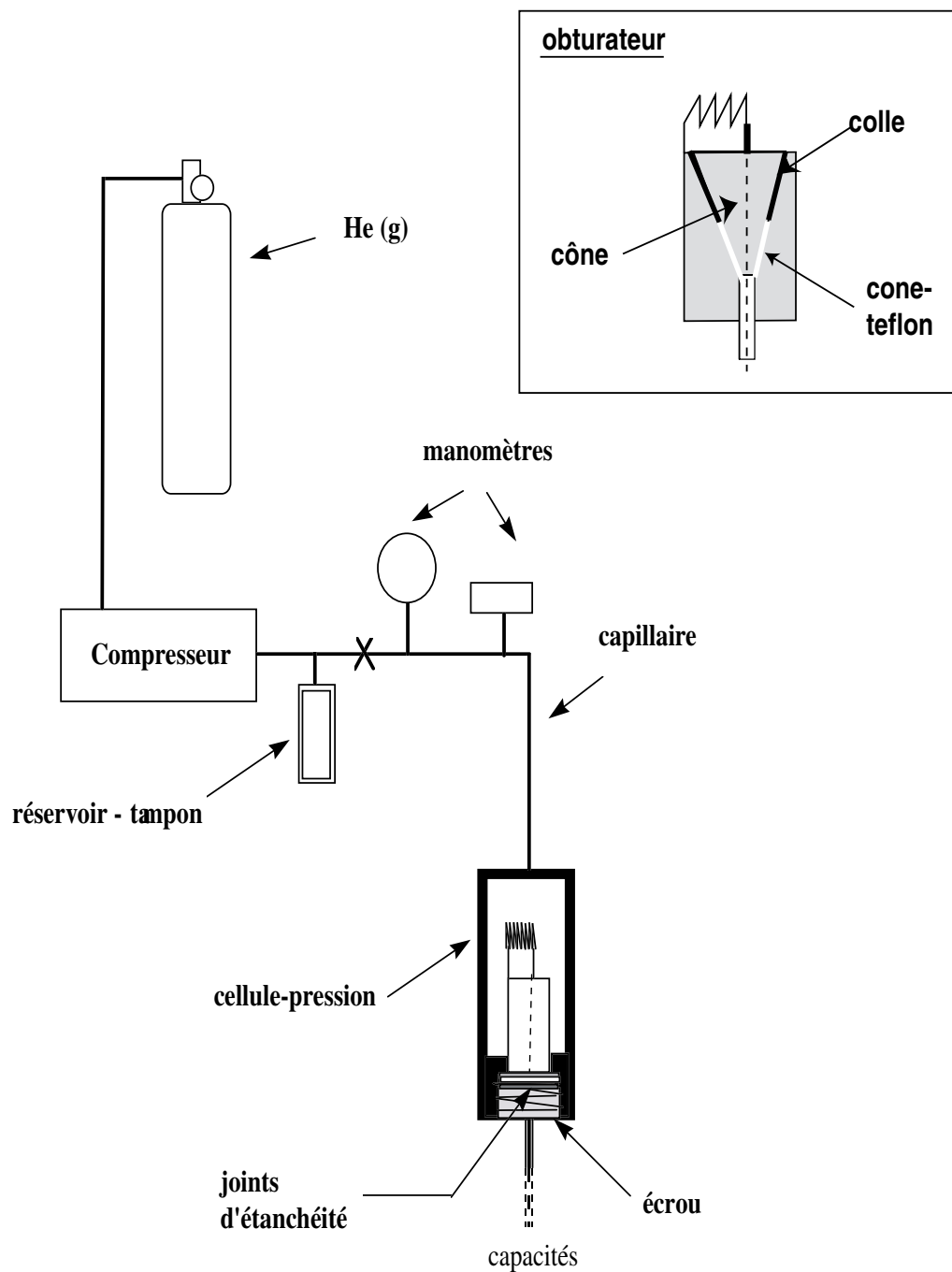


FIG. 2.7 – Dispositif pression-gaz. L'obturateur est détaillé en insert pour montrer la zone sensible d'étanchéité.

Néanmoins, la technique indispensable au type de mesures que nous devons effectuer était sans conteste la pression hélium-gaz (fig. 2.7). Elle offre l'unique avantage de pouvoir ajuster et connaître la pression avec une précision de l'ordre du bar et, surtout, elle permet des balayages de la pression à froid. Elle possède cependant certains "à côtés" qui la rendent parfois un peu plus difficile à utiliser. Notamment, le fait qu'il s'agisse d'un gaz nous oblige à réajuster la pression en fonction de la température où l'on se trouve. Pour les mesures à effectuer en balayage continu de température, il faut se restreindre à de petite gamme de température et atténuer les variations de pression à l'aide d'un réservoir-tampon placé à température ambiante (fig. 2.7). Un autre problème fréquemment rencontré concerne l'étanchéité qui doit être parfaite²³ et qui est passablement difficile à obtenir avec l'hélium gazeux sous pression. Le problème se posait surtout pour nos expériences RMN ^1H où l'étanchéité de l'obturateur devait être assurée sans amener pour autant un signal proton parasite. Nos échecs avec le cône de pyrophilite et de kalef nous ont forcés à nous tourner vers un obturateur collé à la colle Stycast. Contrairement aux deux premiers matériaux, la colle contient passablement de protons mais une couche très mince appliquée uniquement dans le haut du cône permet d'éviter les signaux parasites²⁴.

Enfin, pour terminer cette section, mentionnons que la mise au point d'un nouvel ensemble sonde-cryostat a été primordial pour obtenir un minimum de stabilité à toute température (fig. 2.8). Entre autres, il nous a permis de satisfaire l'exigent critère de stabilité requis pour mesurer les faibles signaux AC obtenus lors de balayages en pression dans la phase normale ($\langle(\Delta T)^2\rangle^{1/2} \simeq 0.002 \text{ K}$).

²³Il s'est avéré tout-à-fait insuffisant de maintenir la pression constante à l'aide d'une correction automatique de pression.

²⁴Il faut en effet chercher à éviter de mettre des protons dans la région pointue du cône où la densité de courant électrique est semblable à celle circulant dans le coax et la bobine. Le champ magnétique d'excitation crée par la faible densité de courant du haut du cône n'amène qu'un faible signal proton-parasite qui peut être annihilé par une séquence de pulses appropriée.

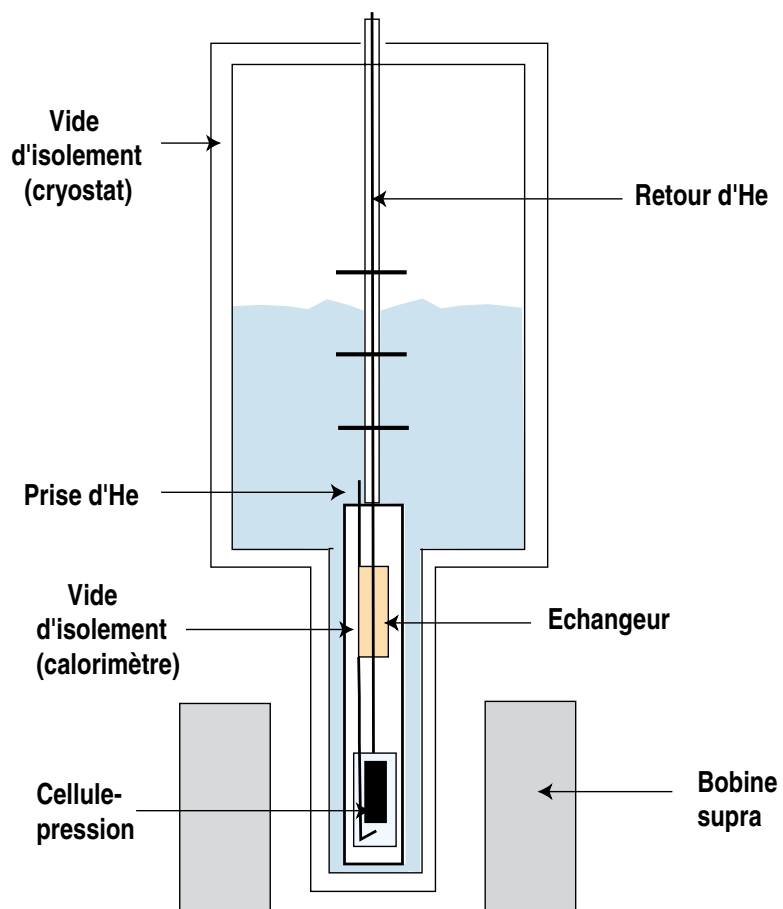


FIG. 2.8 – Cryostat à circulation d'Hélium.

Chapitre 3

Le κ -Cl à pression ambiante

Avant d'attaquer l'étude sous pression, il vaut d'abord la peine d'examiner le κ -Cl plus en détail. Nous consacrerons donc ce chapitre à l'analyse de nos résultats à pression ambiante. Dans un premier temps, nous allons comparer le sel chloré à son homologue supraconducteur, le κ -Br, puis nous analyserons le comportement critique de sa transition magnétique. Comme le comportement en champ de cette transition est plutôt inhabituel, nous allons aussi nous attarder un moment à en faire la description et à tenter d'en comprendre la cause. Finalement, puisque toute étude à pression ambiante ne saurait être complète sans un examen du déplacement de Knight, nous présenterons quelques résultats tirés de nos spectres obtenus sur le ^{13}C .

3.1 RMN de l'Hydrogène - *Les fluctuations de spins*

3.1.1 Comparaison entre κ -Cl et κ -Br

Nous savons que le κ -Br devient supraconducteur à basse température alors que le composé chloré, lui, présente une phase isolante. Une telle différence d'états fondamentaux doit forcément transparaître dans les effets précurseurs à plus haute température. Il serait donc utile de comparer la relaxation des spins nucléaires des deux composés sur toute la gamme de température pour voir à quel moment leurs comportements se distinguent.

A la figure 3.1, nous avons reporté la relaxation des noyaux d'hydrogène des molécules de BEDT-TTF de nos deux composés isostructuraux. En abaissant la température à partir de

300K, on rencontre tout d'abord une chute de $(T_1 T)^{-1}$. Celle-ci correspond en fait à la partie basse température d'un pic causé par le mouvement des groupements éthylènes de l'extrémité de la molécule [42]. En effet, comme la molécule de BEDT-TTF n'est pas plane, elle oscille lentement entre deux conformations équivalentes, faisant ainsi subir aux protons des fluctuations de champ dipolaire. Cette vibration est donc quelque peu gênante pour étudier la relaxation d'origine électronique. Néanmoins, si l'on en croit les analyses RMN de Mayaffre [25], Deluzet [78] et les mesures rayons X de Wang [6], ce mouvement finit par cesser vers 183K et toutes les molécules adoptent une conformation éclipsee. Ce gel à relativement haute température nous est donc utile pour étudier le comportement des propriétés électroniques à basse température.

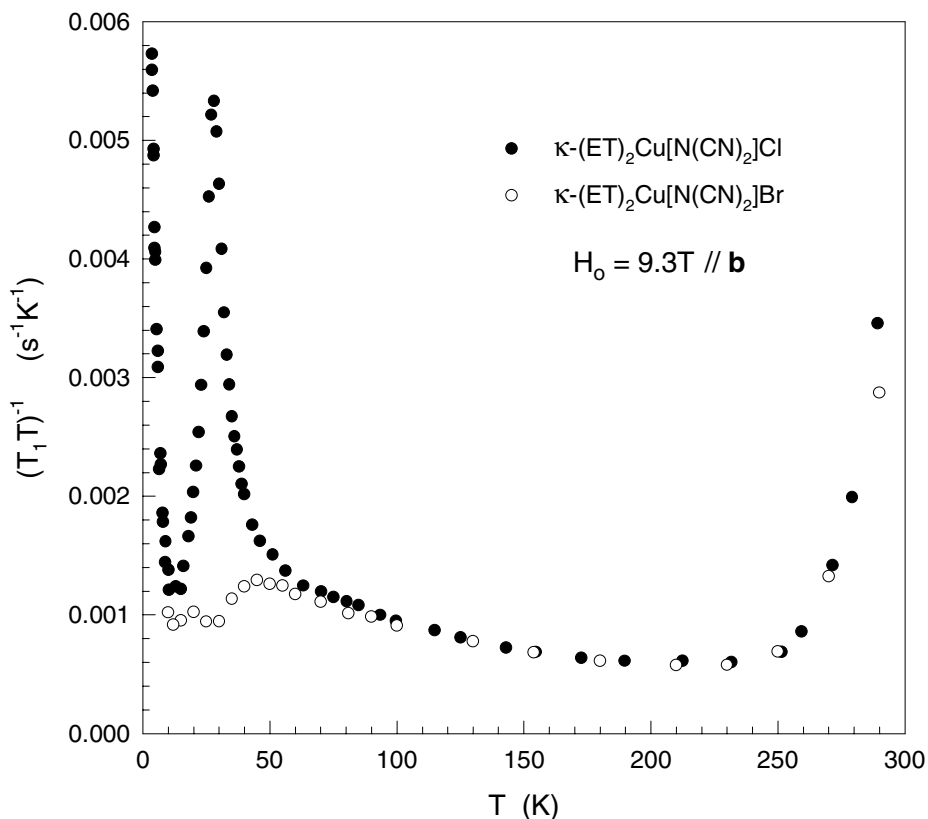


FIG. 3.1 – Relaxation des protons dans les composés de $\kappa-(\text{ET})_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Cl}$ et $\kappa-(\text{ET})_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$ à pression ambiante. Le champ de 9.3T est appliqué perpendiculairement aux plans. (Les mesures effectuées sur le Brome ont été obtenues par H. Mayaffre [42].)

Une fois sous la température de gel, on constate une augmentation progressive de $(T_1 T)^{-1}$ en abaissant la température, signe que des corrélations électroniques existent dès 200K dans ces matériaux. En effet, comme on l'a vu au chapitre 2, la relaxation de source électronique est donnée par l'expression 3.2. Or, à haute température, la contribution dominante à cette expression provient normalement de la susceptibilité statique et uniforme ; susceptibilité qui, selon la figure (fig. 1.7b), aurait plutôt tendance à diminuer pour le κ -Cl. Pour expliquer la montée de $(T_1 T)^{-1}$, on est donc forcé d'admettre qu'il existe également une contribution importante à la relaxation provenant de corrélations de vecteur d'onde non-nul $\vec{Q}_0$:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\gamma_N^2}{\hbar^2 \gamma_e^2} k_B T \sum_{\vec{q} \sim 0, \vec{Q}_0} |A(\vec{q})|^2 \frac{\chi''_{+-}(\vec{q}, \omega_0)}{\omega_0} \quad (3.1)$$

$$\simeq \left(\frac{1}{T_1} \right)_{\vec{q} \sim 0} + \left(\frac{1}{T_1} \right)_{\vec{q} \sim \vec{Q}_0} \quad (3.2)$$

Sachant cela, il devient fort intéressant de remarquer qu'à haute température, les corrélations électroniques du composé supraconducteur sont de même intensité que celles du composé antiferromagnétique. Un léger écart commence enfin à apparaître à 90K puis, sous 50K, la contribution à $\vec{Q} = \vec{Q}_0$ domine totalement le comportement du κ -Cl alors qu'elle semble en bonne partie supprimée pour le κ -Br puisque l'on retrouve un comportement rappelant celui de la susceptibilité statique. La présence d'un pic à 28K dans le κ -Cl est le résultat de la divergence de $\chi(\vec{Q}_0, 0)$ aux alentours de cette température et signale l'établissement d'une transition magnétique. La nature de l'ordre magnétique est commensurable comme on peut en juger par le spectre RMN (fig. 3.2). En effet, de tels pics étroits ne peuvent être obtenus dans le cas d'un ordre magnétique incommensurable puisque les différentes positions de la densité de spin par rapport aux protons (i.e. celle du réseau) occasionneraient une distribution de champ local assez large. L'hypothèse voulant que la transition magnétique soit possiblement causée par le nesting doit donc être écartée au profit d'une phase antiferromagnétique de type Mott-Hubbard. (Il faut se rappeler en effet que le vecteur de nesting est incommensurable avec le réseau si l'on en croit la structure de bande (sec. 1.3)).

3.1.2 Exposants critiques

Après une description qualitative de la transition magnétique, il est intéressant d'effectuer une analyse des exposants critiques du κ -Cl. En effet, il est bien connu que ces exposants apportent

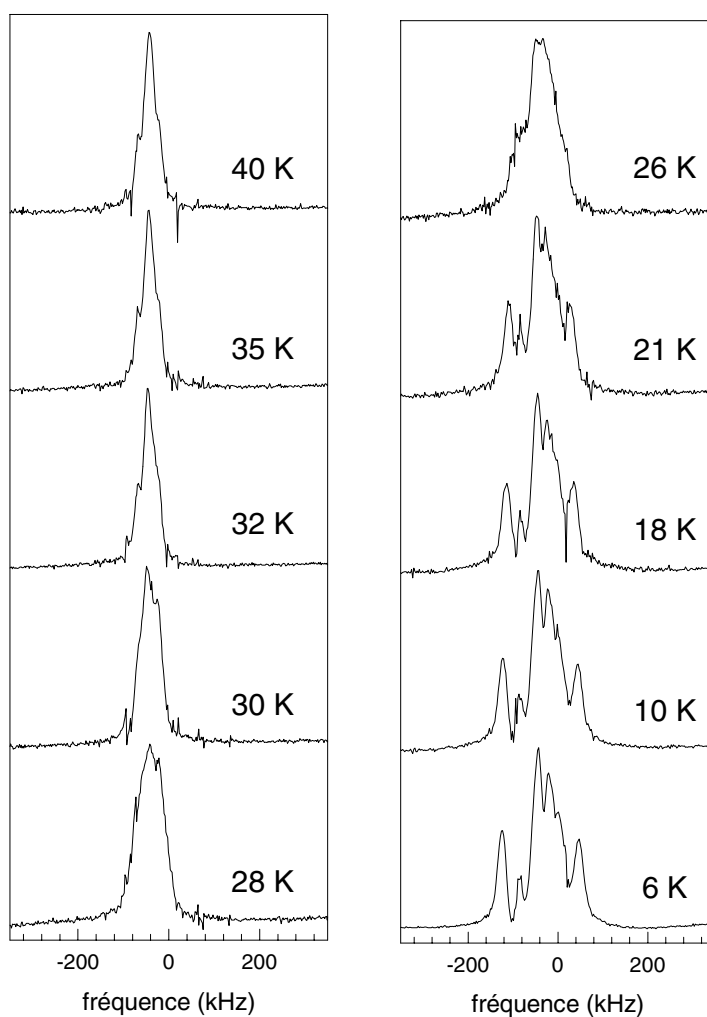


FIG. 3.2 – Spectres RMN ^1H obtenus en fonction de la température pour un champ magnétique de 9.3T appliqué perpendiculairement aux plans. On y constate clairement le développement de la phase antiferromagnétique en-dessous de 28K.

des renseignements substantiels sur la nature des fluctuations critiques. Comme nous allons le voir, la RMN donne accès à deux types d'exposants critiques : celui du temps de relaxation et celui du paramètre d'ordre AF. Considérons d'abord l'exposant du temps de relaxation. Celui-ci est relié aux exposants critiques standards de la façon suivante :

$$\frac{1}{T_1} \propto (T - T_N)^{-x} \quad \text{avec} \quad x = \gamma + z\nu - \nu D \quad (3.3)$$

Cette relation peut être obtenue de l'équation 3.2 en remplaçant la somme sur $\vec{q}$ par une intégrale et en appliquant l'hypothèse d'échelle pour les diverses quantités en jeu :

- l'exposant critique statique γ de la susceptibilité : $\chi''(\omega, \vec{Q}_0) \propto (T - T_N)^{-\gamma}$
- l'exposant critique dynamique z pour la fréquence des fluctuations : $\omega \propto (T - T_N)^{z\nu}$
- et enfin, l'exposant νD qui provient de l'élément d'intégration $d^D q$ dont les unités correspondent à l'inverse de la longueur de corrélation : $\xi \propto (T - T_N)^{-\nu}$.

Chacun de ces exposants dépend passablement du modèle utilisé [79, 80]. Dans notre cas, on sait que tout près de la transition, la dimension D doit être considérée comme étant égale à 3 puisqu'aucune transition à température finie n'est possible pour les systèmes purement uni- et bi-dimensionnel qui ont plus d'une composante pour leur paramètre d'ordre. De plus, étant donné que notre échantillon présente un canting et une phase spin-flop à relativement bas champ, on peut s'aventurer à dire qu'un modèle d'Heisenberg est plus approprié qu'un modèle d'Ising ou XY. En effet, nos spins électroniques ne semblent pas contraints à s'orienter dans une direction précise ou un plan précis, ce qui revient à dire que l'anisotropie magnétique du κ -Cl n'est peut-être pas aussi forte qu'on aurait pu le penser à prime abord. Ainsi, on peut tenter d'utiliser les exposants critiques obtenus pour ce modèle à l'ordre 3 en ϵ : $\gamma \simeq 1.39$, $\nu \simeq 0.70$, $z = D/2$ [81, 80]. On obtient alors un exposant $x \simeq 0.33$ qui s'accorde surprenamment bien avec celui que nous avons obtenu par fit. A la figure 3.3, on peut voir qu'un exposant critique $x = 0.33 \pm 0.02$ a pu être obtenu sur une décade. La précision obtenue dans la détermination expérimentale de l'exposant nous permet d'écarter le modèle champ moyen qui donne un exposant $x = 0.5$ et nous indique donc que les fluctuations de spins s'éloignent passablement de la description d'un tel modèle¹.

Malheureusement, le modèle d'Heisenberg nous donne un bien piètre accord pour l'exposant critique β de l'aimantation du sous-réseau. En effet, on peut voir à la figure 3.4 que

¹Dans le cas champ moyen, nous avons $\gamma = 1$, $\nu = 1/2$, et $z = 2$. (L'utilisation de l'exposant dynamique du modèle gaussien $z = D/2$ permettrait cependant de nous rapprocher un peu plus de l'exposant expérimental ($x_{\text{gaus}} = 0.25$) [80].

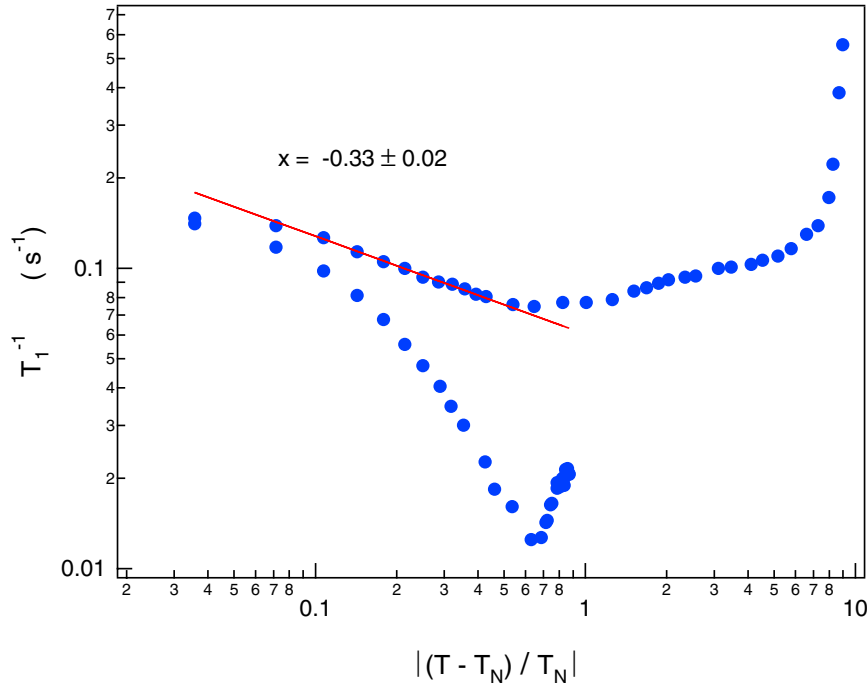


FIG. 3.3 – Détermination de l’exposant critique du temps de relaxation dans la région $T \gtrsim T_N$.

le comportement en température de m_{AF} (obtenu par simulation des spectres de la figure 3.2, cf. Annexe C), nous donne $\beta = 0.26 \pm 0.02$ alors que la valeur théorique est de 0.36 [74, 82]. Pour obtenir la valeur de l’exposant critique avec davantage de précision, il nous aurait été utile d’avoir des barres d’erreurs un peu moins grandes et, aussi, davantage de points juste en dessous de T_N ². En dépit de ce manque, il semble quand même difficile d’expliquer l’écart entre les deux exposants si on en juge par la courbe “théorique” de la figure 3.4. Pour s’assurer de la véracité de cette différence, nous avons pris soin de vérifier que notre loi n’était pas excessivement sensible au choix des paramètres de fit pour les spectres. Nous avons également tenté de regarder simplement l’évolution de la largeur du spectre : la même loi à la 1/4 est apparue. Notre transition semble donc être un peu plus complexe que ne le prévoit le modèle de Heisenberg : même si la relaxation est sans conteste en faveur de ce modèle, l’aimantation donne pour sa part un exposant critique β beaucoup plus proche du modèle gaussien ($\beta = 0.25$) [79].

²La détermination de la température de Néel comme telle à l’aide de l’aimantation est également difficile à fort champ à cause de l’aimantation non-nulle pour $T \gtrsim T_N$ mais nous avons pallier à cette difficulté en utilisant la valeur relativement précise du pic de relaxation nucléaire.

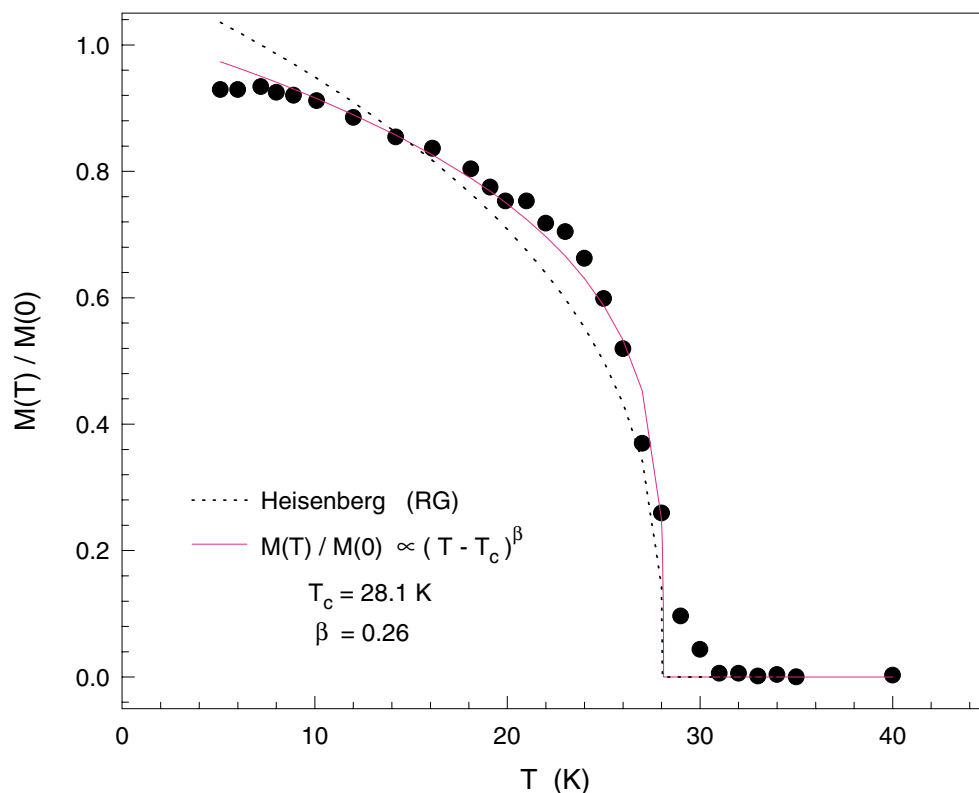


FIG. 3.4 – Comportement du paramètre d'ordre antiferromagnétique en fonction de la température. L'aimantation du sous-réseau $m(T)$ est normalisée par rapport à sa valeur à température nulle.

3.1.3 Influence du champ magnétique

La phase magnétique du κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Cl présente également un autre comportement peu commun. En effet, l'aimantation alternée et la relaxation nous montrent que la température de Néel commence à augmenter de façon importante au-delà d'un champ d'environ 1.5T (fig. 3.5). Or, pour la majorité des composés qui présentent une phase antiferromagnétique ou une onde de densité de spin (SDW), la température de transition est plutôt stable dans cette gamme de champ et la tendance est plutôt à la diminution en champ plus élevé. Cette évolution "classique" de T_N se comprend assez aisément puisque à fort champ, les spins ont tendance à favoriser de plus en plus la phase paramagnétique. Par fort champ, on entend ici que le champ doit être suffisamment élevé pour au moins vaincre l'anisotropie magnétique du matériau.

Dans notre cas, au contraire, non seulement avons-nous une augmentation inhabituelle de T_N mais nous avons en plus une aimantation AF à température nulle plutôt insensible au champ. Il

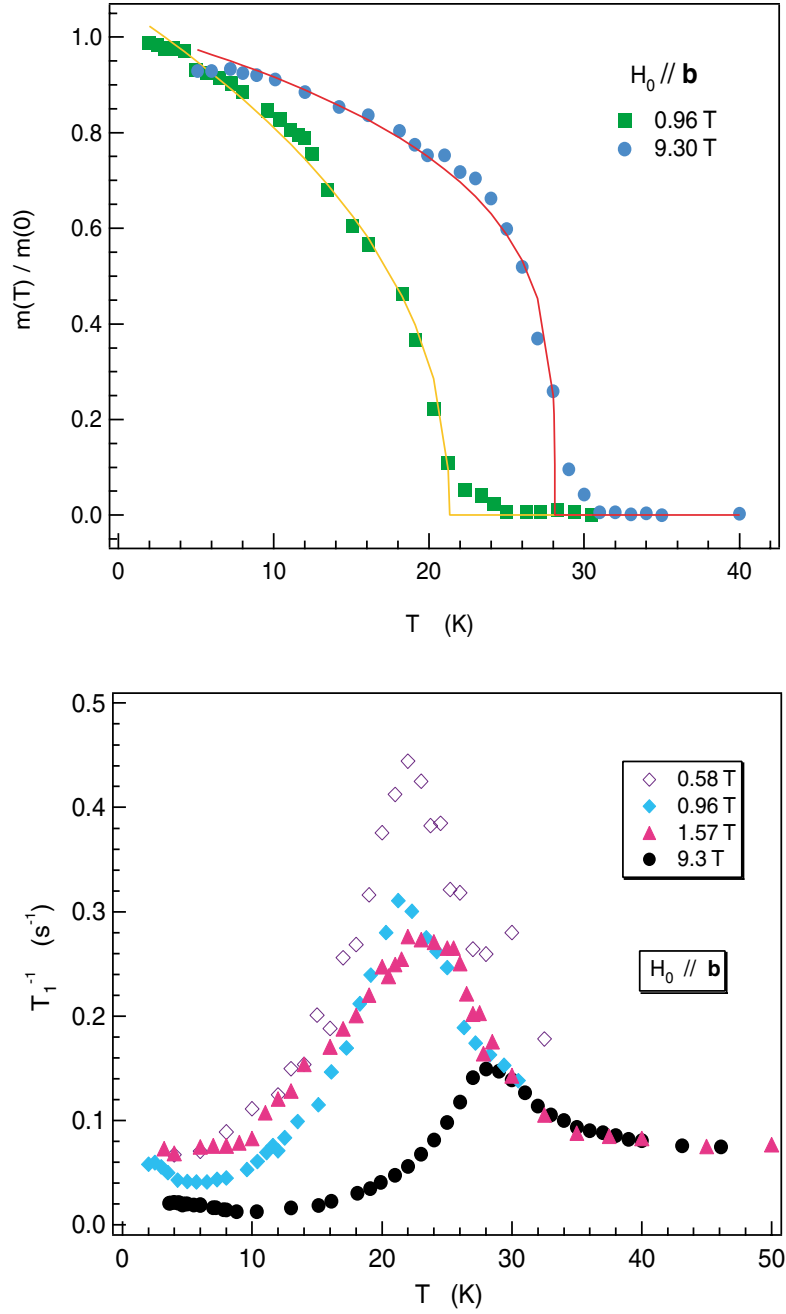


FIG. 3.5 – Influence du champ magnétique sur (a) le comportement en température du paramètre d'ordre AF et (b) le temps de relaxation des protons. L'aimantation AF à température nulle $m(0)$ possède la même valeur pour les deux champs magnétique mesurés.

suffit de regarder les spectres de la figure 3.6 pour se rendre compte que la largeur et la position des pics restent inchangées. Le canting semble lui aussi demeurer le même puisque le spectre conserve visiblement la même asymétrie.

Toutes ces constatations nous révèlent donc la nature plutôt curieuse de la transition. Dans les sections qui suivent, nous allons analyser un peu plus la dépendance en champ en proposant quelques explications possibles.

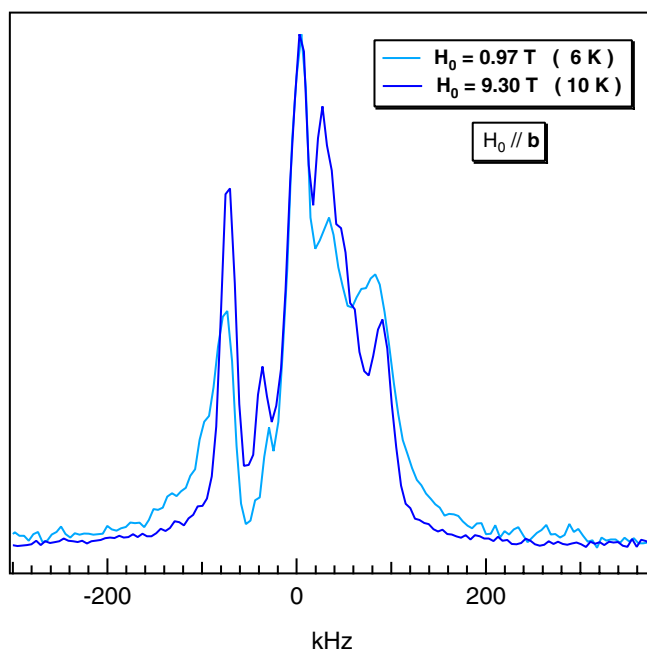


FIG. 3.6 – Comparaison des spectres basses températures pour un champ de 0.97T et de 9.3T. Un écart de 2° par rapport à l'orientation parfaitement perpendiculaire occasionne une légère différence de forme pour le spectre à 0.97T.

Les diverses explications connues

Phase induite sous champ

La première idée qui vient à l'esprit est qu'il puisse s'agir d'une augmentation de T_N causée par un mécanisme similaire à celui proposé pour les phases induites sous champ des composés de TMTTF et de TMTSF [83]. Cependant, ce phénomène repose sur une amélioration

du nesting suite au confinement magnétique de l'orbite électronique à la surface de Fermi³; on s'attend donc à ce que la température de transition soit très dépendante de l'orientation du champ par rapport à cette surface. Or, dans le κ -Cl, la température de transition se trouve très peu affectée par l'orientation du cristal dans le champ (fig. 3.7). En effet, que ce soit à 1 ou 9 Teslas, nous n'avons constaté qu'une différence d'environ 0.5K entre les orientations parallèle et perpendiculaire aux plans. L'effet de confinement orbital à la surface de Fermi ne peut donc être tenu responsable de l'augmentation considérable de T_N en champ, comme on pouvait d'ailleurs s'y attendre puisque le nesting ne semble pas à l'origine de la transition magnétique.

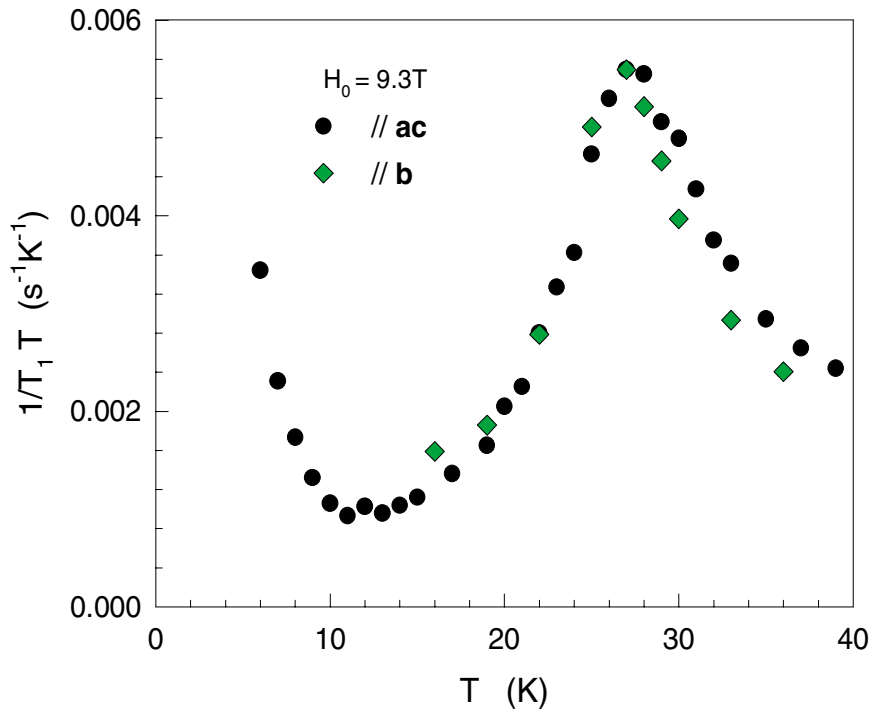


FIG. 3.7 – Vérification des effets de confinement magnétique. La dépendance en température du pic de relaxation nucléaire est examinée ici pour les orientations parallèle et perpendiculaire au champ ($H_0 = 9.3T$).

³Dans les 1D, un champ magnétique perpendiculaire aux chaînes unidimensionalise davantage les propriétés électroniques et améliore le nesting.

La frustration

Il semble donc nécessaire (et aussi plus naturel⁴) de chercher un mécanisme qui affecterait les spins électroniques eux-mêmes. Une piste sérieuse pourrait provenir du rôle que peut potentiellement jouer la frustration partielle dans notre composé. En effet, il existe dans la littérature quelques composés qui présentent une augmentation de T_N (CsCuCl₃, CsNiCl₃, CsMnBr₃) ou une stabilisation de la phase AF sous champ (Gd₃Ga₅O₁₂) et qui ont en commun une frustration de leur réseau magnétique [84, 85]. On trouve également quelques résultats Monte-Carlo sur réseaux frustrés qui montrent une hausse de T_N dans une certaine région du diagramme de phase $H - T$ [86, 87]. Plus récemment, une étude champ moyen accompagnée de simulations Monte-Carlo semble avoir permis une certaine compréhension phénoménologique de la croissance de la température de transition [84]. En effet, Plumer *et al.* montrent que le développement de l'énergie libre en fonction de la densité de spin jusqu'à l'ordre 4 peut prendre l'allure suivante :

$$F = A_Q S^2 + \frac{1}{2} A'_0 m^2 + A_z |S_z|^2 + \frac{1}{2} A_{z0} m_z^2 + B_1 S^4 + \frac{1}{2} B_2 |\vec{S} \cdot \vec{S}|^2 + \frac{1}{4} B_3 m^4 + 2B_4 |\vec{m} \cdot \vec{S}|^2 + B_5 m^2 S^2 - \vec{m} \cdot \vec{H} \quad (3.4)$$

où $\vec{m}$ est l'aimantation uniforme provenant du canting⁵ et $\vec{S}$ est le vecteur qui décrit l'orientation de l'aimantation alternée. Les composantes de ce dernier prennent une valeur réelle lorsqu'un arrangement colinéaire des spins est favorisé mais possèdent une valeur complexe lorsqu'au contraire un désalignement des spins minimise l'énergie libre [84]. Les coefficients de l'équation 3.4 sont pour leur part en partie obtenus en tenant compte de la symétrie cristalline [84]. Ainsi, les deux premiers termes, dépendent de l'échange J tandis que les deux termes suivants servent à inclure une faible anisotropie magnétique (dirigée selon $\vec{z}$). La frustration apparaît ensuite sous la forme $|\vec{S} \cdot \vec{S}|^2$ car on peut voir qu'un arrangement désaligné – tel que la structure 120° avec $\vec{S} = S(\hat{x} + i\hat{y})/\sqrt{2}$ (fig. 3.9) – tend à minimiser l'énergie libre ($B_2 > 0$). Lorsque le réseau magnétique est non-frustré, le coefficient B_2 s'avère être tout simplement nul. Enfin, le coefficient $B_4 > 0$ assure l'obtention d'une phase spin-flop.

En l'absence de frustration magnétique, l'équation 3.4 permet d'obtenir sans difficulté le comportement bicritique causé par la transition de spin-flop (fig. 3.8). Or, la légère augmentation

⁴En effet, comme nous l'avons mentionné à maintes reprises, le mécanisme à l'origine de la transition semble provenir d'une localisation de type Mott-Hubbard des spins électroniques.

⁵En plus du canting Zeeman, l'aimantation uniforme peut provenir d'un canting de type Dzyaloshinsky-Moriya.

de T_N qui pourrait être reproduite de cette façon ne semble pas s'accorder à première vue avec nos observations. D'abord, l'augmentation de la température de transition du κ -Cl s'étale sur une gamme de température et de champ beaucoup trop grande. Ensuite, T_N augmente surtout lorsque le champ est supérieur à 1.5T, c'est-à-dire pour un champ considérablement plus haut que le champ de spin-flop ($H_{SF} = 0.3T$). Comme nous allons le voir, ces comportements pourraient s'expliquer beaucoup plus aisément si on entrait en ligne de compte la présence d'une certaine frustration magnétique dans le κ -Cl. En effet, l'intégrale de transfert en direction de l'axe $\vec{c}$ est à peine deux fois plus faible que le long de la diagonale (fig. 1.2). Cela signifie que le réseau magnétique de notre composé n'est pas carré mais plutôt triangulaire avec une frustration magnétique partielle ($J_1/J_2 \sim 0.36$)⁶.

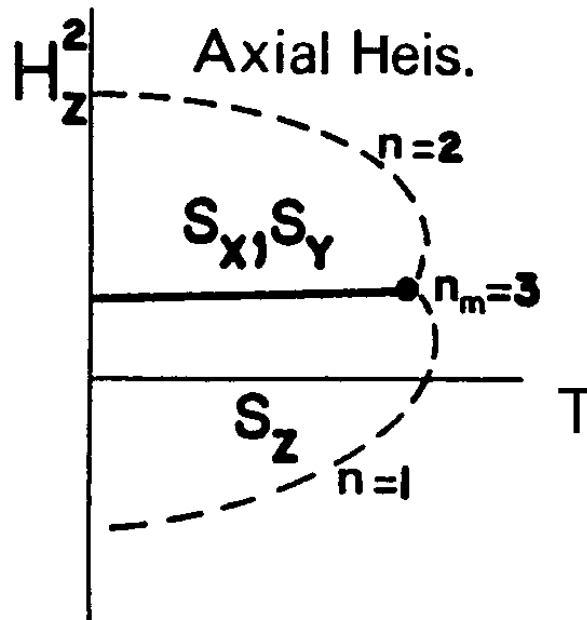


FIG. 3.8 – Diagramme $H - T$ avec transition spin-flop de nature premier ordre (ligne pleine) se terminant sur un point bicritique [84]. L'augmentation du champ magnétique au-delà de cette transition va forcer l'aimantation AF à basculer de l'axe z vers le plan xy . Les lignes pointillées dénotent des transitions second ordre entre la phase AF et la phase paramagnétique.

Une telle prise en compte pourrait avoir des conséquences considérables. En effet, une plus grande variété de diagrammes H vs T peut être obtenue lorsque l'équation 3.4 est analysée

⁶Rappelons que le couplage d'échange antiferromagnétique est relié à l'intégrale de transfert par la relation $J = t^2/U$.

dans une situation de frustration complète. Notamment, Plumer *et al.* réussissent à reproduire l'augmentation de la température de Néel dans le CsNiCl_3 et le CsMnBr_3 (~ 0.35 K/T). Sans tenter d'en expliquer les raisons, les mêmes auteurs affirment qu'un terme $B_5 m^2 S^2$ plus petit que zéro a cependant été indispensable pour y arriver, ce qui porte à croire que le canting a tendance à aider la stabilisation de la phase AF dans les systèmes de spins frustrés. Une trop forte anisotropie magnétique peut néanmoins renverser complètement la tendance ; les simulations ont en effet démontré que la température de Néel a alors plutôt tendance à diminuer [84].

En ce qui concerne le $\kappa\text{-Cl}$, les choses sont sûrement un peu plus complexes que ne le laisse entrevoir l'équation 3.4. En effet, bien que le $\kappa\text{-Cl}$ ait la possibilité de subir une certaine frustration, son diagramme $T - H$ ne semble pas donner signe pour l'instant de transition vers un ordre AF non-colinéaire comme c'est le cas pour les composés possédant une frustration complète. Un ordre chiral ou une phase verre de spin sont en effet souvent présents dans le diagramme de phase de ce genre de composé. Cependant, il pourrait être envisageable que la frustration partielle du $\kappa\text{-Cl}$ n'engendre que des fluctuations de type RVB (Resonant Valence Bond) entre les deux configurations stables minimisant la frustration⁷ (fig. 3.9) [89, 90, 91]. Le modèle RVB comme tel ne prévoit pas d'ordre à longue portée (pour le cas complètement frustré du moins)⁸ mais il existe de récents travaux numériques qui tendent à prouver le contraire : même si les fluctuations restent considérables, elles ne feraient que réduire la valeur du moment magnétique d'un ordre de grandeur par rapport à la valeur classique [9, 92, 93]. Comme nous le verrons plus en détail au chapitre 4, la valeur que nous avons estimée pour l'aimantation alternée de notre composé se situe aux alentours de $0.25\mu_B$, soit deux fois moindre que celle prévue pour le modèle d'Heisenberg sur réseau carré ($m = 0.6\mu_B$). Cette réduction porte à penser que la frustration partielle du $\kappa\text{-Cl}$ engendre peut-être effectivement des fluctuations de type RVB.

Du point de vue du spectre RMN, ces fluctuations autour de la position ordonnée auraient comme conséquence d'affiner les raies ("motional narrowing" [66]), rendant très difficile la distinction entre un ordre colinéaire "statique" et un ordre colinéaire "dynamique" causé par la frustration partielle. Un élargissement soudain des raies pourrait cependant être décelé dans l'éventualité où un gel des fluctuations serait possible à beaucoup plus basse température. La présence de ce type de fluctuations de spins pourrait de plus peut-être fournir une certaine explication pour le comportement pour le moins inhabituel de T_1^{-1} en champ (fig. 3.5b). En effet, on peut constater trois caractéristiques marquantes : affaïssement du pic avec le champ, présence d'une courbe universelle au-dessus de T_N et enfin, relaxation d'autant plus rapide sous T_N que H_0

⁷Citons notamment le cas du composé bi-dimensionnel $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{C}_m\text{H}_{2m+1}\text{COO})$ dont le réseau triangulaire est partiellement frustré. Ce dernier montre quelques signes typiques aux verres de spins même si une authentique transition antiferromagnétique avec canting est présente [88].

⁸Seul un liquide de spin serait présent à température nulle.

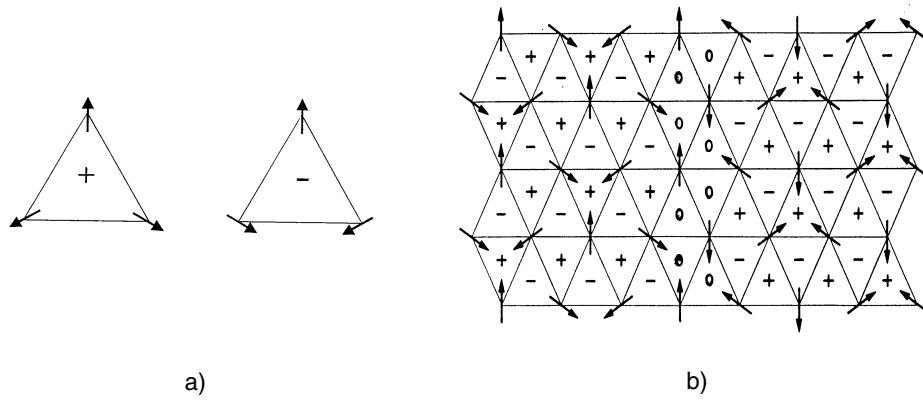


FIG. 3.9 – a) Les deux agencements possibles pour minimiser la frustration sur réseau triangulaire [84]. b) Le réseau frustré comme tel avec les deux agencements. La présence de triangles avec 0 indique simplement un mur séparant deux domaines d'hélicités opposées pour les spins [86].

est faible. Ces comportements rappellent curieusement une relaxation de type BPP (Bloembergen-Purcell-Pound) [94, 66]. La relaxation BPP, qui a pour origine des fluctuations lentes entre deux conformations stables séparées par une énergie d'activation, peut en effet être décrite par [66] :

$$\frac{1}{T_1} = C \frac{\tau_0}{1 + (\omega_0 \tau_0)^2} \quad (3.5)$$

où C est une constante et τ_0 est le temps de corrélation des fluctuations de champs ressenties par le noyau. Ce temps représente en quelque sorte ici le délai caractéristique entre deux fluctuations consécutives. On notera tout de suite que la forme de l'équation 3.5 occasionne l'apparition d'un maximum de T_1^{-1} lorsque $\omega_0 \tau_0(T) = 1$. Celui-ci reflète cependant un effet de fréquence et non une véritable transition ; le gel des fluctuations se produisant pour sa part à beaucoup plus basse température. Avec l'expression 3.5, on retrouve toutes les caractéristiques que nous avons énumérées, c'est-à-dire la présence d'une courbe universelle du côté haute température et une hauteur de pic qui est d'autant plus grande que ω_0 est faible.

Pourtant, la présence d'une vraie transition dans le κ -Cl est indéniable comme on peut en juger d'après l'apparition et l'évolution des structures du spectre sous T_N (fig. 3.4). Ainsi, la relaxation doit forcément être décrite par un comportement critique mais l'influence de la fréquence est envisageable. Pour tenter de cerner un peu cette influence, on peut considérer un

modèle qui utilise une approximation RPA pour reproduire le faible couplage entre les plans pendant que la susceptibilité 2D est pour sa part traitée plus rigoureusement [95] :

$$\chi_{3D}(\vec{q}, \omega) = \frac{\chi_{2D}(\vec{q}, \omega)}{1 + J_{\perp}(q_{\perp})\chi_{2D}(\vec{q}, \omega)} \quad (3.6)$$

où $J_{\perp}(q_{\perp}) = 2J_{\perp} \cos(q_{\perp}d_{\perp})$ est le couplage d'échange dans la direction perpendiculaire aux plans et $\vec{q} \equiv (\vec{q}_{//}, q_{\perp})$. Puisqu'on désire obtenir le taux de relaxation nucléaire, on ne s'intéressera qu'à la partie imaginaire de la susceptibilité :

$$\chi''_{3D}(\vec{q}, \omega_0) = \frac{\chi''_{2D}(\vec{q}, \omega_0)}{(1 + J_{\perp}(q_{\perp})\chi'_{2D}(\vec{q}, \omega_0))^2 + (J_{\perp}(q_{\perp})\chi''_{2D}(\vec{q}, \omega_0))^2} \quad (3.7)$$

Comme la fréquence de résonance RMN se situe dans la limite des basses fréquences, la partie imaginaire de la susceptibilité bi-dimensionnelle pourra s'exprimer sous la forme $\chi''_{2D} \simeq \Gamma(T, H)\omega_0$. Pour l'instant, nous nous contenterons de mentionner que $\Gamma(T, H)$ n'est fonction que de la température et du champ. Pour ce qui est de la susceptibilité réelle χ'_{2D} , on peut utiliser un développement identique à celui proposé par la référence [95] pour le cas du magnétisme non-itinérant :

$$1 + J_{\perp}(q_{\perp})\chi'_{2D} \simeq \tilde{r} + (\xi_{0//}q_{//})^2 + (\xi_{0\perp}q_{\perp})^2 \quad (3.8)$$

Ce dernier fait apparaître les longueurs de corrélations parallèle et perpendiculaire aux plans $\xi_{0//}$ et $\xi_{0\perp}$ ainsi que le paramètre de criticalité $\tilde{r} = r(T - T_N(H))/T_N$ où r est une constante. Ainsi, nous sommes en mesure d'effectuer aisément l'intégrale sur les vecteurs d'ondes que demande le calcul de T_1^{-1} :

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_{\vec{q} \sim \vec{Q}_0} = \frac{\pi^2}{\sqrt{2}J} \left(\frac{\gamma_N}{\gamma_e}\right)^2 |A(\vec{Q}_0)|^2 \frac{T}{\xi_{0\perp}^2 \xi_{0//}^2} \frac{\tau_0(T, H)}{(\tilde{r} + \omega_0 \tau_0(T, H))^{1/2}} \quad (3.9)$$

où le temps $\tau_0 \equiv 2J_{\perp}\Gamma(T, H)$ représente ici le temps caractéristique lié à la relaxation des amas de spins corrélés. Dans l'équation 3.9, la première chose à remarquer est que nous avons conservé le terme dépendant de la fréquence $\omega_0 \tau_0$. En général, ce terme est tout de suite mis à zéro car, même proche de T_N , les fluctuations AF demeurent très rapides par rapport à la fréquence d'observation

RMN⁹. Lorsque l'effet de fréquence est négligeable, la relaxation présente un pic étroit qui reflète bien la divergence de χ_{3D} à $\vec{q} = \vec{Q}_0$. En principe, on a donc peu de fluctuations sous la température de transition et surtout, on a peu de chances d'obtenir un comportement universel au-dessus de T_N . L'amplitude du pic se trouve également assez peu affecté par la fréquence de Larmor. Le comportement critique "standard" est donc loin de combler nos attentes.

Par contre, si les fluctuations s'avéraient plus lentes qu'à l'habitude ($\omega_0 \tau_0 \gtrsim 1$), le terme en fréquence deviendrait non-négligeable par rapport à $\tilde{r}$ même relativement loin de T_N . On obtiendrait alors un pic toujours situé à T_N mais beaucoup moins étroit à cause de l'affaïssement occasionné par la fréquence. En traçant le comportement de la fonction, on verrait que la relaxation sous la transition est également plus rapide lorsque la fréquence de résonance est plus faible. Il est cependant plus difficile de conclure sur le comportement universel car celui-ci dépend beaucoup de la dépendance en température et en champ de τ_0 . Tout ce que l'on peut avancer est que le comportement universel a lui aussi tendance à être mieux reproduit si les fluctuations sont ni trop lentes ni trop rapides i.e. qu'il faut que la condition $\omega_0 \tau_0(T, H) \sim 1$ soit apparemment satisfaite.

Il devient alors intéressant de soulever la question à savoir si la frustration partielle pourrait engendrer des fluctuations lentes de telles sorte qu'un comportement plus ou moins semblable à celui BPP soit obtenu. En effet, si une certaine barrière énergétique s'avère également présente dans les fluctuations critiques à cause de la frustration qui tend à éviter un alignement parfait des spins, alors on pourrait s'attendre à ce que les fluctuations AF soient plus lentes que prévu. Malheureusement, la rareté des études disponibles pour les systèmes partiellement frustrés nous oblige à laisser cette question au stade de l'hypothèse. Mentionnons simplement qu'il a été trouvé expérimentalement que le temps de corrélation $\tau_0(T)$ ralentit beaucoup plus rapidement pour le composé partiellement frustré $Cu_2(OH)_3(C_mH_{2m+1}COO)$ que pour les systèmes sans frustration [88].

Petit pic de T_1^{-1} sous T_N

Lors de nos précédentes discussions du temps de relaxation, nous avons passé sous silence une structure qu'il est pourtant difficile de ne pas remarquer. A très basse température, on constate en effet la présence d'un $(T_1 T)^{-1}$ divergent (fig. 3.1). Cette divergence correspond en fait à un petit pic de T_1^{-1} dont l'emplacement et l'intensité dépendent du champ (fig. 3.10). Plus le champ est faible, plus le pic se déplace vers les basses températures et devient étroit.

L'examen du spectre au niveau du maximum ne révèle rien de particulier : aucun signe de nouvelles structures, de désordre ou d'élargissement notable des raies. Il serait cependant

⁹En effet, la majorité des composés AF ou SDW présentent un pic de relaxation qui ne montre aucun effet de fréquence. Cela nous indique que le ralentissement critique apporte une augmentation substantielle de τ_0 que lorsque T est extrêmement près ou en-dessous de T_N .

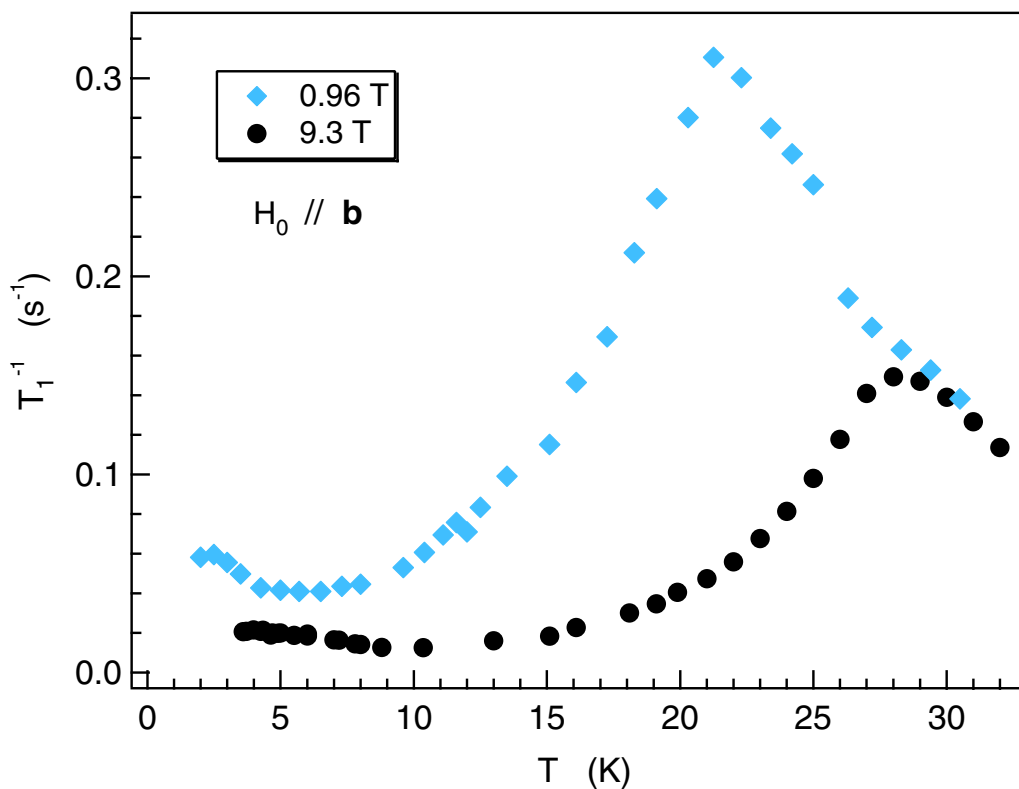


FIG. 3.10 – La relaxation des protons sous la température de Néel. A très basse température, on peut constater l'existence d'un faible pic de T_1^{-1} dont la position et la hauteur varie avec le champ.

indispensable de faire la même vérification bien en-dessous du pic avant d'exclure définitivement certaines de ces possibilités. Pour le moment, on peut envisager sérieusement qu'il puisse s'agir simplement de magnons comme on en trouve notamment dans le composé de $(\text{TMTSF})_2\text{AsF}_6$ [96]. Ce genre d'excitation magnétique consiste en une légère déviation de l'orientation des spins électroniques qui se propage de manière ondulatoire sur une certaine distance [70, 97]. La présence du pic pourrait indiquer un ralentissement de ces excitations à basse température. Dans un tel cas, il serait d'un intérêt certain de vérifier la nature de ce ralentissement. S'il s'agit d'un gel des spins en configuration désordonnée, cela reviendrait à dire que la phase à basse température possède un comportement qui se rapproche de celui d'un verre de spins, comme c'est le cas pour le $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ sous 3K [98, 99].

3.2 RMN du Carbone 13 - Le déplacement de Knight

Nous avons mentionné à maintes reprises déjà que le κ -Br montre une diminution brusque de $T_1 T^{-1}$ vers 50K. Comme cet affaissement coïncide avec une chute du déplacement de Knight, plusieurs l'attribuent à la formation d'un pseudo-gap de spin précurseur à la supraconductivité [42, 25]. Dans cette affirmation, la proportionnalité entre le déplacement de Knight et la densité d'états au niveau de Fermi a joué un rôle des plus essentiel.

L'utilité de K_s dans toute étude RMN est incontestable et il est donc légitime de s'intéresser au déplacement de Knight du κ -Cl pour obtenir un complément d'informations. Tout comme pour le κ -Br, un déplacement de Knight respectable ne peut être mesuré que pour les noyaux situés très près de la zone de forte densité électronique, i.e. près des atomes de soufre et de carbone du centre de la molécule. Malheureusement, aucun de ces noyaux ne possèdent de spin nucléaire. Les chimistes doivent donc nous venir en aide en synthétisant un nouvel échantillon dans lequel les deux carbones centraux des molécules de BEDT auront été substitués par des isotopes ^{13}C de spin nucléaire $I = 1/2$.

Ici, nous ne chercherons pas à faire l'analyse des tenseurs de Knight de ces deux carbones. Ceux-ci ont déjà été obtenus par divers chercheurs [42, 100, 78] pour le composé de brome à température ambiante et on ne s'attend pas à ce que ceux du κ -Cl soient très différents. Nous avons plutôt jugé bon de nous consacrer à étudier l'évolution en température de K_s afin de pouvoir ultimement la comparer à celle du κ -Br.

3.2.1 Le spectre ^{13}C

Pour suivre le déplacement avec un maximum de précision, nous avons eu recours au spectre en configuration parallèle (fig. 3.11). Celui-ci présente l'avantage d'avoir un nombre limité de raies dont certaines sont très loin de l'origine des déplacements de Knight¹⁰. Les 8 raies étroites qu'il contient s'expliquent d'une part par la présence d'une légère disproportion dans la densité électronique des deux carbones de la molécule [42], occasionnant ainsi une différence δ

¹⁰Il est important de remarquer que la supposition habituelle voulant que le tenseur chimique des κ -(ET)₂X soit identique à celui du BEDT-TTF neutre semble quelque peu erronée. Si le tenseur chimique du κ -Cl s'était avéré aussi anisotrope que celui du BEDT-TTF neutre [101], il nous aurait été impossible de définir une origine commune pour les déplacements de Knight de tous les dimères (l'origine des doublets 3 et 4 aurait ici été située à environ -150ppm). Or, ceci semble contradictoire avec les résultats expérimentaux de Mayaffre *et al.* [25]. En effet, le déplacement des raies sous pression et leur élargissement sous 180K indiquent que l'anisotropie du tenseur chimique des κ -(ET)₂X est négligeable (<10ppm) et qu'il existe une origine unique de K_s .

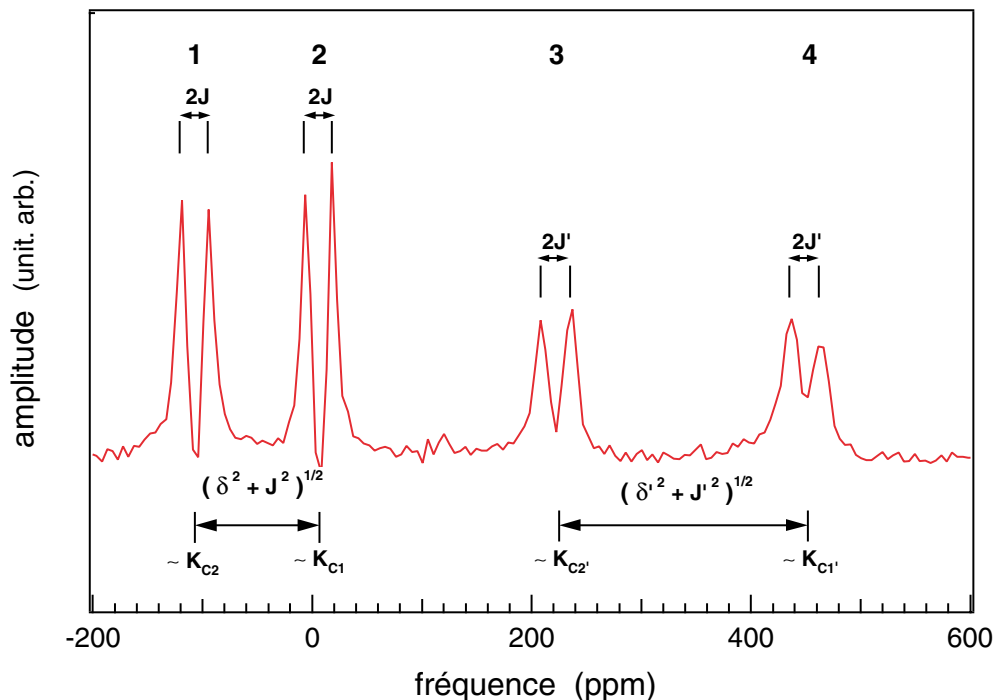


FIG. 3.11 – Spectre ^{13}C obtenu pour un champ magnétique de 7.5T parallèle aux plans et orienté à environ 40° par rapport à l'axe $\vec{a}$. Les déplacements en fréquence, normalisés à la fréquence d'irradiation, sont exprimés en parties par million (ppm) et l'origine est choisie pour correspondre au zéro du déplacement de Knight. Lorsque J est négligé devant δ , l'emplacement de chaque doublet correspond au déplacement de Knight des différents carbones (cf. éq. 2.15 et 2.30).

non nulle entre leur fréquence de résonance respective (éq. 2.30), et d'autre part parce que, dans l'orientation parallèle obtenue, la symétrie cristalline cause une équivalence des dimères deux-à-deux par rapport au champ H_0 ¹¹. En effet, les 4 dimères de la cellule-unité peuvent être classés en 2 catégories selon l'orientation qu'ils offrent au champ magnétique. Tel que détaillé à l'annexe A, il en résulte que le déplacement de Knight de chaque ^{13}C dépendra de son appartenance à l'un ou l'autre des 2 groupes.

¹¹En raison de la symétrie cristalline, toutes les molécules ne sont équivalentes par rapport à l'orientation du champ H_0 que lorsque ce dernier est aligné le long d'un axe cristallin. A chaque fois qu'une symétrie est perdue, i.e. lorsque le champ n'est plus orienté selon un axe ou du moins un plan cristallin, le nombre de raies double.

3.2.2 Évolution du spectre en température

Les figures 3.12 et 3.13 montrent les transformations qui s'opèrent sur le spectre du ^{13}C lorsque l'on abaisse la température. On remarque quatre faits marquants :

- 1) Vers 150K, les raies subissent un élargissement environ proportionnel à leur déplacement de Knight.
- 2) Toutes les raies semblent se rapprocher progressivement de la raie la moins élargie.
- 3) L'ensemble du spectre subit un décalage progressif d'environ 0.1ppm/K en direction des basses fréquences.
- 4) Sous 50K, la dérive du spectre s'accroît à un rythme en moyenne 200 fois plus élevé et les doublets ressentent un nouvel élargissement, d'ampleur considérable.

Pour imager quantitativement les points (2) à (4), il est utile de recourir à l'évolution en température de la position des quatres doublets du spectre (figure 3.14). Comme nous l'avons déjà expliqué à la figure 3.11, ces positions peuvent en principe être associées au déplacement de Knight de nos différents carbones. Or, il semble qu'on ait affaire à quelques contributions additionnelles. En effet, en raison de la proportionalité entre K_s et χ_p (eq. 2.19, 2.21) et de la diminution en température de la susceptibilité statique (fig. 1.7b), on s'attend à ce que les raies se rapprochent du zéro de Knight. Le déplacement global du spectre dans une même direction s'avère pour sa part très difficile à expliquer à partir du déplacement de Knight.

Quelques premiers éclaircissements peuvent cependant nous être apportés par le doublet 2. En effet, celui-ci présente un déplacement de Knight de +6 ppm à 300K, et comme nous venons de le mentionner, son déplacement de Knight ne peut que tendre vers zéro en abaissant la température. Le déplacement de ce doublet vers des fréquences de valeurs négatives nous indique assez directement que c'est le zéro de Knight lui-même qui subit un décalage vers les basses fréquences. Ceci concorde d'ailleurs parfaitement avec le fait que le doublet 2 est toujours le plus étroit de tous, peu importe son emplacement (cf. point (1) ci-haut). A la lumière de ces constatations, il devient donc assez clair que le déplacement des raies comporte d'autres contributions de déplacement que celui de Knight.

3.2.3 Les diverses contributions au déplacement...

Afin de pouvoir isoler correctement le déplacement de Knight de chaque raie, il nous faut comprendre d'où proviennent les autres contributions. Pour nous aider, il est utile de regarder

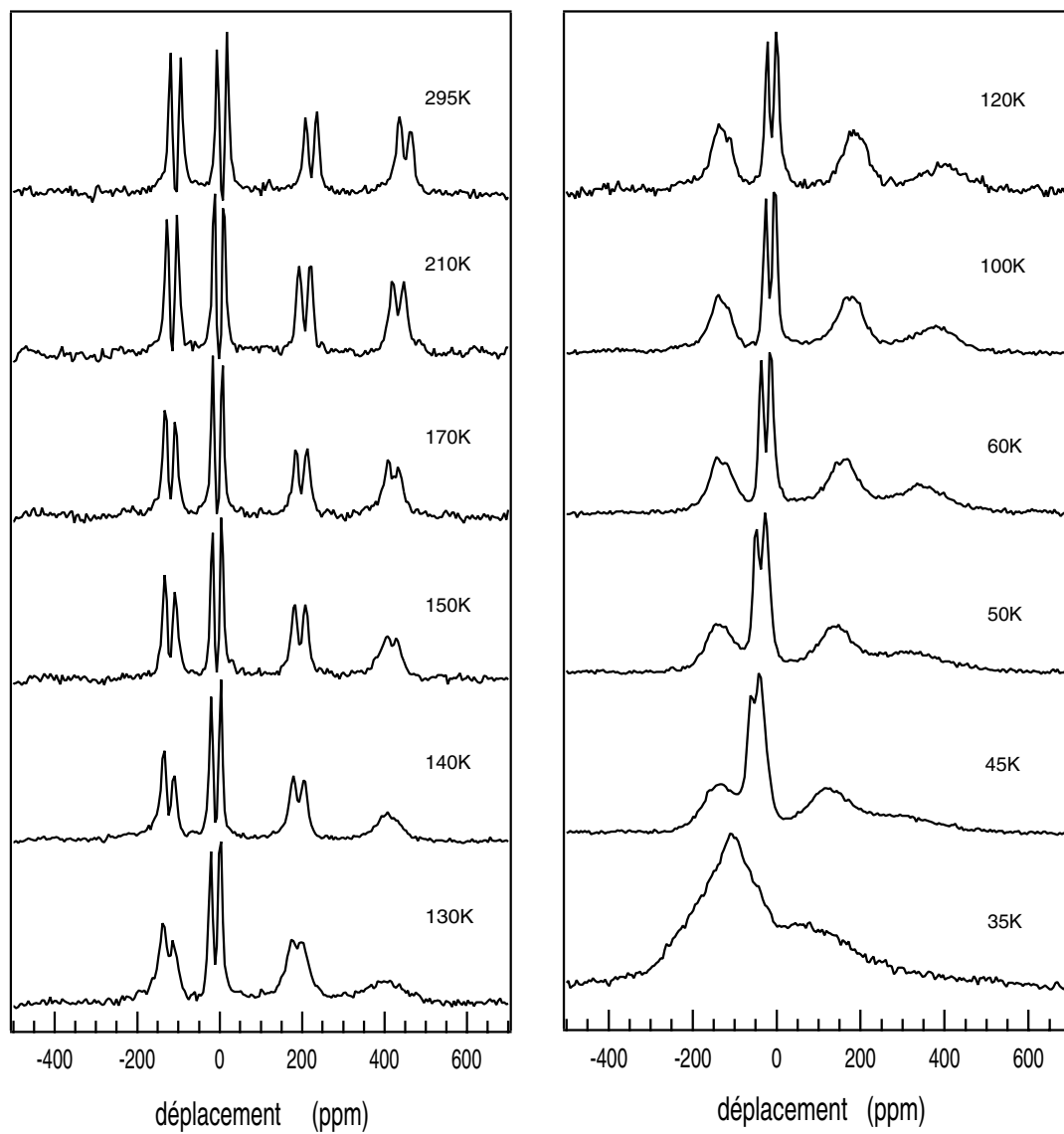


FIG. 3.12 – Le spectre du carbone 13 en fonction de la température.

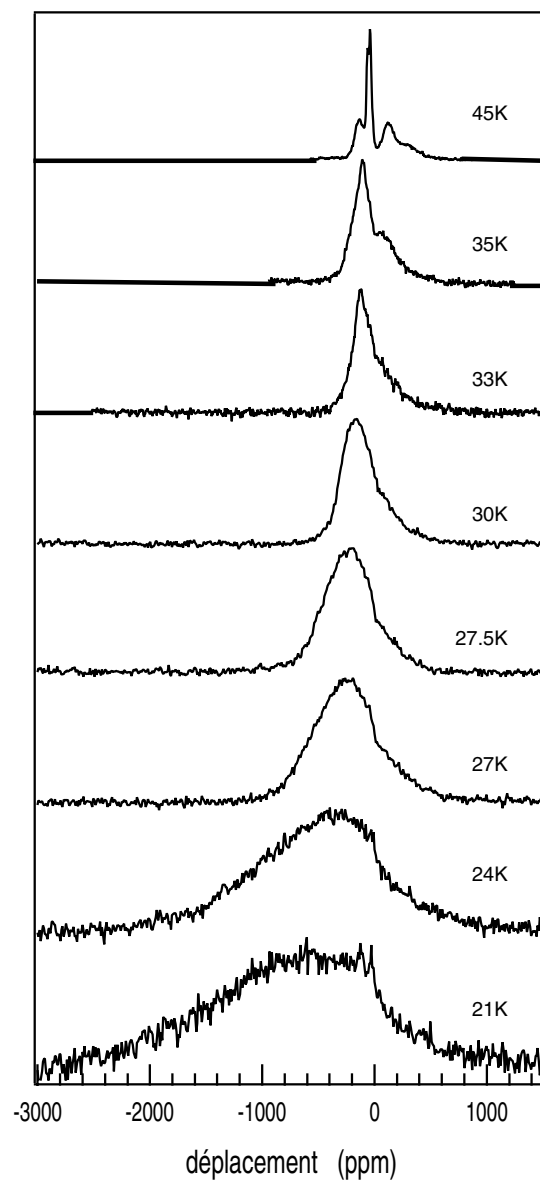


FIG. 3.13 – Le spectre du carbone 13 en fonction de la température (suite et fin).

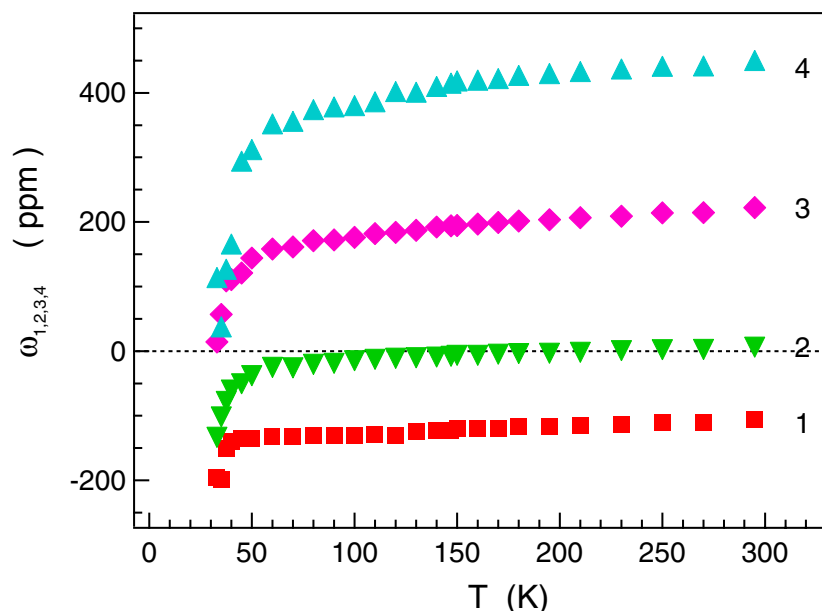


FIG. 3.14 – Position en fréquence des 4 doublets du spectre en fonction de la température. Les positions sous 50K ont pu être obtenues en suivant les doublets à l’aide d’un fit composé de 4 gaussiennes (fig. 3.13). En raison de la fiabilité très réduite du fit lorsque le spectre devient très large et les raies trop confondues, nous avons dû renoncer aux points sous 35K.

de plus près le comportement du doublet 2 et celui du maximum du spectre lorsqu’il n’est plus possible de distinguer de doublet (fig. 3.15). Ormis la contribution de Knight très faible (< 6 ppm), la variation de ce déplacement représente en fait l’ensemble des contributions additionnelles. Cela nous permet d’observer qu’il existe une lente variation de -0.1 ppm/K jusqu’à environ 50K ; température sous-laquelle le déplacement du spectre s’accélère alors jusqu’à -12 ppm/K. Sous la température de transition AF (autour de 27.5K), on note encore une augmentation de la vitesse de déplacement : -50 ppm/K cette fois-ci (insert fig. 3.15). Il semble donc assez évident que la localisation de spins joue un rôle-clé dans la dérive du spectre¹².

Cette remarque pertinente nous permet d’envisager deux sources possibles pour le déplacement global. La première d’entre elles pourrait provenir d’une légère dépendance en température du déplacement chimique. Cette hypothèse reste raisonnable en regard du fait que notre échantillon devient de plus en plus isolant en abaissant la température et que le déplacement

¹²On pourra noter d’ailleurs un étonnant “scaling” entre le déplacement global du spectre et la résistivité (voir figure 1.6c.)

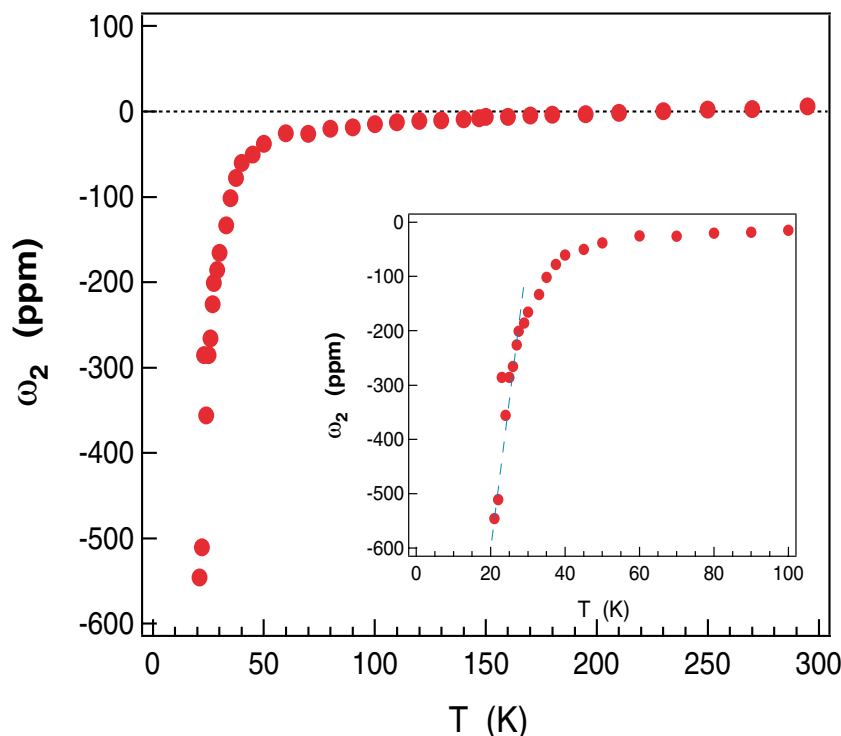


FIG. 3.15 – Évolution en température de la fréquence de résonance de la raie étroite (raie 2). Insert : zoom sur la partie basse température.

orbital de l'isolant diffère de celui du métal¹³ [66]. Cette différence est cependant difficile à estimer puisque le calcul du déplacement orbital représente en général une tâche délicate et fastidieuse [66]. Même s'il est difficile de juger à priori dans quelle proportion ce facteur intervient à basse température, nous pouvons à tout le moins espérer lui attribuer l'entière responsabilité de la variation de 0.1 ppm/K au-dessus de 50K. En-dessous de cette température, la variation pourrait demeurer assez faible si l'on en croit les résultats de Kawamoto obtenus sur poudre de κ -Cl [36]. En effet, il s'avère que le spectre de poudre se déplace vers les basses fréquences d'au plus une trentaine de ppm entre 300K et 20K, ce qui semble montrer que la variation du déplacement chimique est, conformément aux hypothèses habituelles, essentiellement indépendant de la température.

¹³En effet, les électrons délocalisés du métal devraient contribuer assez peu au déplacement chimique puisque celui-ci est surtout sensible aux courants orbitaux à proximité immédiate des noyaux. On peut cependant s'attendre à ce qu'une localisation progressive des électrons engendre un déplacement chimique de plus en plus important.

Maintenant, pour expliquer l'origine de la deuxième contribution, il est utile de revenir encore une fois sur le phénomène de rapprochement des raies (*point(2)*). Comme nous l'avons déjà expliqué, un rapprochement des raies en direction du zéro de Knight (doublet 2) ne peut faire autrement que nous indiquer une diminution de la valeur absolue de K_s suite à une diminution de χ_p ¹⁴. Ainsi, l'augmentation rapide du rapprochement sous 50K montre clairement qu'une baisse importante de la densité d'état au niveau de Fermi survient en-dessous de cette température. Pris conjointement avec le nouvel élargissement des raies sous 50K et la nette augmentation de la résistivité, cela signifie que la localisation des spins s'accroît à un point tel que la formation d'un pseudo-gap isolant de nature antiferromagnétique devient possible. La source-même de la résonance, i.e. le champ magnétique local, se verra donc enrichi d'un nouveau terme qui n'a plus aucun lien avec χ_p et H_0 :

$$\omega(T) \simeq \gamma_N H_0 (K_{zz} - \Delta\sigma_{zz}) + \gamma_N H_{locz} \quad (3.10)$$

où ω représente la fréquence de résonance du spin nucléaire mesurée relativement à l'origine de Knight fixe défini à 300K. Le terme $\Delta\sigma_{zz}$ indique la variation du déplacement chimique par rapport à sa valeur à température ambiante et H_{locz} représente bien-sûr la composante z du champ magnétique créé par les spins localisés¹⁵.

Le décalage en direction des basses fréquences de tous les doublets pourrait ensuite nous fournir certains indices sur la provenance exacte de H_{locz} . En effet, les spins ne se localisent vraisemblablement pas dans leurs orbitales respectives¹⁶ puisque dans un tel cas, on pourrait montrer¹⁷ que le spectre obtenu aurait tendance à voir ses doublets s'écarter du doublet 2 sans occasionner de dérive globale, à l'inverse de ce qui est observé. Il est difficile également d'imaginer que la localisation se produise uniquement dans les orbitales s des carbones centraux puisque l'interaction de contact mènerait à une contribution fortement paramagnétique au niveau du noyau. Elle ne provient pas davantage des orbitales $2p$ de ces mêmes noyaux ou $3p$ des soufres adjacents : deux des 4 doublets seraient soumis à un diamagnétisme pendant que les autres subiraient une

¹⁴Les préfacteurs de χ_p des différents déplacements de Knight ne dépendent que de la géométrie orbitale et ils sont donc susceptibles de changer très peu avec la température et la pression (éq. 2.19 et 2.21) [42].

¹⁵Advenant le cas où la composante selon z serait très faible, il faudrait inclure les composantes x et y qui donnent une perturbation d'ordre 2 (voir le traitement de l'hamiltonien à l'Annexe A). Dans notre cas, ces deux derniers termes participent visiblement de façon très modeste au déplacement. En effet, il est clair en regardant les valeurs propres à l'annexe 3 que ces termes ne peuvent apporter qu'une contribution paramagnétique, ce qui va évidemment à l'encontre de la tendance diamagnétique de notre dérive.

¹⁶Voir la référence [42] pour plus d'informations sur la distribution de la densité électronique dans les HOMO.

¹⁷Il suffit de faire le calcul avec les éq. 2.19 et 2.21 en utilisant les symétries liées à la forme et à la disposition des orbitales.

composante paramagnétique. Pour engendrer un tel diamagnétisme pour les 4 doublets à la fois, il faudrait considérer la possibilité que la localisation se fasse au même niveau que les orbitales $3p$ des soufres mais dans une région de l'espace plus rapprochée de l'axe $C_1 - C_2$ (fig. 3.16a). En effet, on peut estimer que pour notre orientation parallèle, la contribution dipolaire sur le plus proche carbone 13 se résumerait alors approximativement à¹⁸ :

$$\begin{aligned} H_{locz} &= - \int_{\vec{r}_{loc}} d\vec{r} \left[\frac{\mu_z(\vec{r})}{r^3} - 3r_z \frac{(\vec{\mu}(\vec{r}) \cdot \vec{r})}{r^5} \right] \\ &\simeq - \frac{m_z}{\bar{r}^3} \left(1 - 3 \frac{\bar{R}^2}{\bar{r}^2} \right) \end{aligned} \quad (3.11)$$

où m_z est la composante parallèle à H_0 du moment magnétique engendré par les électrons qui se sont localisés dans la dite région. On retrouve également $\bar{r}$, la distance moyenne séparant le carbone des spins localisés et $\bar{R}$ le rayon moyen de l'espace occupé par ces mêmes spins. La présence d'une contribution diamagnétique nécessite évidemment $\bar{R} < \bar{r}/3$.

Cette disposition de la densité de spins peut paraître un peu particulière mais elle pourrait s'avérer être simplement le reflet de deux faits clairement établis. D'abord, on sait que ce sont les orbitales $3p$ des soufres qui possèdent la plus forte densité électronique et qui assurent le recouvrement et la conduction. Ensuite, la répulsion électronique qui oblige les porteurs à rester sur leur dimère respectif incite peut-être aussi la densité de spin à se concentrer à l'écart du recouvrement des orbitales $3p$ (fig. 3.16b).

Enfin, pour vraiment conclure sur la répartition spatiale de la densité de spins localisés, il serait nécessaire de pousser plus loin cette analyse en étudiant le déplacement en température des doublets pour diverses orientations de l'échantillon dans le champ H_0 .

¹⁸Rappelons qu'avec une orientation d'environ 40° par rapport à l'axe $\vec{a}$, le champ H_0 est presque perpendiculaire aux plans des molécules pour les carbones de type 3 et 4 et presque parallèle pour les carbones de type 1 et 2. Pour décrire la contribution dipolaire de façon plus formelle et générale en fonction d'une orientation quelconque de la molécule dans le champ, il faudrait d'abord calculer les composantes diagonales du tenseur géométrique de l'éq. 2.17 puis lui appliqué une rotation. Si H_{locz}^X , H_{locz}^Y et H_{locz}^Z représente le champ dipolaire quand H_0 est orienté respectivement selon les 3 axes principaux de la molécule (cf. Annexe A), alors on obtient : $H_{locz}(\theta, \phi) = \sin^2\theta (\cos^2\phi H_{locz}^X + \sin^2\phi H_{locz}^Y) + \cos^2\theta H_{locz}^Z \simeq -\frac{m_z}{\bar{r}^3} \left[\sin^2\theta \left(\cos^2\phi (1 - 3\frac{\bar{r}^2}{\bar{r}^2}) + \sin^2\phi (1 - 3\frac{\bar{R}^2}{\bar{r}^2}) \right) + \cos^2\theta (1 - 3\frac{\bar{R}^2}{\bar{r}^2}) \right]$ où les angles θ et ϕ sont définis à l'annexe A.

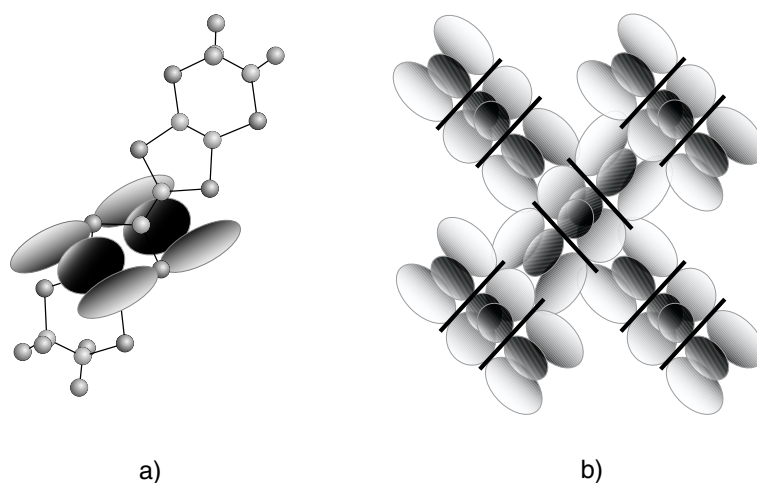


FIG. 3.16 – a) Vue sur les orbitales 3p des soufres (pâles) et les régions potentielles pour les spins localisés (foncées). Pour des raisons de clarté, seules les orbitales de la moitié de la molécule ont été dessinées. b) Localisation des spins électroniques hors des orbitales assurant le recouvrement et la conduction.

Et sur les protons ?

Avant de poursuivre plus loin, il est nécessaire ici d'éclaircir la raison pour laquelle le faible moment localisé ne s'avère pas décelable dès 50K sur le spectre des protons. En effet, il est intéressant de remarquer qu'une aimantation non-nulle peut être discernée sur le spectre ^1H qu'à partir de 2 à 3 degrés Kelvin au-dessus de T_N . Pour mieux comprendre, il suffit en fait de se remémorer la série d'équations 2.30. Prenons par exemple la première raie :

$$\omega_a = \frac{1}{2}(\omega_1 + \omega_2) + \frac{1}{2}\sqrt{(\omega_1 - \omega_2)^2 + J^2} + J \quad (3.12)$$

avec $\omega_i = \omega_0 + \gamma_N H_0 K_{zz_i} + \gamma_N H_{loc_{z_i}}$ où $i=\{1,2\}$ est l'indice des deux noyaux couplés dipolairement. Dans le cas du ^{13}C , le couplage dipolaire J a une valeur suffisamment faible ($J \simeq 2\text{kHz}$) pour permettre de détecter rapidement l'apparition d'un faible moment localisé par l'intermédiaire du champ dipolaire $H_{loc_{z_i}}$. Pour le proton cependant, J a une valeur d'environ 15kHz et cela rend donc la détection de $H_{loc_{z_i}}$ plus difficile quand ce dernier est faible. Surtout, il faut se rappeler que le $H_{loc_{z_i}}$ des protons restera toujours considérablement plus faible que

celui du ^{13}C , en raison de l'éloignement des hydrogènes par rapport à la région de forte densité électronique¹⁹. Cet éloignement rend également le proton plus vulnérable aux contributions dipolaires provenant des sites voisins. Par conséquent, le spectre ^1H sera constitué de pics relativement larges au lieu de raies étroites, ce qui est loin d'aider à discerner les premiers signes de dédoublement des raies. L'éclatement sur le spectre "patatoïdale" du proton est donc susceptible d'être perçu que lorsque la distribution de champ local provenant des spins localisés devient du même ordre de grandeur que la largeur du spectre ^1H ($\simeq 80\text{kHz}$).

3.2.4 Déplacement de Knight et transition magnétique

Maintenant que nous comprenons un peu mieux la provenance des contributions additionnelles et que nous savons qu'elles sont relativement isotropes (i.e les mêmes pour tous les doublets), nous pouvons espérer extraire le déplacement de Knight. En effet, en soustrayant le déplacement du doublet 2, on peut débarrasser le déplacement des autres raies des termes $\gamma_N H_0 \Delta\sigma_{zz} + \gamma_N H_{locz}$. Par cette méthode, on induit évidemment une erreur égale à $K_2(T)$ mais en raison de la petitesse de ce dernier ($<6\text{ppm}$), l'erreur devient d'autant plus négligeable que le déplacement des autres doublets est grand. La figure 3.17 (insert) montre donc les déplacements de Knight résultants. On peut y constater maintenant plus clairement que le rapprochement des raies est présent dès l'ambiante mais s'intensifie davantage sous 50K. La normalisation du déplacement de Knight par rapport à la valeur à 300K permet de son coté de confirmer comme prévu que nos trois doublets donnent une évolution en température en tout point semblable à celle de la susceptibilité statique²⁰ (fig. 3.17).

La normalisation permet aussi une comparaison très intéressante avec le brome. En effet, à la figure 3.18, on peut constater de façon surprenante que les variations sont identiques sur tout le domaine de température. Pour les hautes températures, ceci peut s'avérer compréhensible puisque la baisse monotone de χ_p peut s'expliquer par une augmentation de la largeur de bande W sous l'effet de la contraction thermique. L'augmentation de W entraîne en effet une diminution de la densité d'état au niveau de Fermi et ce phénomène, amplifié par la présence de la répulsion électronique U, se trouve directement répercuté sur χ_p [42].

A basse température par contre, la similitude du comportement devient beaucoup plus intrigante. En effet, il est un peu surprenant de voir que les chutes de Knight apparaissent au même moment et avec la même intensité quand on sait que les pseudo-gaps des deux composés sont de natures très différentes. Dans le cas du κ -Cl, nous avons effectivement vu que la baisse

¹⁹Les protons sont environ 4 fois plus éloignés des spins localisés que le carbone 13.

²⁰Rappelons que $K_s(T)/K_s = \chi_p(T)/\chi_p = \mathcal{N}_{EF}(T)/\mathcal{N}_{EF}$.

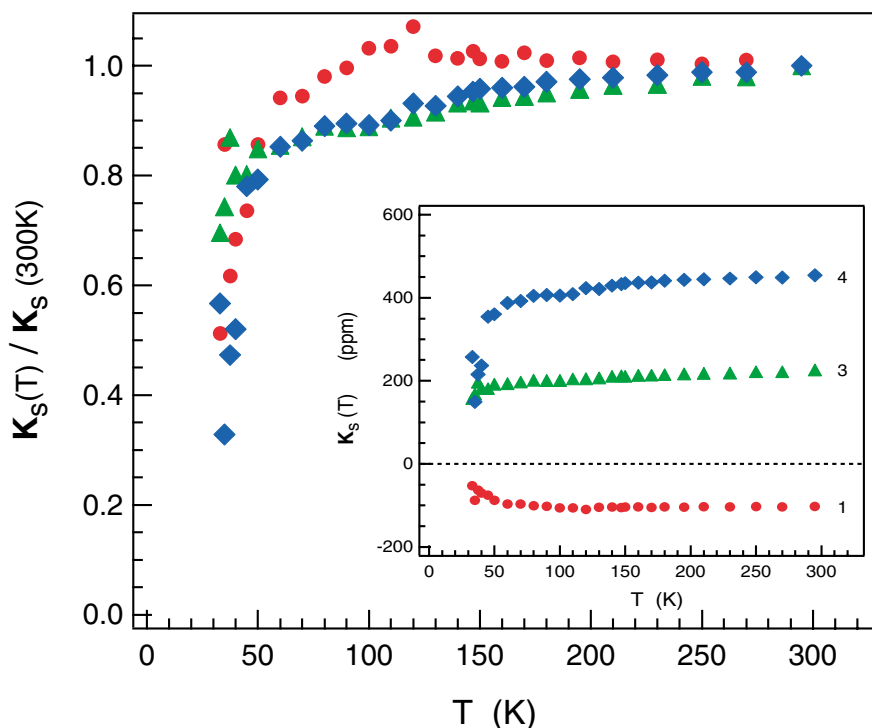


FIG. 3.17 – Comparaison des déplacements de Knight normalisés des doublets 1,3 et 4. Insert : Déplacements de Knight bruts en fonction de la température.

de la densité d'état coïncidait avec un fort déplacement global du spectre et un élargissement des raies. Comme ces derniers phénomènes prennent davantage d'ampleur sous la température de Néel, il semble assez réaliste de penser qu'ils constituent en fait des signes avant-coureurs de l'antiferromagnétisme. Cela confère donc au pseudo-gap du κ -Cl un caractère isolant. Pour le κ -Br cependant, la même diminution de $\mathcal{N}(E_F)$ à 50K n'est accompagnée d'aucun déplacement du spectre si l'on en croit les données de Mayaffre *et al.* [42]. Ce même composé ne subit pas non plus de nouvel élargissement sous 50K ; détail important qui a également été remarqué par Kawamoto *et al.* suite à la mise en évidence d'un important élargissement du spectre de poudre du κ -Cl sous 50K²¹. Dans le cas du κ -Br, le pseudo-gap serait plutôt lié à l'apparition de la supraconductivité. L'identité distincte des pseudo-gaps pourrait d'ailleurs se refléter dans les changements de régime de la résistivité de ces deux composés. En effet, l'apparition du pseudo-gap AF pourrait peut-être

²¹Dans le cas du spectre de poudre cependant, on ne rencontre aucune dérive globale puisqu'en moyenne, il y a à peu près autant d'orientations qui vont apporter une contribution paramagnétique que diamagnétique. Une conséquence directe de ceci est que l'élargissement du spectre de poudre apparaîtra plus important que celui du monocristal.

expliqué que la résistivité du κ -Cl augmente de façon dramatique aux environs de 45K. De même, le pseudo-gap supraconducteur n'est sans doute pas étranger à la diminution de résistivité qui s'opère de façon très importante à partir de 50K dans le brome²².

Avant de terminer, il est nécessaire de mentionner que toutes ces constatations nous placent devant une conclusion importante. L'existence-même d'un pseudo-gap AF – possédant de surcroît une évolution en température identique au pseudo-gap SC – apporte bien-sûr ici un élément d'appui considérable à l'idée que des mécanismes communs soient à l'origine de l'antiferromagnétisme et de la supraconductivité. En feuilletant la littérature théorique, on peut en effet se rendre compte que le pseudo-gap résulte de façon générale de la compétition entre ces deux états fondamentaux et que l'existence d'un pseudo-gap antiferromagnétique est donc prévisible au même titre que son analogue supraconducteur [61, 102, 103, 39].

3.2.5 Élargissement du spectre

Jusqu'ici, nous n'avons pas encore parlé du point (1) de la section 3.2.2, c'est-à-dire l'élargissement du spectre vers 150K. Un phénomène de ce genre n'est pas nouveau dans la famille des BEDT. En effet, un pareil élargissement a déjà été reporté par plusieurs équipes pour le κ -Br, à des températures toutefois un peu différentes : 180K pour Mayaffre *et al.*, 173K pour Deluzet *et al* et enfin, 150K pour De Soto *et al.* [25, 78, 100]. Les mesures de Mayaffre ont de plus démontrées que l'élargissement de chaque raie était proportionnel au déplacement de Knight. Pour le κ -Cl, cette règle est presque vérifiée comme on peut le voir à l'insert de la figure 3.19. On se doit cependant d'insister sur le mot “presque” car les raies 1 et 2 possèdent un rapport *largeur*/*K* plus important que prévu. Celui de la raie 2 peut potentiellement être expliqué par une erreur de 8ppm sur le déplacement de Knight mais il reste toutefois l'élargissement de la raie 1 qui est clairement deux fois trop grand par rapport au déplacement.

Bien qu'il ait été observé plusieurs fois, l'élargissement demeure encore assez mal compris. En effet, un tel élargissement proportionnel à *K* autour de chaque raie semble être le résultat d'une distribution presque gaussienne de déplacements de Knight. Cela suggère que la densité électronique diffère de site en site²³ [42, 25]. Comme l'élargissement proportionnel se manifeste de nouveau sous 50K à cause de l'apparition d'un faible moment lié au spins localisés,

²²Ces températures, déterminées à l'aide du changement de concavité de la résistivité des deux composés, correspondent en fait aux températures sous laquelle on retrouve des changements de $\rho(T)$ sur environ 2 décades.

²³On peut aussi songer à un certain désordre orientationnel qui amènerait une répercussion évidente sur K_{zz} (Annexe A). Même si cette possibilité intéressante nous permettrait d'expliquer les rapports *largeur*/*K* quelque peu différents, on se doit de la laisser de côté car elle nécessite que certains dimères soit désorientés d'un angle aussi grand que 15°, désorientation qu'aucune étude RX n'a encore démontrée.

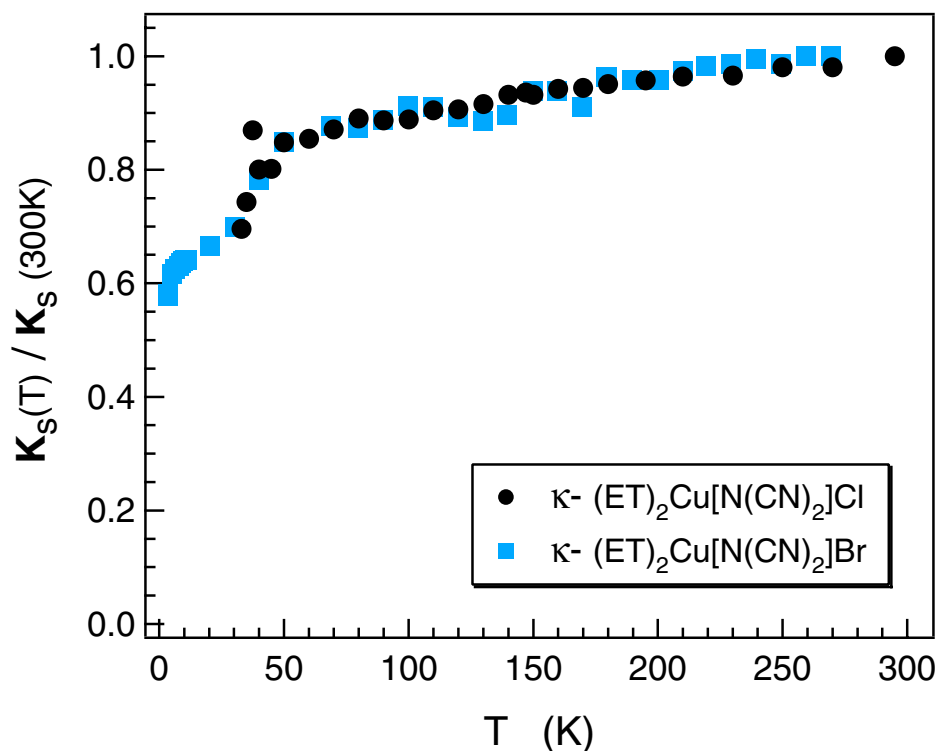


FIG. 3.18 – Déplacements de Knight du $\kappa\text{-Cl}$ et du $\kappa\text{-Br}$. Les données sur le brome sont tirés de la thèse de H. Mayaffre. Pour le $\kappa\text{-Cl}$, nous avons utilisé le déplacement du doublet 3 puisque la meilleure définition de cette raie offre un résultat plus fiable à basse température (fig. 3.13).

cette hypothèse semble à priori assez justifiée. Cependant, jusqu'à maintenant, personne ne peut dire si la distribution de densité électronique est dû à un léger désordre positionnel des molécules ou si elle est le résultat d'une modulation incommensurable par rapport au réseau.

Dans le $\beta_L\text{-(ET)}_2\text{I}_3$ par exemple, il existe un élargissement pareil au nôtre qui coïncide avec l'apparition d'une distortion incommensurable de la densité électronique vers 180K [104, 105]. Selon Vainrub, l'auteur de l'étude RMN [104], ce phénomène pourrait avoir pour origine le gel des groupements éthyliques vers 200K. En effet, sous cette température, les molécules adoptent une variété de conformations²⁴ qui dessinent une modulation incommensurable avec le réseau [10]. Le désordre partiel apporté par le gel engendrerait ainsi un potentiel hydrostatique désordonné pouvant conduire à une localisation faible d'Anderson [106]. En ce qui concerne le $\kappa\text{-Br}$ et le

²⁴ ...i.e. conformations intermédiaires aux conformations parfaitement éclipsée et parfaitement alternée.

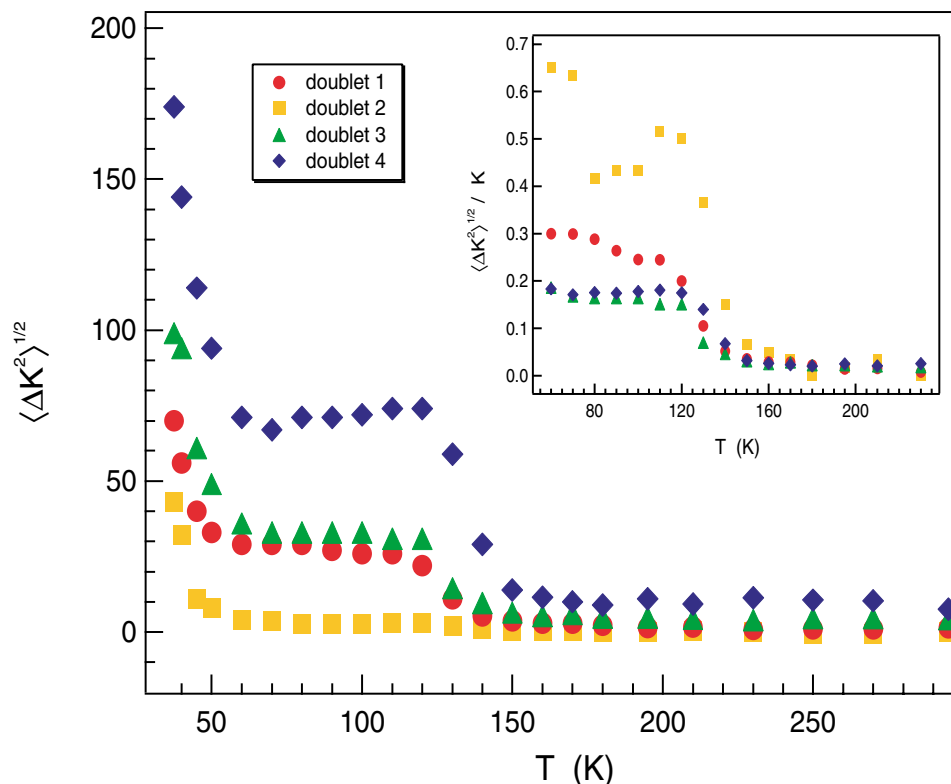


FIG. 3.19 – Largeurs des raies en fonction de la température. Insert : Vérification de la proportionnalité entre la largeur et le déplacement de Knight : rapport $largeur/K$ de chaque doublet pour la gamme de température entourant la transition à 150K.

κ -Cl, s'il y a désordre sur la conformation, il serait non seulement de faible amplitude mais aussi aléatoire puisque les rayons X ont montré que les molécules adoptent toutes une conformation éclipsée [6].

Pour leur part, Mayaffre et Deluzet tentent d'expliquer leurs résultats en s'appuyant sur une étude rayons X effectuée sur le κ -Br [107]. Nogami et collaborateurs ont en effet trouvé une transition vers 200K, présumément causée par un déplacement des chaînes d'anions suite au gel des éthyles. En fait, une chose est sûre : la transition se manifeste principalement à travers un dédoublement de la cellule unité en direction $\vec{c}$. A première vue, cette transition ne semble donc pas vraiment en mesure de fournir une explication pour le caractère non-commensurable de l'élargissement. Cependant, comme le fait remarquer Deluzet et collaborateurs, une incertitude

demeure sur la paramètre de réseau $\vec{b}$ puisque les rayons X n'ont pas pu en déterminer la valeur. Pour eux, il reste donc envisageable qu'une modulation incommensurable puisse exister dans cette direction²⁵.

Dans le cas du κ -Cl cependant, les mesures RX n'ont décelé aucune évidence de transition structurale [107]. De plus, comme notre élargissement se produit sous une température quand même plus basse (<150K), on est en droit de se poser encore beaucoup de questions sur le lien entre les deux phénomènes. Néanmoins, il est fort à parier que l'élargissement soit le résultat d'une transition structurale. La présence d'une transition impliquant directement les spins électroniques semble en effet peu probable puisqu'aucune anomalie n'est décelable sur le T_1 ou sur le déplacement de Knight²⁶. D'ailleurs, dans le cas du Brome, l'élargissement reste présent même sous la température critique supraconductrice [42, 25, 49].

3.3 Résumé

Nous avons rassemblé dans ce chapitre toutes les données obtenues à pression ambiante. Parmi celles-ci, on se doit évidemment de mentionner le temps de relaxation nucléaire et le déplacement de Knight qui ont permis une comparaison intéressante entre le composé antiferromagnétique κ -Cl et le composé supraconducteur κ -Br. Ces deux types de mesures nous ont en effet démontré que les composés se comportaient exactement de la même façon au-dessus de 50K mais qu'ils se différenciaient ensuite radicalement sous cette température. Pour le κ -Cl, l'augmentation considérable de $T_1 T^{-1}$ à cet endroit mène directement à une transition antiferromagnétique à 28K. Pour le κ -Br au contraire, le $T_1 T^{-1}$ subit une diminution brusque qui conduit le composé vers un état supraconducteur à 11.6K. De son côté, même si le déplacement de Knight du κ -Cl montre une chute de $\mathcal{N}(E_F)$ sous 50K en tout point identique à celle du κ -Br, il semble que la nature de celle-ci soit bien différente. L'élargissement des raies et la dérive du spectre ^{13}C ont tout lieu d'indiquer que le pseudo-gap du κ -Cl est antiferromagnétique, par opposition au κ -Br qui présente un pseudo-gap plutôt supraconducteur. En dépit de cette différence, il reste néanmoins que la coïncidence parfaite des pseudo-gaps est très suggestive quant à la possibilité que les mêmes mécanismes physiques soient à l'origine de l'antiferromagnétisme et de la supraconductivité.

²⁵On ne peut pas non plus exclure la possibilité d'avoir un léger désordre positionnel des molécules le long de ce même axe.

²⁶Tout comme De Soto [100], il y a peut-être un léger dénivellement à 120K mais aucune des mesures ne permet d'établir ce fait hors de tout doute.

Une autre question intéressante se voit soulevée par l'étonnante capacité du champ magnétique à hausser la température de Néel. Pour l'instant, on peut envisager que cet effet résulte d'une compétition entre la frustration et le canting mais il est évident que cet aspect requière un examen théorique et expérimental plus approfondi. Une meilleure connaissance du spectre et du comportement du pic de T_1^{-1} à très basse température pourrait peut-être s'avérer également d'une certaine utilité car elle permettrait de vérifier si une phase verre de spins est présente dans le diagramme $T - H$ de notre composé.

Chapitre 4

Le κ -Cl sous pression

Nous en venons maintenant à l'étude de notre composé sous pression. Comme nous l'avons déjà mentionné, l'objectif premier de notre étude est d'établir un diagramme de phase le plus complet et précis possible. La détermination des lignes de transition est en effet importante car elle permet de préciser la manière dont les phases compétitionnent entre elles et, par le fait même, de fournir certains indices sur la force des corrélations électroniques dans ces systèmes.

Pour donner une première vue d'ensemble, nous allons présenter sans plus attendre le diagramme de phase que nous avons obtenu. Nous décrirons ensuite dans les sections subséquentes, les différentes expériences qui ont servi à déterminer chacun des traits distinctifs que comporte le diagramme. Quelques résultats complémentaires ayant pour but de clarifier un peu la nature de la coexistence AF/SC seront ensuite présentés. Lorsque tous nos résultats auront enfin été détaillés, nous pourrons revenir sur le diagramme de phase pour effectuer une discussion plus approfondie.

4.1 Diagramme de phase $P - T$ du κ -Cl

La figure 4.1 dévoile la pièce centrale du présent travail : le diagramme de phase du κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Cl. Il contient plusieurs caractéristiques intéressantes dont la plus importante est sans nul doute l'étroite proximité entre l'antiferromagnétisme (AF) et la supraconductivité non-conventionnelle (U-SC). En effet, non seulement trouve-t-on une transition premier ordre entre ces deux phases (*ligne double*) mais on y découvre également une coexistence de celles-ci sur une gamme plus ou moins étendue de pressions (*zone ombragée*).

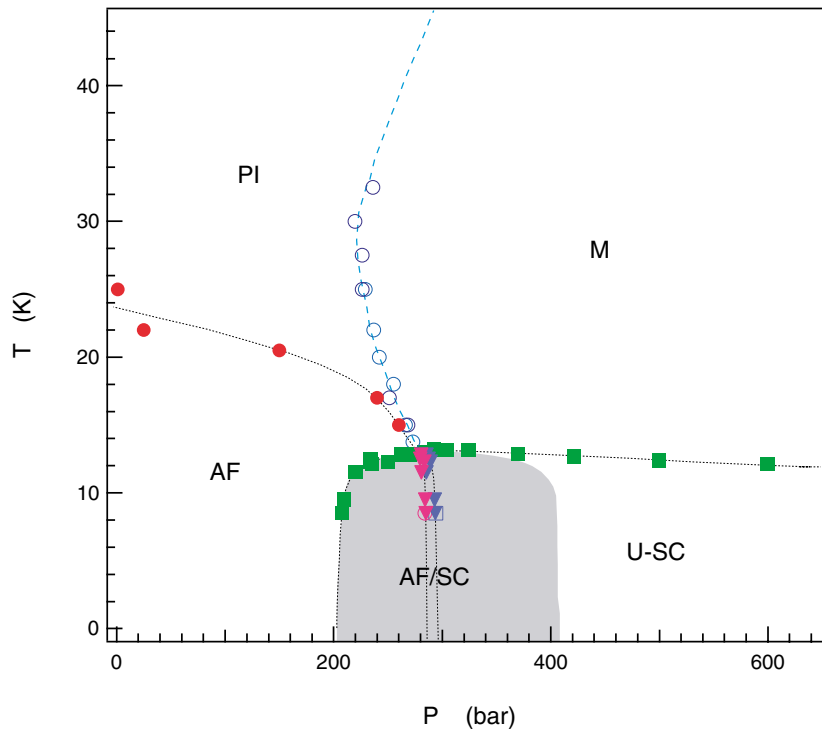


FIG. 4.1 – Diagramme de phase T - P du κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Cl. On y retrouve en tout 4 phases : paramagnétique isolante (PI), métallique (M), supraconductrice (non-conventionnelle) (U-SC) et enfin, antiferromagnétique (AF). La région ombragée représente une zone de coexistence AF/SC.

On peut voir aussi que le diagramme révèle une compétition marquée entre la phase isolante paramagnétique (PI) et la phase métallique non-conventionnelle (M). Cette compétition s'exprime par la présence d'une ligne premier ordre (cercles vides) terminée par un point critique à 32.5K. Au-delà de cette dernière température, le passage d'une phase à l'autre s'effectue plutôt de façon continue ("cross-over").

Enfin, une dernière caractéristique, mais non la moindre, est la convergence apparente de toutes les lignes de transitions vers un point privilégié du diagramme¹; point correspondant notamment à la température de transition optimale pour la supraconductivité $(P^*, T^*) \simeq (282 \text{ bar}, 13.1 \text{ K})$. Nous débatterons plus en détail cette question, ainsi que l'ensemble des points mentionnés plus haut, lorsque nos résultats expérimentaux auront été présentés et discutés.

¹On ne peut cependant exclure la possibilité que les lignes AF/PI et PI/M fusionnent en une seule et même ligne un peu au-dessus de (P^*, T^*) puisqu'il est clair qu'il existe toujours une certaine erreur sur les points expérimentaux.

4.2 La phase antiferromagnétique

Pour repérer aisément l'apparition de la phase antiferromagnétique ou pour détecter la présence de simples fluctuations magnétiques, la RMN figure à coup sûr parmi les meilleures techniques expérimentales. Son seul inconvénient est qu'elle nous oblige à travailler sous champ, ce qui est quelque peu gênant lorsqu'on souhaite obtenir le diagramme de phase en champ nul². On peut cependant pallier raisonnablement à ce problème en travaillant à bas champ ($H_0 = 0.5\text{T}$)³; comme nous le verrons plus tard, la concordance entre mesures RMN et susceptibilité AC suggère que le diagramme obtenu est, à toute fin pratique, celui en champ nul.

4.2.1 Suppression de la phase AF

C'est donc à l'aide des résultats de la figure 4.2 que nous avons pu déterminer la ligne de transition sous laquelle apparaît une phase antiferromagnétique (cercles pleins, fig. 4.1). Comme prévu, l'augmentation de la pression oblige le pic de relaxation à se déplacer vers les plus basses températures. La diminution de T_N qui y correspond est tout d'abord de -0.025 K/bar mais elle devient beaucoup plus rapide à l'approche de la pression critique (fig. 4.1).

La baisse importante de l'intensité du pic passé 150 bar est également une autre manifestation de la suppression de la phase antiferromagnétique. A 275bar déjà, il devient difficile de distinguer un pic dans la relaxation. Bien que les données ne permettent pas une analyse quantitative très fiable pour l'exposant critique⁴ on peut quand même tenter une estimation de son évolution en pression. On obtient $x = 0.79 \pm 0.06$ à 25bar⁵ et $x = 0.35 \pm 0.06$ à 240bar, indiquant ainsi que l'exposant critique a plutôt tendance à diminuer à l'approche de (P^*, T^*) ; contrairement à ce que de précédents travaux pouvaient laisser entendre. En effet, à l'aide de la théorie SO(5) – théorie qui unifie le comportement des phases AF et SC à travers un seul superspin de 5 composantes⁶ – Murakami *et al.* obtiennent une augmentation de l'exposant x en concordance avec les données expérimentales de Kawamoto *et al.* pour le $\kappa\text{-Cl}$ et le $\kappa\text{-Br}$ deutéré [62]. Le

²Étant donné la suppression de la supraconductivité pour des champs relativement faibles [42, 35] et l'augmentation de T_N en champ, le diagramme de phase risque d'être passablement dépendant du champ statique H_0 .

³Cette valeur encore un peu haute est justifiée par une certaine limitation du rapport signal/bruit et de la disponibilité des capacités d'accord.

⁴La dépendance en température du taux de relaxation a été avant tout mesuré pour obtenir T_N et non les exposants.

⁵Cette valeur de l'exposant critique à pression quasi-ambiante diffère de celui donné à la section 3.1.2 à cause de l'effet du champ sur le pic de T_1^{-1} (sec. 3.1.3).

⁶Plus précisément, le superspin est formé des trois composantes x , y et z de l'aimantation AF et des deux composantes réelle et imaginaire du gap SC.

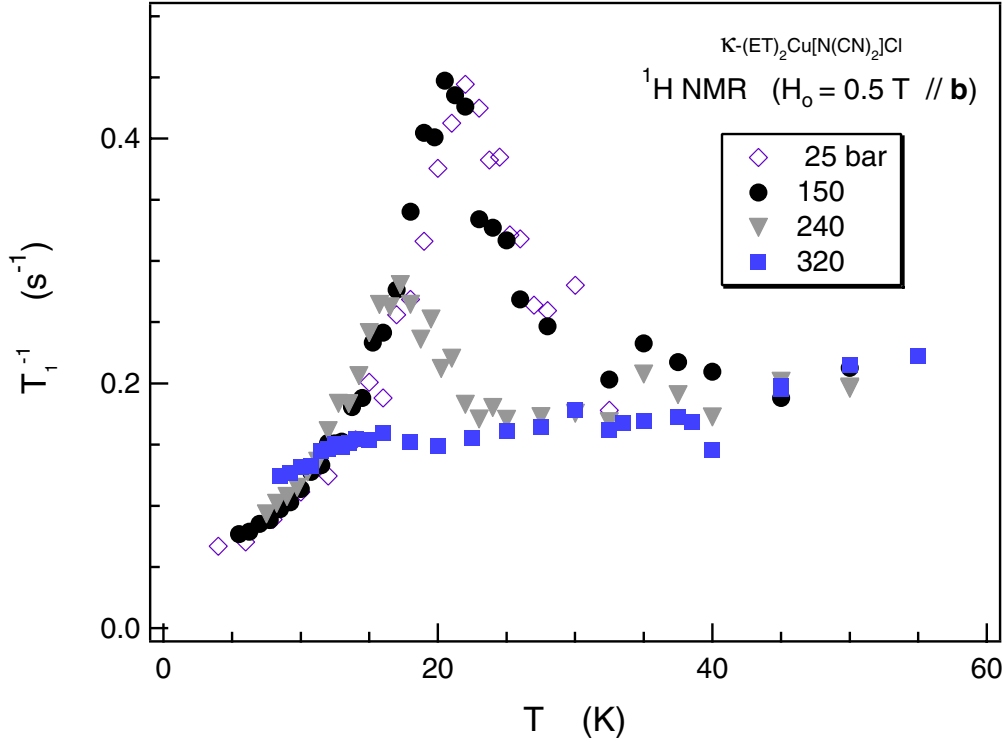


FIG. 4.2 – Évolution en pression du taux de relaxation des protons. Le champ magnétique H_0 est appliqué perpendiculairement aux plans.

désaccord entre nos résultats et ceux de Kawamoto *et al.* s'explique assez aisément par le fait que ces derniers ont eu recours à deux membres différents de la famille des BEDT dont l'un est, de surcroît, extrêmement sensible à la vitesse de refroidissement. La hauteur du pic de T_1^{-1} du κ -Br deutéré est en effet très variable comme on peut le constater dans les références [60] et [24]. Nos résultats, obtenus sur un seul et même échantillon, semblent donc aller à l'encontre de l'approche SO(5) préconisée par Murakami *et al.* pour le comportement en pression des exposants critiques.

4.2.2 Persistance des corrélations AF

Au-delà de la pression critique P^* , on constate un fait assez surprenant. En effet, on s'attendait à ce que la pression supprime progressivement les corrélations AF de courte portée pour laisser entrevoir une diminution de la relaxation sous 50K aussi importante que celle du κ -Br. Or, il n'en est rien puisqu'à basse température, on trouve un temps de relaxation presque

constant, indiquant ainsi que des corrélations de vecteur d'onde non nul persistent jusqu'à au moins 800 bar. En effet, toutes nos courbes entre 275 et 800 bar sont à toute fin pratique identiques. L'indépendance de la relaxation sous pression ne persiste néanmoins pas indéfiniment. Lorsqu'on examine l'échantillon à 3 kbar⁷ dans une cellule pression-liquide, une nette baisse est observée sur toute la gamme de température et le comportement à peu près constant sous 40K semble avoir tout-à-fait disparu (fig. 4.3). Il semble donc, à première vue, que les corrélations magnétiques aient tendance à disparaître de façon significative pour des pressions similaires à celles nécessaires pour tuer la supraconductivité (~ 4 kbar)⁸.

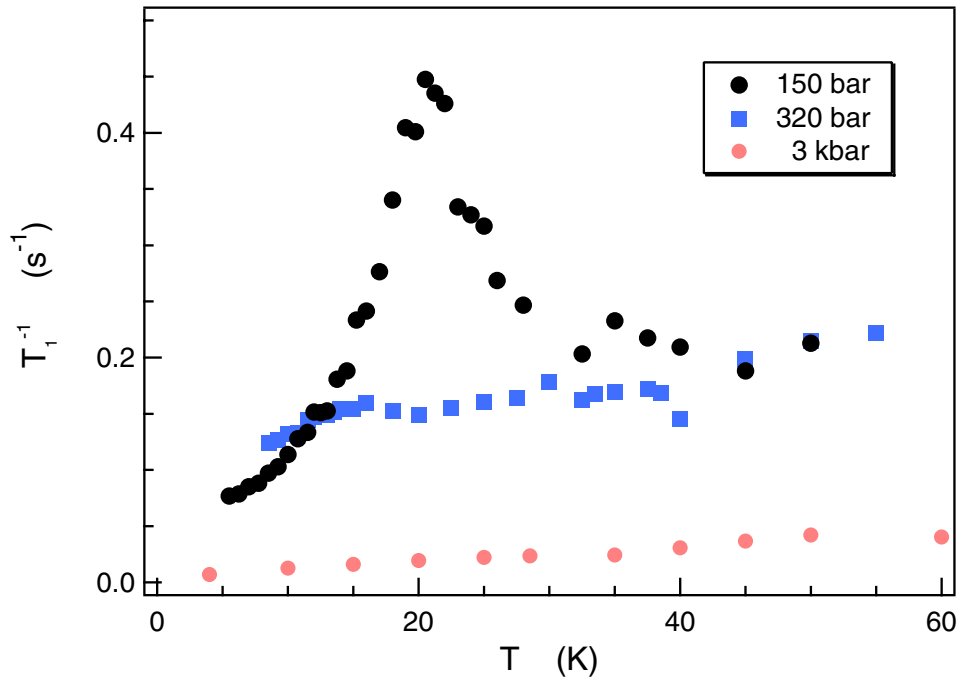


FIG. 4.3 – Comparaison de la relaxation ^1H pour des pressions situées autour de la pression critique et pour une pression beaucoup plus élevée.

⁷Pression estimée à froid.

⁸Une suggestion similaire avait été formulée pour la disparition du pseudo-gap dans le $\kappa\text{-Br}$ [25].

4.3 La phase supraconductrice

Grâce à la technique de susceptibilité AC décrite au chapitre 2, nous avons pu mettre à jour les différentes régions du diagramme de phase où la supraconductivité était présente. Cette technique *in-situ* a l'avantage de pouvoir intercaler aisément des mesures de χ' entre des mesures RMN sans nécessiter de changement dans le montage expérimental. Pour cette raison, toutes les susceptibilités présentées ici ont été obtenues en configuration parallèle i.e. que le champ radio-fréquence $\vec{H}_{AC}$ était dirigé le long des plans conducteurs.

Dans cette orientation, la longueur de pénétration atteint une valeur de $200\mu\text{m}$ [108], ce qui signifie que le diamagnétisme parfait ($-4\pi\chi' = 1$) ne pourra jamais être atteint. On doit plutôt s'attendre à obtenir une valeur de saturation à température nulle d'environ 0.45 comme pour l'échantillon supraconducteur $\kappa\text{-Br}^9$. C'est effectivement la valeur que l'on obtient au-dessus de 400 bar, ce qui nous permet de considérer qu'au-delà de cette pression, la supraconductivité est complète. Sous 400 bar cependant, le signal d'écrantage révèle quelque chose de très particulier comme on peut le voir à la figure 4.4. En effet, la saturation à basse température plafonne de moins en moins haut au fur et à mesure qu'on réduit la pression; la plus forte variation étant autour de 283 bar. Un très faible signal subsiste encore à 235 bar mais sous 200 bar, le signal semble avoir totalement disparu. Un tel comportement de la saturation suggère fortement que la supraconductivité occupe une portion de l'échantillon de plus en plus faible lorsque la pression est abaissée de 400 à 200 bar.

Un autre fait marquant est la présence d'un hystérésis dans cette même gamme de pression. On remarque que l'écart entre montées et descentes en température est particulièrement prononcé lorsque la pression se situe dans la zone de forte variation de la saturation (283 bar). La présence d'un tel hystérésis, ajouté au changement graduel de la proportion de phase supraconductrice, semble indiquer que la supraconductivité compétitionne avec la phase AF à travers une transition premier ordre, vraisemblablement située aux alentours de 283 bar.

Afin de mieux visualiser le comportement en pression du plateau de saturation et situer plus exactement la transition en question, nous pouvons profiter du principal avantage de la technique pression-gaz i.e. la possibilité de pouvoir balayer la pression à froid tout en maintenant la température constante. En se plaçant ainsi à 8.5K, on peut voir que les premières traces d'écrantage commencent à apparaître vers 200 bar. Cet écrantage s'accroît ensuite considérablement autour de 290 bar, puis se calme pour demeurer enfin constant au-delà de 400 bar (fig. 4.5). Un comportement semblable peut également être observé pour des températures plus

⁹La valeur de saturation, calculée ici pour notre cristal, dépend des dimensions de l'échantillon comme on peut le voir dans la formule 2.49.

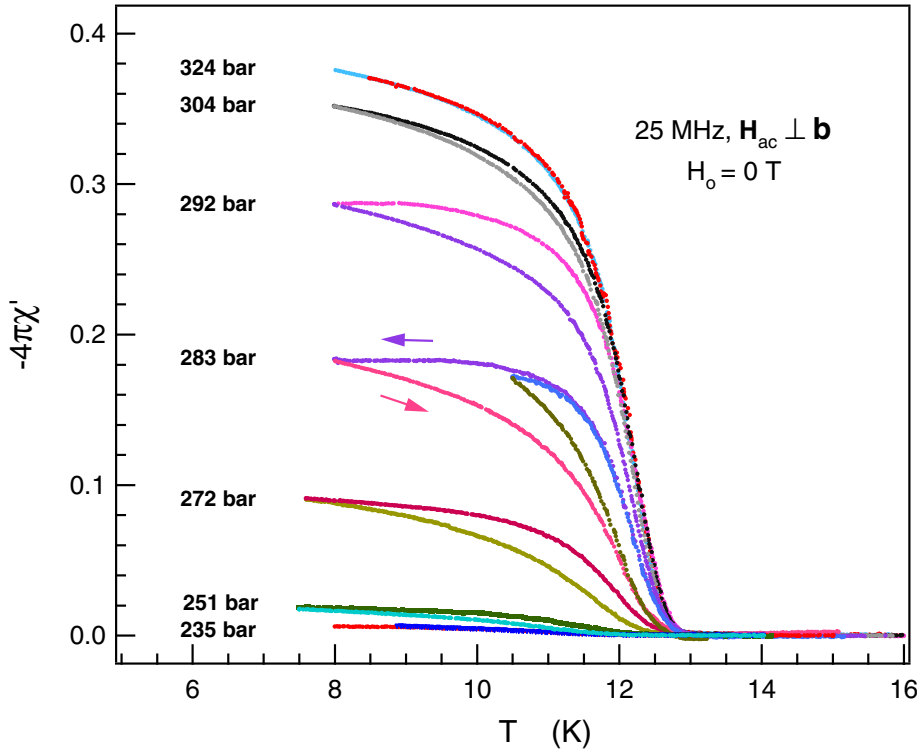


FIG. 4.4 – Partie réelle de la susceptibilité AC en fonction de la température pour des pressions situées autour de la pression critique.

élevées, avec comme seule différence que le plateau "haute pression" fait de plus en plus place à une rediminution de l'écrantage (en raison de la croissance de la longueur de pénétration à l'approche de l'état normal¹⁰).

Ainsi, c'est en reportant sur le diagramme de phase le point de variation maximale de chacune des courbes que nous avons pu déterminer la ligne de transition AF/SC, imagée à la figure 4.1 par les triangles inversés. Le dédoublement de la ligne reflète simplement la présence d'un hystérésis, dont la valeur au niveau du point d'inflexion est de 10 bar (fig. 4.5). En l'absence de phénomènes de métastabilité (voir Annexe B), l'emplacement de la transition premier ordre dans le diagramme se situerait en fait entre ces deux lignes. Dans notre cas, non seulement avons-nous des métastabilités causant un hystérésis mais celles-ci se révèlent également d'une longévité

¹⁰En effet, on frôle de très près la ligne SC/N quand le balayage de pression est effectué à des températures proches de $T_c(P)$.

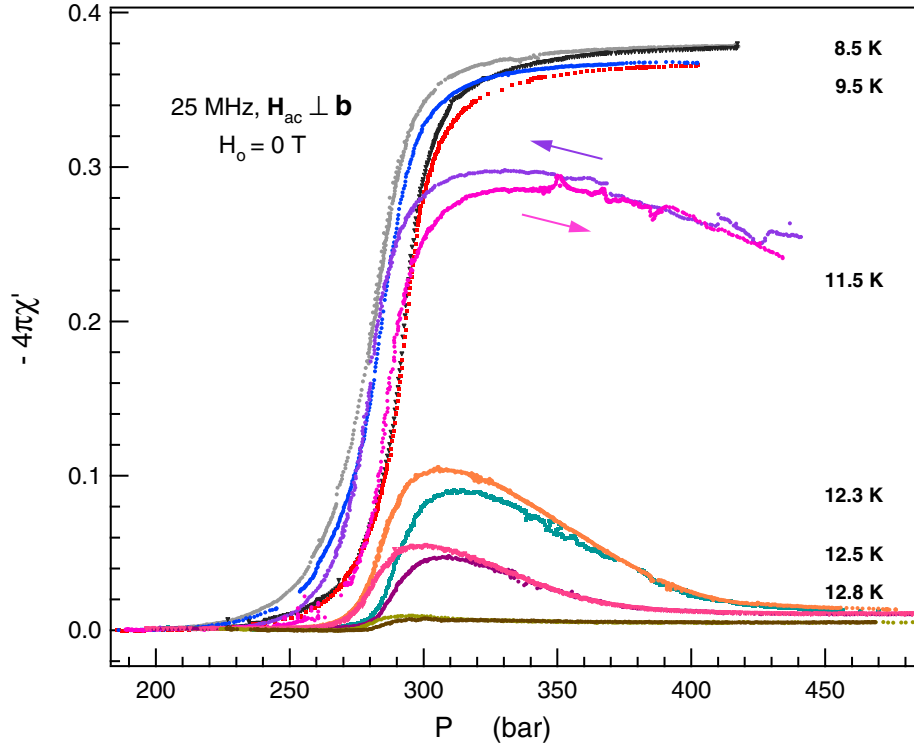


FIG. 4.5 – Balayages en pression de la susceptibilité réelle à diverses températures.

remarquable. En effet, l'observation de χ' à température et pression fixes sur des périodes allant jusqu'à 24h, n'a pas permis de constater une diminution de la phase minoritaire. Ainsi, à l'échelle de temps de la plupart des expériences, une coexistence apparemment stable des deux phases peut être observée.

4.3.1 Métastabilité et coexistence

La coexistence semble même aller au-delà de la métastabilité puisqu'il ne semble pas nécessaire de traverser la transition 1er ordre pour obtenir une phase minoritaire. En effet, les balayages en température de la figure 4.5 révèle qu'une apparition de la phase supraconductrice est possible même lorsque la pression se situe bien à gauche de la ligne premier ordre (fig. 4.1). Il reste néanmoins que l'existence de la supraconductivité ne semble pas favorable pour des pressions inférieures à 200 bar puisque la température critique subit une baisse de plus en plus importante

au fur et à mesure que la pression passe de 282 bar à 200 bar (carrés, figure 4.1)¹¹. Une semblable diminution de T_c a d'ailleurs également été remarquée par Sushko et Andres [109].

Pour toutes ces raisons, il semble pertinent d'ajouter dans notre diagramme une zone qui délimite le domaine de coexistence. La région ombragée représentée à la figure 4.1 a donc été déterminée à l'aide des balayages de la figure 4.5, en utilisant pour chacune des courbes le domaine de pression défini par l'hystérésis. Nous laisserons toutefois momentanément de côté les questions que soulève la présence de la coexistence car les présents paragraphes ont surtout pour but de décrire la manière dont le diagramme a été obtenu.

4.4 Analyse de la transition AF/SC par RMN

Certains indices d'une transition premier ordre semblent être présents sur le signal d'écrantage supraconducteur. Mais qu'en est-il exactement pour l'antiferromagnétisme ? La meilleure façon de répondre à cette question est sans nul doute de regarder le comportement en pression du paramètre d'ordre AF.

Comme on a eu l'occasion de le voir à la figure 3.4, on peut avoir accès à l'aimantation alternée du sous-réseau en ayant recours aux spectres RMN ^1H . La figure 4.6 montre la série de spectres que nous avons obtenu à 8.5K pour des pressions allant jusqu'à 500 bar. A 15 bar, nous avons un spectre large avec structures, caractéristique de la phase AF. On retrouve cette même forme jusqu'à environ 200 bar puis, passé ce point, des changements importants commencent à apparaître dans le spectre. Tel qu'attendu, la largeur du spectre diminue, signe que l'aimantation du sous-réseau tend à disparaître. Cependant, si on poursuit un examen plus attentif, on constate que les bords du spectre diminuent d'intensité au lieu d'augmenter comme on serait en droit de s'y attendre pour une transition du second ordre. En même temps, on peut remarquer que le pic central du spectre gagne en intensité, ce qui semble indiquer que la supraconductivité s'établit déjà pendant que l'antiferromagnétisme commence à disparaître. Tous ces changements s'opèrent sur une gamme de pression relativement large (200 - 400 bar) mais on note que la variation la plus accentuée se situe sans conteste entre 286 et 294 bar, c'est-à-dire sur moins d'une dizaine de bars. Pour des pressions supérieures à 400 bar environ, le spectre ne change plus d'aspect et conserve une forme typique au spectre de l'état supraconducteur.

¹¹La température critique a été défini à partir de l'amorce en température et/ou en pression de χ'_{AC} ("onset" de χ'_{AC}). Au-dessus de 282 bar, on retrouve une température critique et une dépendance $dT_c/dP \sim -3.8$ K/kbar qui corroborent de précédents résultats dans cette région [109, 65].

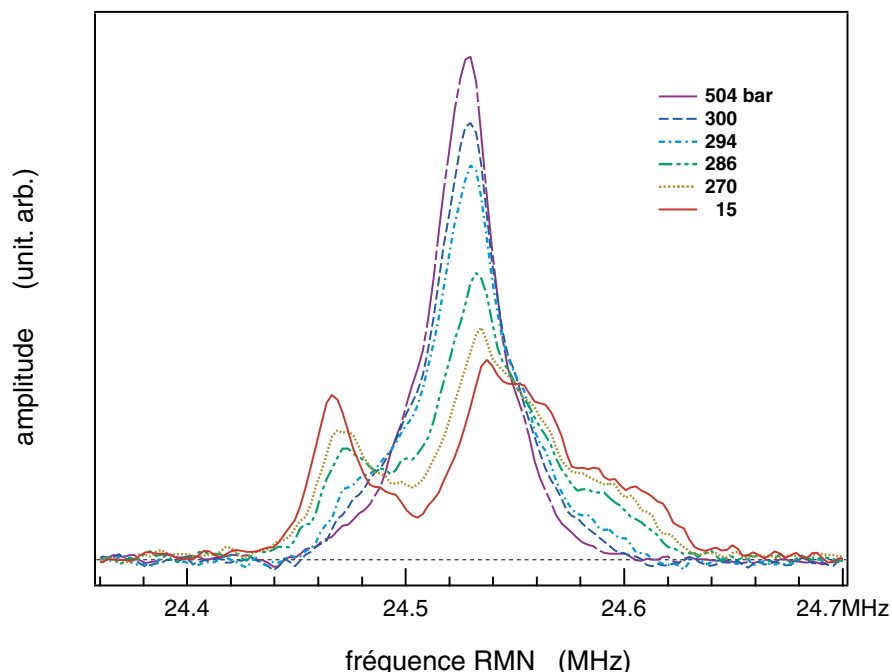


FIG. 4.6 – Spectres RMN ^1H obtenus à diverses pressions.

Afin de visualiser les choses de manière un peu plus quantitative, nous avons tenté de reproduire les spectres expérimentaux à l'aide d'une superposition de deux spectres¹² : l'un antiferromagnétique, l'autre supraconducteur. La composante du spectre attribuable à la supraconductivité est assez simple à suivre en pression puisque sa forme ne varie pas en principe. Ainsi, nous avons utilisé un simple lissage du spectre à 504 bar et avons réajusté son amplitude pour chacune des pressions. Le spectre AF quant à lui, demande un traitement beaucoup plus délicat puisque son aspect varie considérablement au fur et à mesure que l'aimantation du sous-réseau se met à changer. Pour reproduire le plus fidèlement possible son évolution, nous avons développé un programme qui simule les champs locaux ressentis par les protons (Annexe C). Un premier ajustement des paramètres¹³ est effectué sur le spectre à 15 bar, puis les spectres subséquents sont obtenus en n'adaptant que l'amplitude et la valeur de l'aimantation

¹²Une première analyse à l'aide du second moment du spectre en fonction de la pression [66] laissait entrevoir qu'il était essentiel de procéder par superposition. En effet, le comportement du second moment présente un comportement étrange, attribuable au fait que le changement d'aimantation est confondu avec les variations des proportions AF et SC.

¹³i.e. l'orientation de l'échantillon et de l'aimantation alternée, détermination de l'angle pour le canting, etc.

alternée. Etant donné qu'on ne connaît qu'approximativement certains paramètres de la simulation (distribution de la densité électronique sur la molécule, position et angle des protons, contributions dipolaires dominantes, etc.), on ne sera pas trop étonné si l'ajustement n'est pas encore parfait (fig. 4.7). Même si l'imperfection du fit nous contraint à connaître la valeur de l'aimantation qu'à travers une estimation, elle n'est aucunement gênante pour l'obtention du comportement de l'aimantation en pression¹⁴. Par ailleurs, l'aimantation que nous avons obtenue à pression ambiante ($m = 0.25\mu_B/\text{dimère}$) ne s'avère que légèrement inférieure à l'estimation faite par Miyagawa pour le $\kappa\text{-Cl}$ ($0.4 - 1\mu_B/\text{dimère}$) et est tout-à-fait comparable à celle de Kanoda pour le $\kappa\text{-Br}$ deutéré ($0.3\mu_B/\text{dimère}$)¹⁵ [23, 24]. La réconciliation de notre valeur avec celles de la littérature semblerait donc indiquer que m se situe vraisemblablement entre 0.2 et $0.4\mu_B/\text{dimère}$.

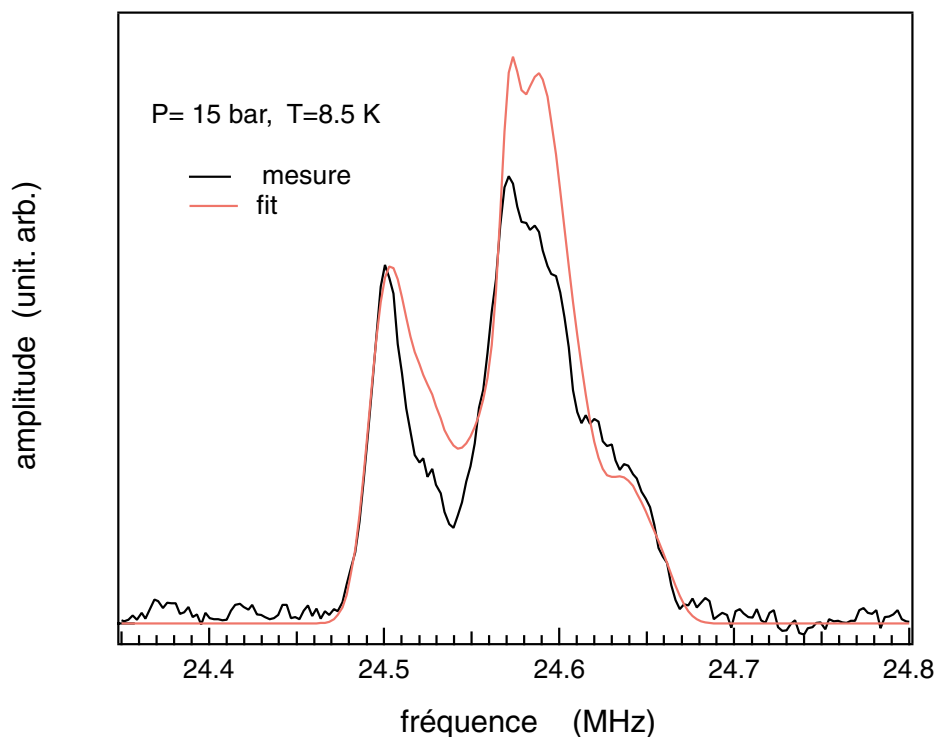


FIG. 4.7 – Reproduction du spectre obtenu à 15 bar à l'aide du programme de simulation de spectre.

¹⁴En effet, le comportement de m reste le même peu importe le choix des paramètres, en autant que ce choix reste raisonnable.

¹⁵On peut se permettre une comparaison avec le $\kappa\text{-Br}$ deutéré car la dépendance en pression de m s'avère relativement faible en-dessous de 290 bar.

Pour en revenir au comportement sous pression comme tel, nous présentons à la figure 4.8 les résultats obtenus suite à l'ajustement des spectres simulés sur ceux obtenus expérimentalement. Si on regarde d'abord la figure 4.8a, on peut voir que la portion du spectre alloué à l'antiferromagnétisme diminue considérablement au-delà de 200 bar alors que la partie SC tend à augmenter de façon complémentaire, rappelant ainsi fortement la courbe d'écrantage à 8.5K (fig. 4.5). D'ailleurs, tout comme pour l'écrantage, les variations les plus rapides se situent aux alentours de 290 bar (point d'inflexion) et cessent complètement vers 400 bar. Dans toute la région de variation, on retrouve également un hystérésis dont la valeur au point d'inflexion concorde avec celle obtenue pour χ' à 8.5K (~ 10 bar). De toute évidence, l'ensemble de ces résultats nous indique qu'une coexistence AF/SC est présente entre 200 et 400 bar, ce qui conforte notre précédente détermination de la zone de coexistence.

Quant au comportement de l'aimantation alternée, présenté à la figure 4.8b, il apporte un élément d'appui incontournable en faveur d'une transition AF/SC premier ordre. En effet, l'aimantation varie assez peu en augmentant la pression ($\simeq 0.097\mu_B/(\text{dimère.kbar})$) puis subit tout-à-coup une chute importante vers 290 bar. Cette variation soudaine, accompagnée d'un hystérésis d'environ 10 bar, laisse relativement peu d'ambiguïté sur l'ordre de la transition.

4.5 La transition PI/M

Comme nous avons eu l'occasion de le constater à la figure 1.11, l'évolution de la résistance sous pression semble indiquer que l'état normal passe d'un état semi-conducteur à un état métallique dans la même gamme de pression où l'état fondamental change d'antiferromagnétique à supraconducteur. Il est donc naturel de poser la question suivante : le passage de la phase paramagnétique isolante à la phase métallique non-conventionnelle se fait-elle aussi de façon brusque (transition) ou se fait-elle au contraire de manière plus graduelle (cross-over) ? Et s'il s'agit d'une transition, est-elle du même ordre que la transition AF/SC ?

Pour répondre à ces questions, nous avons tenté de mettre à profit le fait que la susceptibilité AC est en principe sensible au changement d'épaisseur de peau (éq. 2.49). En balayant la pression, nous avons effectivement pu repérer un faible signal diamagnétique (fig. 4.9). Le comportement de ce dernier semble montrer que les propriétés métalliques apparaissent de manière assez brusque avec la pression. La présence d'un faible hystérésis suggère de plus que la transition est de nature premier ordre (insert fig. 4.9).

Le caractère premier ordre de la transition semble cependant s'affaiblir en augmentant la température : on peut en effet constater que le saut de diamagnétisme et l'hystérésis perdent

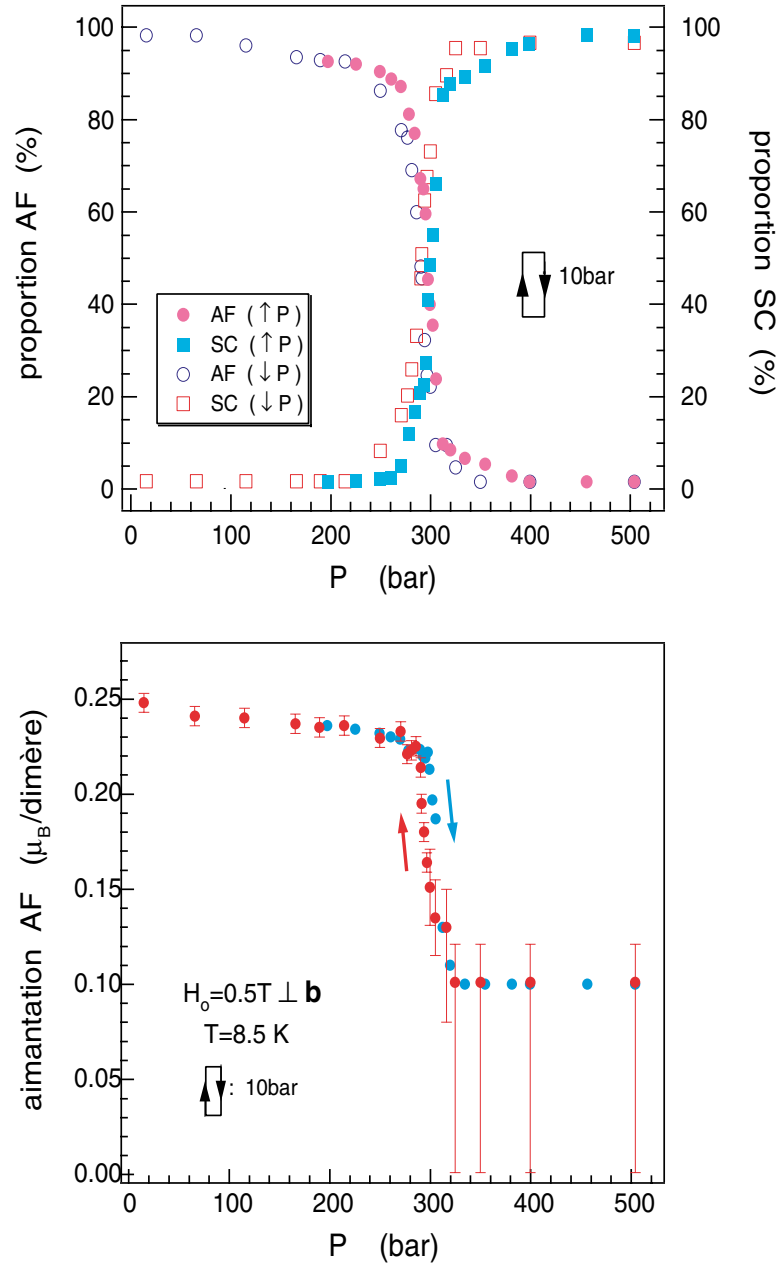


FIG. 4.8 – (a) Evolution en pression des proportions AF et SC trouvés par simulation des spectres à 8.5K. (b) A la même température, le comportement en pression de l'aimantation du sous-réseau. L'incertitude importante sur les points passé 325 bar provient de la difficulté de discerner la partie AF, peu intense dans cette région, à travers les pieds du spectre SC.

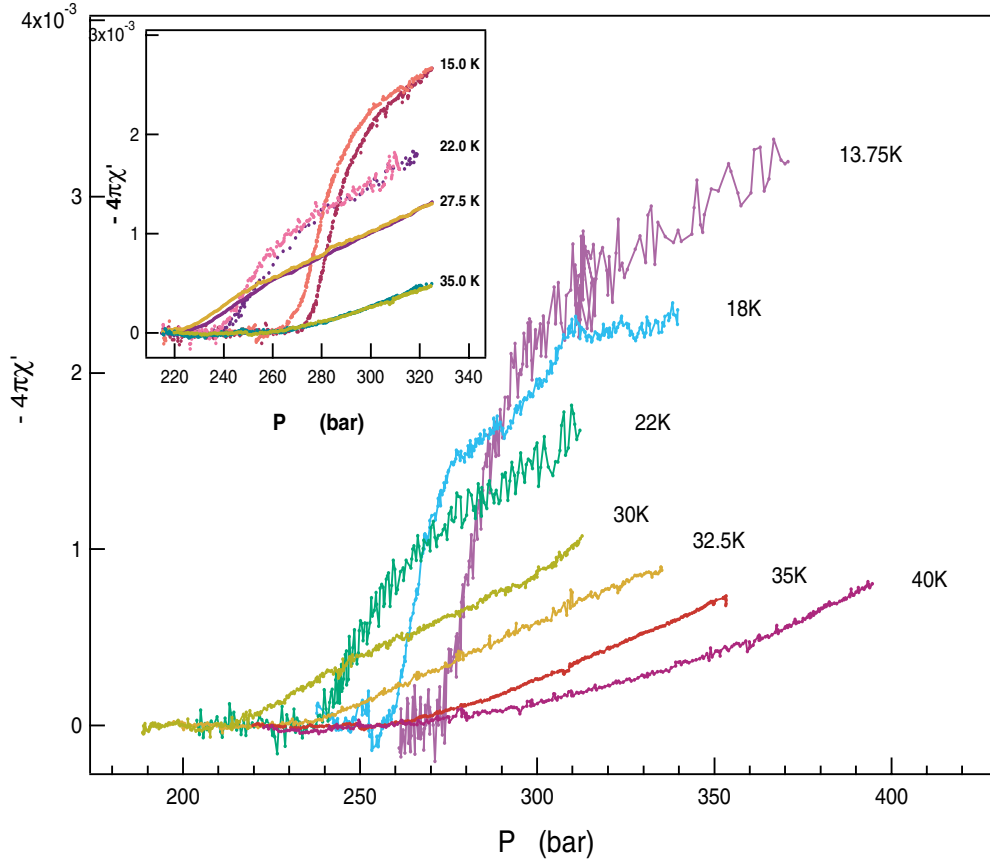


FIG. 4.9 – Comportement en pression de la susceptibilité réelle pour des températures situées au-dessus de T^* . Insert : l’hystérésis à différentes températures.

peu à peu de l’ampleur. Passé 32.5K, les courbes de χ'_{AC} montrent même un comportement plutôt concave, signe que le passage de la phase paramagnétique isolante (PI) à la phase métallique (M) se fait plutôt de façon continue. L’affaiblissement de la transition premier ordre, ainsi que le comportement de type “cross-over” au-delà de 32.5K, indiquent assez clairement que la ligne de transition PI/M se termine sur un point critique situé en $(P_0, T_0) \simeq (220 \text{ bar}, 32.5 \text{ K})$. Cet état de faits semble d’ailleurs très bien corroborer les mesures de résistivité obtenues par Ito [35]. Sur son diagramme présenté à la figure 4.10a, on peut voir qu’une ligne de transition très semblable à la nôtre a été obtenue. Cette ligne, qui correspond aux points de variation subite de la résistivité, montre elle-aussi que pour certaines pressions, il est possible de passer successivement d’un état isolant à un état métallique puis, à nouveau à un état isolant en abaissant la température (fig. 4.10b).

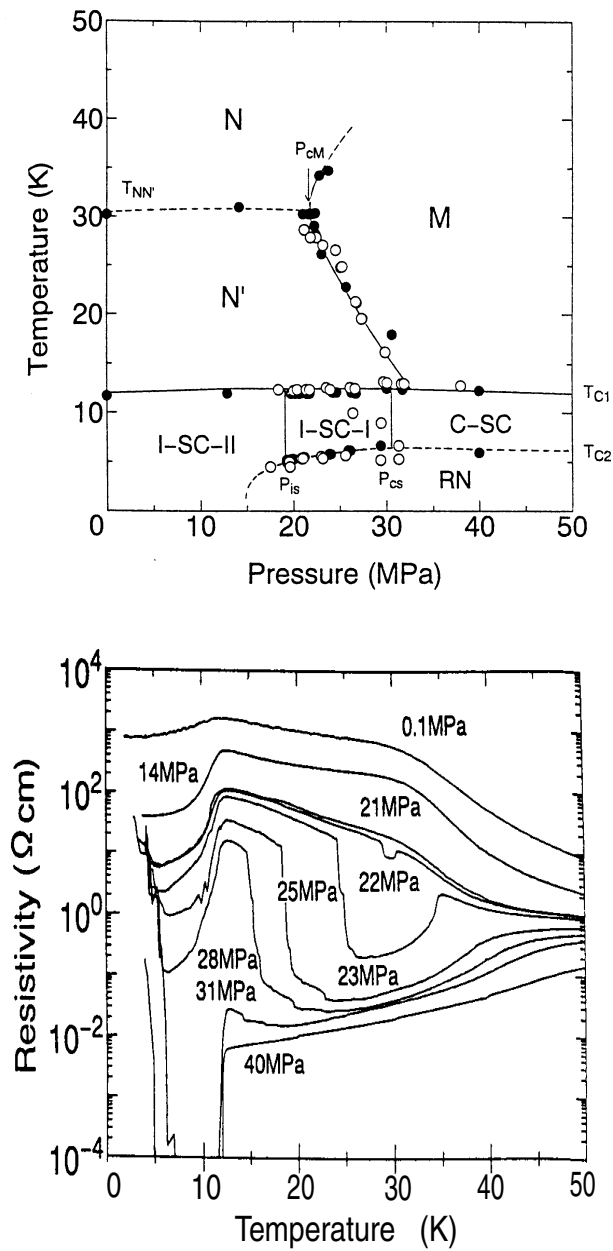


FIG. 4.10 – (a) Diagramme de phase du κ -(ET) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Cl selon Ito [35]. (b) Résistivité du κ -Cl mesurée par Ito à diverses pressions. A noter : les variations de résistivité sont à l'échelle logarithmique.

Transition de Mott

Une telle réentrance de la phase isolante à travers une transition 1er ordre rappelle fortement le cas des composés d'oxyde de Vanadium $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ (fig. 4.11). Or, comme on le sait, cette famille a depuis longtemps servi de prototype pour l'étude de la transition de Mott. En effet, selon les premières idées de Mott, le passage de la phase isolante à la phase métallique devrait s'effectuer par l'intermédiaire d'une transition premier ordre si la répulsion coulombienne est responsable de la formation du gap isolant¹⁶ [110, 111]. La découverte de notre transition PI/M premier ordre rend donc le modèle de la transition de Mott de plus en plus attirant pour expliquer le diagramme de phase du κ -Cl.

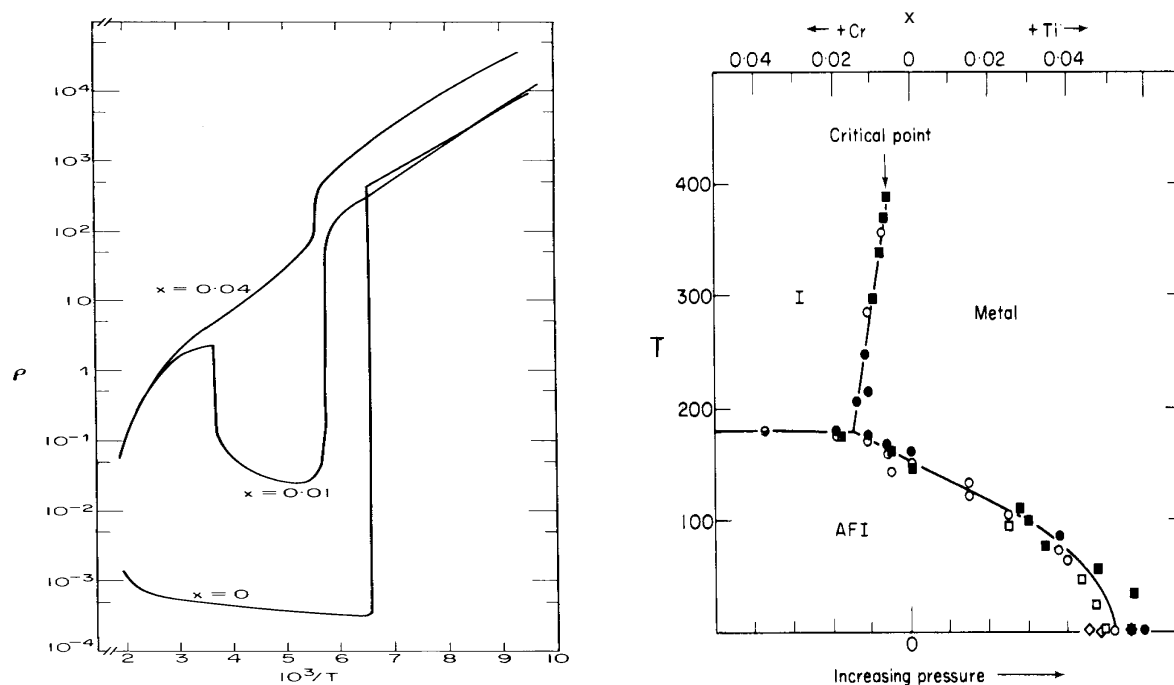


FIG. 4.11 – (a) Résistivité du $(V_{1-x}Cr_x)_2O_3$ obtenue pour différents dopages [110]. (b) Diagramme de phase des composés d'oxyde de Vanadium. On retrouve une transition premier ordre entre la phase isolante paramagnétique (I) et la phase métallique (M). Une transition de première espèce est également présente entre le métal et l'antiferromagnétisme (AFI) [112, 113].

¹⁶L'ordre de la transition résulterait en fait d'une délicate compétition entre la répulsion coulombienne et la capacité qu'ont les porteurs d'écranter cette interaction.

Parmi les travaux théoriques qui se sont consacrés à l'étude de la transition de Mott, on peut en citer un qui est particulièrement intéressant en regard de nos résultats. En effet, en partant de l'hamiltonien de Hubbard avec saut premier voisin t_{ij} et répulsion coulombienne intra-site U

$$H = - \sum_{\langle ij \rangle \sigma} t_{ij} (c_{i\sigma}^+ c_{j\sigma} + c_{j\sigma}^+ c_{i\sigma}) + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \quad (4.1)$$

et en utilisant une approche champ moyen dynamique en dimension infinie¹⁷, Georges et coauteurs obtiennent, au-dessus de la phase antiferromagnétique, une ligne PI/M premier ordre terminée par un point critique [26, 114]. Même si aucune brisure de symétrie n'est associée à ces deux phases, pareille transition s'avère possible parce que la probabilité de double occupation par site se comporte de façon très analogue à la densité volumique de la transition liquide-gaz¹⁸. Par ailleurs, une région de coexistence serait présente autour de la ligne de transition, en raison de la présence d'un pseudo-gap. Loin dans la phase isolante, lorsque la répulsion coulombienne est très forte comparativement au saut inter-site, la densité d'états présente bien-entendu les deux bandes de Hubbard de largeur $W = 4t$ séparées par un gap de valeur $U - W$ (fig. 4.12, bas). Cependant, lorsque U/t diminue en-dessous d'une certaine valeur, un pic de quasi-particules associé à la phase métallique se développe à $\omega = 0$. Tandis que le poids spectral de ce dernier prend de plus en plus d'importance, les bandes de Hubbards, elles, se déforment. Au-delà d'une certaine limite de U/t , celles-ci vont disparaître et seule la phase métallique restera présente. Concernant le pic de quasi-particules, il est intéressant de noter que le modèle prévoit que son poids spectral est lié à l'inverse de la masse effective m^* , ce qui signifie que cette dernière diverge tout près de la transition PI/M. Comme nous l'avons mentionné au chapitre 1, l'augmentation substantielle de la masse effective du κ -(ET)₂Cu(NCS)₂ sous 4 kbar tend à confirmer cette prévision du modèle et semble renforcer la pertinence du modèle de Mott pour décrire la physique de notre composé.

Il est cependant bon de noter une importante différence entre notre ligne PI/M et celle prévue par le modèle de Georges *et al.* En effet, notre ligne de transition possède une pente dP/dT *négative*, ce qui est assez inhabituel. Lorsqu'on regarde en effet la relation de Clausius-Clayperon pour la transition PI/M premier ordre :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_{PI} - S_M}{V_{PI} - V_M} \quad (4.2)$$

¹⁷Ce traitement, qui équivaut à considérer un nombre infini de voisins, peut sembler en apparence artificiel mais il s'avère pourtant d'une grande utilité. En effet, les réseaux qui possèdent plus de 6 proches voisins ont un nombre de coordination déjà suffisamment élevé pour que le modèle $D = \infty$ puisse fournir une bonne idée de la réalité.

¹⁸Comme son nom l'indique, la double occupation par site représente la probabilité moyenne de retrouver deux électrons sur un même site $\langle D \rangle = \langle n_{\uparrow} n_{\downarrow} \rangle$.

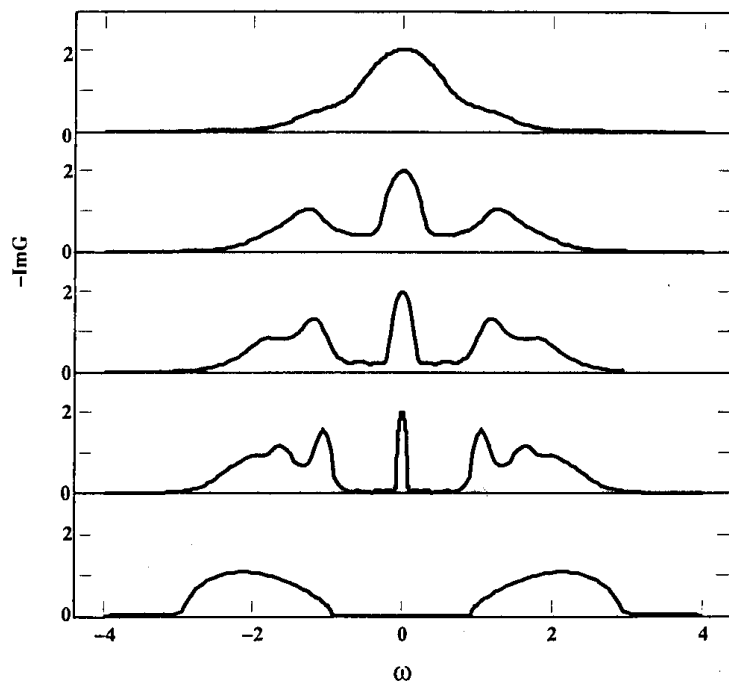


FIG. 4.12 – La densité spectrale obtenue pour diverses valeurs de U/t .

on constate que la pente doit être positive car l'entropie par porteur S et le volume par porteur V sont plus faibles pour le métal que pour l'isolant paramagnétique. Cependant, les choses risquent de changer quelque peu si des corrélations antiferromagnétiques sont présentes dans la phase PI ; celles-ci engendrent effectivement une importante diminution de l'entropie de spin. Or, dans notre composé, nous savons très bien que ce genre de corrélations existe au-dessus de la température de Néel. Il s'avère donc assez normal de retrouver une pente dP/dT qui évolue progressivement d'une valeur nettement négative à une valeur presque positive au-dessus de 30K. Cette dernière température doit en fait simplement correspondre au moment où l'entropie du métal redevient la plus faible.

Modèle du dimère

Comme nous venons de le voir, l'approche de Georges *et al.* repose entièrement sur l'hamiltonien de Hubbard, hamiltonien qui fait entrer en jeu le saut inter-site t et la répulsion intra-site U . Cet hamiltonien a une importance considérable puisqu'il est à la base de presque tous

les modèles actuels de la transition de Mott-Hubbard. Il apparaît alors essentiel d'effectuer ici une précision à propos de la répulsion coulombienne U . Pour la grande majorité des systèmes fortement corrélés, la pression a relativement peu d'influence sur la répulsion U . Dans une telle situation, le gap de Mott-Hubbard disparaît à cause de l'augmentation de la largeur de bande sous pression [9]. Dans les κ -(ET)₂X cependant, la variation en pression de U risque d'être passablement importante. En effet, par un traitement Hartree-Fock de l'hamiltonien de Hubbard, Kino et Fukuyama ont montré qu'il est qualitativement¹⁹ correct d'ignorer le saut entre molécules d'un même dimère et de considérer ce dernier comme une entité formant un site si, en retour, l'on tient compte que la répulsion intra-site doit maintenant être donnée par [12] :

$$U_{dim} = 2t_b + \frac{1}{2} \left[U_0 - (U_0^2 + 16t_b^2)^{1/2} \right] \quad (4.3)$$

où t_b est le saut intra-dimère et U_0 est la répulsion que ressentirait deux trous situés sur une même molécule. Comme la molécule est peu compressible, U_0 devrait rester constant sous pression. La variation de U_{dim} sera donc entièrement attribuable au rapprochement des molécules du dimère sous l'effet de la pression :

$$\frac{dU_{dim}}{dP} = 2 \frac{dt_b}{dP} \left[1 - \frac{4t_b}{(U_0^2 + 16t_b^2)^{1/2}} \right] \quad (4.4)$$

Malgré l'augmentation évidente de U_{dim} , l'effet des corrélations (paramétrisée par U/W)²⁰ tend pourtant à diminuer. En effet, selon Kino et Fukuyama, le saut intra-dimère serait de 0.257 eV tandis que U_0 se situerait pour sa part autour de 1 eV. Sachant ainsi que $U_0 \simeq 4t_b$, on peut montrer aisément que U_{dim}/W varie en pression de la manière suivante :

$$\frac{dU_{dim}}{dP} \simeq \frac{1}{4t_2} \left[(2 - \sqrt{2}) \frac{dt_b}{dP} - \frac{U_{dim}}{t_2} \frac{dt_2}{dP} \right] \simeq \frac{1}{4t_2} \left[0.58 \frac{dt_b}{dP} - 0.43 \frac{dt_2}{dP} \right] \quad (4.5)$$

où on a utilisé $U_{dim} \sim 0.3\text{eV}$ et $W = 4t_2$ avec $t_2 \sim 0.7\text{eV}$ (voir figure 1.2). Or, comme le fait remarquer Kino *et al.*, la pression devrait agir de façon plus marquée dans les zones

¹⁹Des différences quantitatives existent néanmoins et tendent à indiquer que l'on doit tenir compte du saut intra-dimère pour une analyse plus fine avec l'hamiltonien de Hubbard.

²⁰Certains auteurs tels que Kino et Fukuyama préfèrent paramétriser l'effet des corrélations par un U qui inclut implicitement la variation de W : $W \frac{U}{W+\delta W} \simeq U (1 - \frac{\delta W}{W})$.

moins compactes du réseau. La compression entre les sites devrait donc être beaucoup plus forte qu'entre les deux molécules qui composent les dimères, d'où une diminution notable des effets de corrélations à l'équation 4.5 ($dt_2/dP > dt_b/dP$). D'après les résultats de Kino et Fukuyama à température nulle, cette diminution des effets de corrélations devrait amener le κ -Cl à subir une transition AF/M premier ordre lorsque U/W atteint une certaine valeur située très près de l'unité²¹. Il est nécessaire de préciser ici que le gap de la phase isolante est en fait un gap de bande. En effet, l'approximation Hartree-Fock utilisée considère un couplage faible qui ne fait que modifier le recouvrement des deux bandes de conduction (cf. 1.3). Cependant, comme les κ -(ET)₂X se situent plutôt dans un régime de couplage intermédiaire, Kino et coauteurs affirment que la phase AF obtenue peut être considérée comme étant simplement la phase isolante de Mott.

Modèle du dimère et frustration magnétique

Comme le fait remarquer McKenzie [9], le modèle de Kino et Fukuyama laisse de côté la frustration qui, pourtant, peut jouer un rôle important. En effet, une augmentation de la frustration sous variation de la pression pourrait faciliter la destruction de l'antiferromagnétisme alors qu'une diminution pourrait au contraire l'aider à survivre plus longtemps. Expérimentalement cependant, la compressibilité du κ -Cl se trouve à être étonnamment isotrope [11], ce qui signifie que le rôle joué par la frustration sous variation de la pression n'est probablement pas des plus décisifs.

4.6 Coexistence AF/SC

Aux sections 4.3 et 4.4, nous avons décrit les évidences expérimentales qui nous ont conduits à inclure une zone de coexistence AF/SC dans le diagramme de phase. Jusqu'à présent cependant, nous n'avons pas encore parlé des causes possibles pouvant donner lieu à cette coexistence. Maintenant que nous avons passé en revue l'ensemble de nos résultats, il vaut la peine de revenir discuter ce point. En effet, cette propriété du diagramme est sûrement une des plus importantes à étudier car elle est peut-être en mesure de nous renseigner sur les mécanismes à l'origine de la formation des deux états fondamentaux. Une connaissance plus approfondie de la coexistence pourrait notamment permettre d'établir si celle-ci n'est que le sous-produit d'une compétition ou si la présence des corrélations magnétiques aide la stabilisation de la supraconductivité. Un tour d'horizon des différents modèles théoriques nous montrerait que l'une et l'autre de ces possibilités peut être préconisée [26, 61, 115, 116].

²¹Comme la valeur critique s'avère dépendante de t_b , il faudrait tenir compte de la diminution de t_b en pression pour déterminer de façon exacte la valeur critique. Cependant, il est clair que la valeur de t_b restera toujours assez proche de 0.257eV, ce qui permet de prédire raisonnablement la valeur critique de U/W .

Le cas des hauts-Tc est une illustration typique de ce genre d'enjeu. En effet, on a découvert dans ces matériaux que pour certains dopages, il existe une cohabitation de la phase magnétique et de la phase supraconductrice²² [63, 117, 118]. Or, chez plusieurs de ces composés, des expériences tendent à démontrer que les domaines magnétiques prennent la forme de fines rayures qui alternent avec des rayures de charges très étroites²³ [119, 120]. L'ajout d'une série d'indices supplémentaires a poussé plusieurs chercheurs à conclure que la supraconductivité apparaissait vraisemblablement dans les rayures de charges [63, 120]. Bien-entendu, la mise en évidence d'une telle coexistence microscopique est loin d'avoir été complètement élucidée mais elle a néanmoins permis à certains théoriciens d'élaborer un nouveau mécanisme d'appariement pour la supraconductivité²⁴.

En ce qui concerne les supraconducteurs organiques de la famille des $\kappa-(\text{ET})_2\text{X}$, tout ce que l'on connaît jusqu'à présent sur la coexistence se résume en gros à deux choses. La première, présentée à la section 4.3, indique que la coexistence semble aller au-delà de la simple métastabilité. La longévité des deux phases ainsi que leur apparition sans même croiser la ligne 1er ordre nous ont en effet apporté des éléments en faveur de cette déduction. La deuxième, quant à elle, suggère que la coexistence peut être influencée par la vitesse de refroidissement aux alentours de 80K. En effet, de récents travaux ont montré qu'en modifiant le degré de deutération du $\kappa\text{-Br}$, on peut obtenir un mélange AF/SC dont les proportions sont nettement influencées par le refroidissement à 80K. Comme des anomalies d'expansion thermique ont été reportées aux environs de cette même température, les auteurs avancent l'hypothèse qu'un refroidissement plus rapide cause un plus grand désordre structural, ce qui favoriserait la phase antiferromagnétique [60, 40]. Ainsi, à la lumière de ces résultats, il est nécessaire de s'assurer avant tout que la coexistence stable du $\kappa\text{-Cl}$ n'est pas simplement dû à une distribution de pression occasionnée par un désordre structural. La section qui suit est donc consacrée à faire cette vérification.

²²Il est utile de préciser ici que la phase magnétique dans la région de cohabitation est souvent nommée "cluster spin glass" car ses propriétés, qui sont celles d'un verre de spins, sont supposément attribuables aux différentes orientations du moment AF d'un domaine à l'autre.

²³La largeur des rayures AF du $\text{La}_{1.6-.125}\text{Nd}_{0.4}\text{Ba}_{0.125}\text{CuO}_4$ serait de 3 pas de réseau et celles de charges de 1 pas seulement.

²⁴Pour Emery et Kivelson, la proximité des corrélations magnétiques des rayures voisines favorisent la formation de paires supraconductrices dans les rayures riches en trous [115]. Ce modèle, qui fournit des éléments très intéressants pour expliquer l'existence d'une supraconductivité sous forme de rayures, ne semble cependant pas encore tout-à-fait en mesure d'assurer un mécanisme universel. En effet, on trouve aussi des composés hauts-Tc comme le $\text{La}_2\text{CuO}_{4-\delta}$ qui présentent une coexistence sous forme de domaines macroscopiques ($\sim 3000\text{\AA}$) [121, 122].

4.6.1 Influence de la vitesse de refroidissement à 80K

Si le désordre est effectivement responsable de la stabilité des deux phases autour de la transition premier ordre, on peut s'attendre à ce qu'un refroidissement très lent tende à réduire de beaucoup la gamme de pression où l'on retrouve la coexistence. Pour vérifier rapidement et simplement cette idée, la meilleure chose est d'examiner la courbe $\chi'(8.5K, P)$ pour trois valeurs de refroidissement.

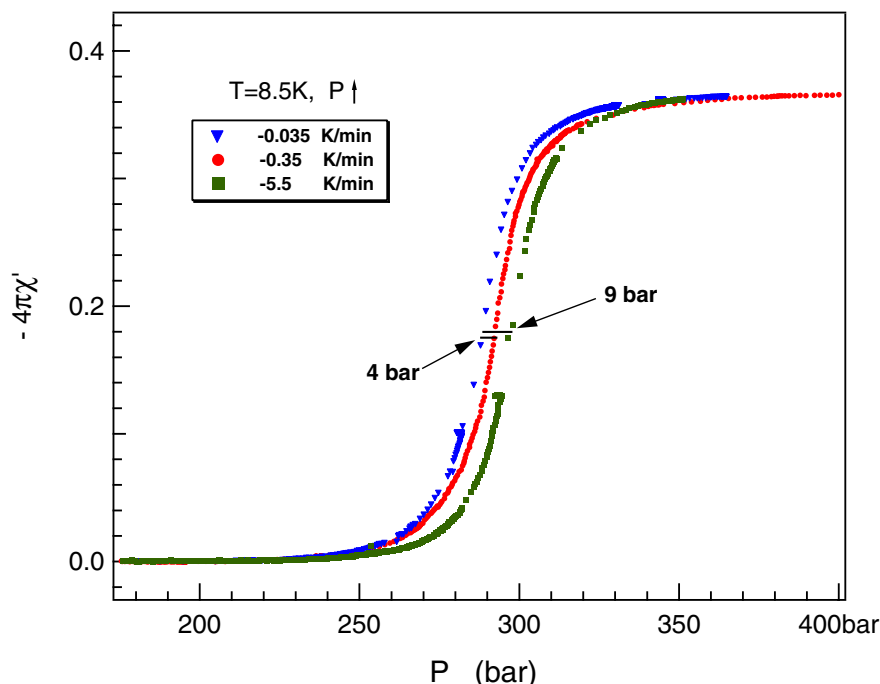


FIG. 4.13 – Influence de la vitesse de refroidissement à 80K sur le comportement en pression de l'écrantage.

Comme on peut le voir à la figure 4.13, aucune courbe n'est plus abrupte qu'une autre ; la vitesse de refroidissement n'a clairement aucune influence sur l'étalement en pression. Par contre, on peut remarquer que plus le refroidissement est rapide, plus la courbe d'écrantage se déplace vers les hautes pressions. Ainsi, si une expérience est menée à pression fixe dans la zone de coexistence, la portion supraconductrice paraîtra d'autant plus faible que le refroidissement aura été plus rapide. Cette observation permet donc de comprendre, dans une certaine mesure, les résultats obtenus pour les composés de $d_n - \kappa-(ET)_2Cu[N(CN)_2]Br$.

En fait, tout ce passe comme si la pression critique était influencée par la manière dont on refroidit l'échantillon à 80K. Cela suggère qu'il serait sans doute très intéressant d'étudier la dépendance des paramètres de réseau sur la vitesse de refroidissement. Bien qu'il soit difficile d'en imaginer le mécanisme à priori, on peut penser que le refroidissement lent à 80K va mener à un réseau plus contracté, ce qui aura pour effet de diminuer la pression critique nécessaire à la transition de Mott. D'ici à ce qu'une telle étude soit disponible, on peut néanmoins affirmer une chose : aucun désordre structural apparaissant à 80K ne pourrait être tenu responsable de la coexistence du κ -Cl.

4.6.2 Quelques indices sur la topologie des domaines

Nous venons d'écarter une présumée cause de mélange AF/SC mais cela nous laisse maintenant devant un nombre considérable de possibilités pour expliquer la coexistence [64, 123, 61, 124, 26]. Pour nous aider à faire un tri, il serait utile de réussir à obtenir quelques indices sur la disposition et la taille des domaines. En effet, comme la topologie fait l'objet de prédictions propres à chaque modèle physique, elle pourra dans certains cas nous fournir un premier critère de sélection.

Parmi les tests que l'on peut envisager avec la RMN, on en retrouve un qui peut nous permettre de répondre à une des questions parmi les plus intéressantes que nous amène la coexistence du κ -Cl. En effet, passé la pression critique, il est légitime de se demander si la phase minoritaire AF ne pourrait pas par hasard occuper l'espace défini par les coeurs de vortex. Une formulation théorique de ce genre d'hypothèse a été proposée notamment dans le cadre de la théorie $S0(5)$ [61, 124]. Pour vérifier une telle idée, nous avons pensé mettre à profit les propriétés de l'état lock-in de la phase supraconductrice. Dans cet état en effet, les lignes de flux magnétiques sont forcées de rester entre les plans conducteurs tant que l'angle entre ces derniers et le champ ne dépasse pas un certain angle critique [42, 125] (fig. 4.14). Une conséquence directe du confinement des lignes de flux est alors, bien-entendu, l'absence de coeurs de vortex à l'intérieur des plans conducteurs. Comme l'ont démontrée les travaux de Mayaffre, une pareille absence est indéniable chez le κ -Br²⁵ [42]. Dans le cas du κ -Cl, la disparition des coeurs de vortex hors de la région de forte densité électronique nous laisse espérer que l'antiferromagnétisme pourrait être absent en configuration parallèle. Le spectre RMN ¹H pourrait alors être un excellent indicateur de ce phénomène ; la partie large du spectre étant en effet supposée se réduire à néant dans l'état lock-in.

L'obtention de l'état lock-in à l'aide de la RMN du proton s'avère cependant une tâche des plus fastidieuse. En effet, l'angle critique est inférieur à 2° et la méthode utilisée par Mayaffre [42]

²⁵En effet, la relaxation ¹³C en champ parallèle s'est avérée indépendante de la valeur du champ. Cette constatation montre clairement qu'il n'y a pas de contribution des électrons normaux en provenance des coeurs de vortex.

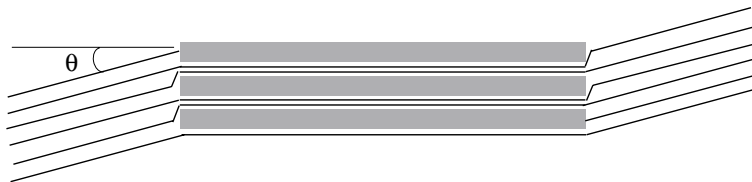


FIG. 4.14 – L'état lock-in d'un supraconducteur lamellaire. Le confinement des lignes de flux magnétique entre les plans conducteurs persiste tant que l'angle θ reste inférieur à un angle critique.

est malheureusement inapplicable dans notre cas²⁶ car le spectre de l'hydrogène ne permet pas d'orienter l'échantillon aussi précisément que le spectre ^{13}C . Pour trouver l'état lock-in, il faut alors rechercher le minimum de $T_1^{-1}(\theta)$ comme l'a fait De Soto [126]. Comme les temps de relaxation deviennent considérables à l'approche de l'angle de verrouillage, cette méthode devient vite trop coûteuse en temps, surtout que la sonde bouge facilement de 2° lorsqu'on alimente le cryostat en hélium. La solution idéale à notre problème nous viendra en fait de la susceptibilité AC. En effet, il s'avère que l'écrantage est très sensible à la dynamique des vortex lorsqu'un champ magnétique statique est présent [127]. Pour résumer ce phénomène brièvement : plus les vortex sont piégés, moins l'écrantage est bon. Le piégeage intrinsèque des vortex entre les plans amènera donc une chute brutale de χ' à l'angle de verrouillage. Ainsi, sans rien changer au montage de l'échantillon, nous sommes en mesure de trouver le lock-in par un simple suivi de la fréquence de résonance en fonction de l'angle. Le seul ennui maintenant est que pour disposer d'un champ tournant, il nous a fallu concéder de travailler en pression-clamp (cf. chap 2). Ce type de technique permet difficilement un contrôle très fin de la pression mais nous avons néanmoins réussi à obtenir une pression qui démontrait à la fois un net état lock-in et un élargissement du spectre à la base (fig. 4.15). Un examen du plateau de saturation de $\chi'(T)$ nous a permis d'évaluer la valeur de P à environ 310 bar.

Grâce à ce positionnement, nous avons enfin pu conclure que l'antiferromagnétisme ne se situe de toute évidence pas dans les coeurs de vortex. En effet, lorsqu'on le compare aux spectres obtenus à divers angles, le spectre dans l'état lock-in ne démontre aucune baisse notable de sa partie large. Mais, les conclusions de l'expérience ne s'arrêtent pas là. La partie centrale du spectre relaxe plus lentement que la partie large alors qu'on constate plutôt le contraire hors lock-in. Bien-sûr, le comportement de la portion supraconductrice n'a rien d'exceptionnel : à 1.7K dans l'état lock-in, on s'attend à une relaxation très lente à cause de la fameuse loi en T^3 tandis que pour tout autre angle, la présence d'un pic lié à la solidification du réseau de vortex apporte une relaxation beaucoup plus rapide (fig. 4.16)²⁷ [42]. L'inhomogénéité de la relaxation semble donc à première

²⁶A cette époque, nous ne disposions pas encore de notre échantillon ^{13}C .

²⁷On note cependant que pour $T > 7\text{K}$, la relaxation est la même malgré qu'on soit encore bien en-dessous de

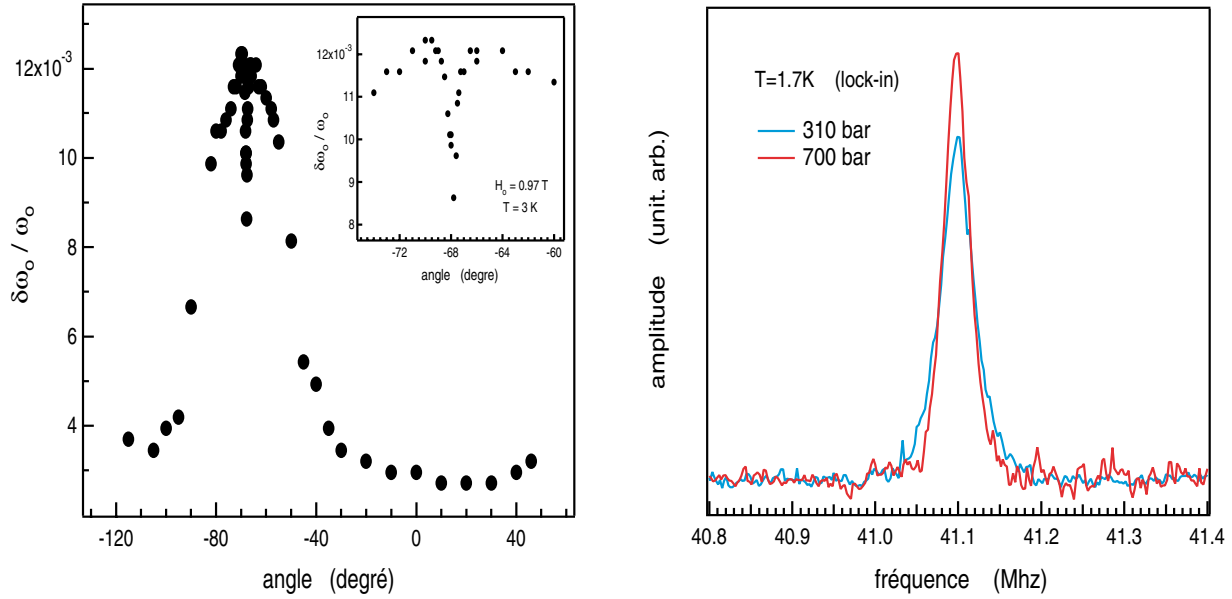


FIG. 4.15 – a) Obtention de l'état lock-in du κ -Cl à 310 bar à l'aide de la fréquence de résonance du circuit. b) Vérification de la présence d'un élargissement par comparaison avec le spectre obtenu à 700 bar. Les deux spectres ont été obtenus à 1.7K dans l'état *lock-in*.

vue un phénomène anodin mais quand on y réfléchit, elle révèle pourtant que la coexistence n'est pas non plus microscopique i.e. que la taille des domaines doit être suffisamment grande pour que la majorité des noyaux des zones AF soient insensibles aux fluctuations de champs des zones SC et vice-versa²⁸. Il est cependant impossible de distinguer avec ce genre d'analyse si on est en présence de simples domaines macroscopiques ou s'il existe des formations mésoscopiques régulières de types bulles ou rayures [123]. La topologie bulle ou rayure apparaît souvent comme étant l'organisation des domaines la plus favorable pour minimiser l'énergie libre du système. Dans certains cas, elle peut même aider à stabiliser la présence d'une phase minoritaire qui, autrement, serait absente (Annexe B).

T_c . Cela semble indiquer que la dynamique des vortex occasionne des fluctuations de champ très semblables tant et aussi longtemps que les premiers signes de solidification du réseau de vortex ne se font pas ressentir. L'arrivée de ces derniers sous 7K laisse apparaître, dans l'état lock-in, une relaxation globale du spectre proportionnelle à T . Les fluctuations antiferromagnétiques y sont probablement pour quelque chose dans cette loi mais il n'est pas exclu que des fluctuations de vortex contribuent encore un peu puisque leur rôle ne doit probablement pas s'arrêter brusquement à 7K.

²⁸On estime que la taille est supérieure à 25Å.

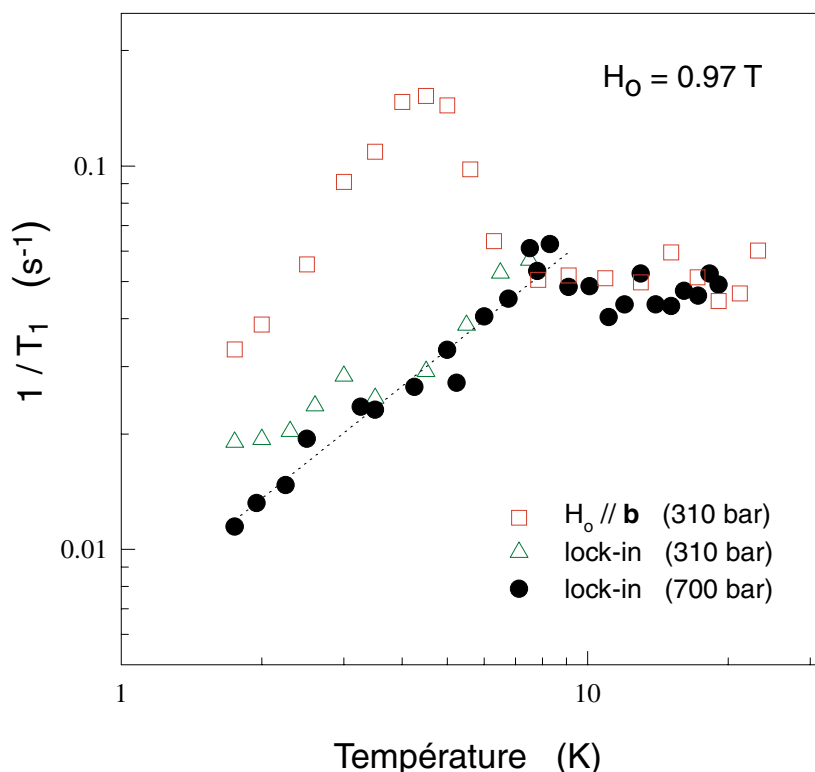


FIG. 4.16 – Taux de relaxation des protons à 310 et 700 bar pour les configurations lock-in et hors lock-in. Les mesures ont été obtenues dans un champ de 1 Tesla.

Réentrance sous T_c

L'expérience que nous avons menée pour vérifier la présence de coeurs de vortex AF nous a aussi permis de vérifier autre chose. En effet, on peut se poser des questions sur la présence de réentrances isolantes découvertes par Ito à très basse température au-dessus de 200 bar (fig. 4.10). Ce questionnement est assez légitime puisque nos données ne confirment pas du tout l'existence de ces réentrances sous T_c . A en croire les résultats des figures 4.15 et 4.16, la phase supraconductrice resterait stable jusqu'à 1.7K.

L'apparition de réentrances pourrait potentiellement s'avérer un problème inhérent à la technique de pression utilisée par Ito. En effet, lorsque que nous avons tenté d'examiner cette anomalie avec la pression-gaz à 320 bar, nous avons obtenu sur la susceptibilité une réentrance qui coïncidait exactement avec la température de gel de l'hélium gazeux (i.e. 7K à 320 bar). A la vue d'une telle coïncidence, il devient naturel de soupçonner que la perte de pression engendrée par le gel ne fait que nous ramener tout simplement dans la phase isolante antiferromagnétique.

4.7 Retour sur le diagramme - Conclusion

Maintenant que nous avons une vision mieux définie du diagramme, il est bon de revenir discuter certains de ses aspects. Une première remarque qui s'impose concerne le caractère plutôt unique de notre diagramme de phase. En effet, une nette distinction peut être faite entre le diagramme de ces supraconducteurs organiques et celui des composés hauts-T_c puisque chez ces derniers, une zone dite “verre de spins” sépare les phases AF et SC (fig. 4.18a)²⁹. Chez les κ -(ET)₂X, non seulement une telle région est inexistante mais on ne trouve pas non plus de point critique quantique. La transition AF/SC premier ordre et la coexistence des deux phases montrent que la supraconductivité peut être stabilisée *directement* à partir de la phase antiferromagnétique sans nécessiter de traverser une zone métallique.

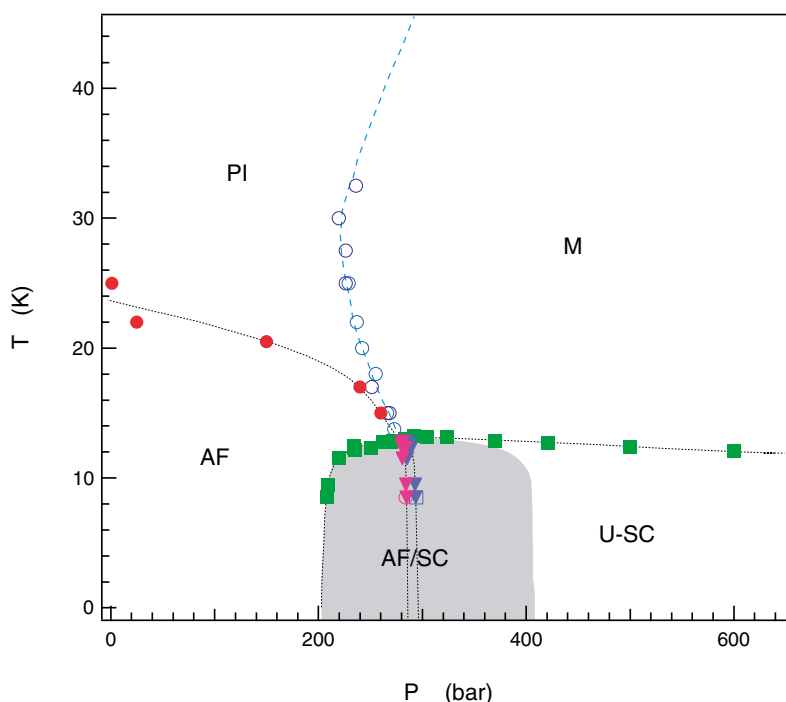


FIG. 4.17 – Diagramme de phase T - P du κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Cl.

D'autre part, contrairement aux hauts-T_c, le diagramme du κ -Cl peut difficilement être associé à un schéma SO(5) (fig. 4.19). En effet, malgré la présence d'une transition AF/SC premier

²⁹Le verre de spins, rappelons-le, serait constitué d'une alternance de rayures de spins et de rayures de charges métalliques.

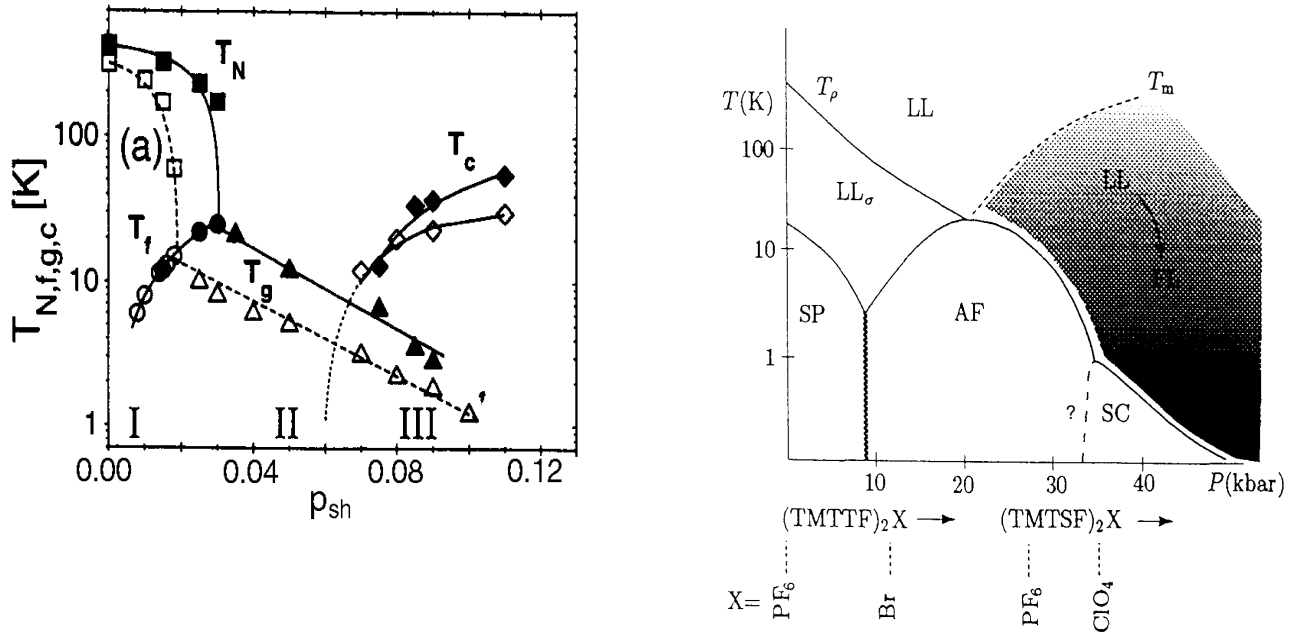


FIG. 4.18 – (a) Diagramme de phase des hauts- T_c $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ (symboles vides) et $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_6$ (symboles pleins). Entre l'antiferromagnétisme (I) et la supraconductivité (III), on retrouve une phase verre de spin (II) à basse température [63]. (b) Diagramme de phase des composés organiques unidimensionnels $(TMTTF)_2X$ et $(TMTSF)_2X$ [128].

ordre semblable à celle de la figure 4.19a, notre point de rencontre (P^*, T^*) ne peut être classé comme étant un point critique. Pour s'en convaincre, il suffit de se rappeler qu'un hystérésis est toujours visible en ce point en raison du prolongement de la ligne AF/SC en ligne PI/M premier ordre. La présence même de cette dernière ligne est de plus difficile à réconcilier avec la théorie SO(5) puisqu'un simple cross-over est plutôt prévue entre la phase paramagnétique isolante et la phase métallique. En fait, notre diagramme suggère plutôt l'existence de fortes corrélations électroniques jouant un rôle prépondérant. En effet, l'incessante présence de la phase paramagnétique isolante au-dessus de la phase AF et le caractère 1er ordre de la transition PI/M sont des signes plutôt en faveur d'une transition de Mott. Le manque évident de preuves en faveur d'un mécanisme relié au nesting nous oblige à écarter les théories de couplage faible³⁰ et en cela,

³⁰Même avec une approche auto-cohérente valable jusqu'au couplage intermédiaire, Lessard *et al.* sont restés dans l'impossibilité d'obtenir une onde de densité de spin avec les paramètres de bandes du κ -Cl [129]. Cela tend

notre diagramme de phase diffère donc de celui des supraconducteurs organiques unidimensionnels (fig. 4.18b).

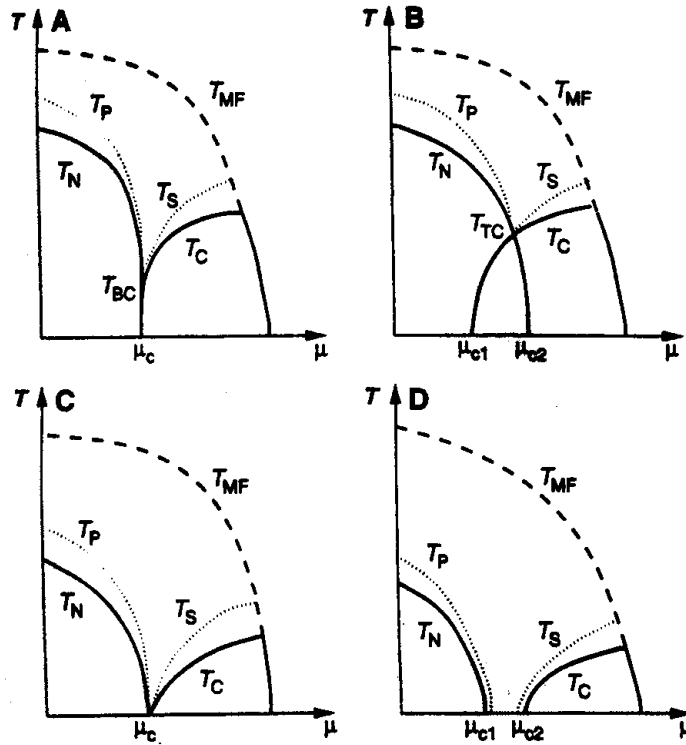


FIG. 4.19 – Diagrammes de phases proposés par le modèle SO(5) en fonction du remplissage (paramétrisé ici par le potentiel chimique). Jonction des lignes AF et SC second ordre (A) en une ligne premier ordre avec point bicritique (B) en un point tétracritique avec coexistence uniforme en-dessous (phase intermédiaire) (C) en un point bicritique quantique (D) les phases AF et SC sont séparées par une région où les fluctuations quantiques ne permettent qu'une phase désordonnée. L'évolution du pseudo-gap est représentée dans tous les cas par la température champ-moyen T_{MF} .

Il est clair cependant que dans l'état actuel des choses, le modèle de Mott nécessite une généralisation importante pour pouvoir inclure la supraconductivité. Entre autres, le nouveau modèle devra tenir compte des effets précurseurs que l'on retrouve à haute température (pseudo-gaps), des fluctuations de spins de l'état normal et, bien-sûr de la non-conventionalité de la

à confirmer que le nesting n'est pas le mécanisme dominant dans notre système.

supraconductivité. En ce qui concerne la coexistence, celle-ci n'est probablement que le résultat de la transition 1er ordre³¹. Il se peut en effet qu'on ait affaire à une coexistence semblable à celle que l'on retrouve chez les supraconducteur de type I (Annexe B), à la seule différence qu'on doit remplacer le champ par la pression et la phase normale par la phase AF. Une étude de la topologie des domaines en fonction de la pression et du champ apporterait sûrement d'intéressants renseignements sur la manière dont chaque phase est stabilisée.

³¹Notre situation est quelque peu différente de celle des hauts-Tc. Chez ces derniers, la modification des constituants ajoute de nouvelles charges qui forment des zones métalliques. Dans les κ -(ET)₂X, le remplissage est bien-entendu le même pour toutes les pressions.

Conclusion

L'objectif premier de ce travail était d'obtenir le diagramme de phase du κ -Cl afin de mieux comprendre le lien qui existe entre le magnétisme et la supraconductivité non-conventionnelle. Grâce à la complémentarité des techniques de susceptibilité AC et de RMN, nous avons établi expérimentalement pour la première fois :

- un diagramme de phase complet avec toutes les lignes de transitions, y compris le profil en pression de la température de Néel $T_N(P)$
- que l'antiferromagnétisme entre en compétition avec la supraconductivité à travers une transition premier ordre, transition autour de laquelle on retrouve une zone de coexistence AF/SC
- qu'il existe une transition PI/M premier ordre dans le prolongement de la ligne AF/SC conformément aux données de Ito et non un simple cross-over comme le suggérait Kanoda
- que toutes les lignes de transition se rencontrent (selon toute vraisemblance) en un même point du diagramme, point qui correspond au maximum de $T_c(P)$.

Le diagramme de phase des κ -(ET)₂X est donc particulièrement unique en son genre. Il suggère que la supraconductivité peut émerger du modèle de Mott au même titre que les phases habituellement trouvées (AF, PI et M). En effet, les caractéristiques que nous venons de faire ressortir tendent à démontrer, dans leur ensemble, que les corrélations électroniques sont amplement suffisantes pour engendrer une transition de Mott sous variation de U/t . Il ne s'agit d'ailleurs pas des seuls indices qui trahissent la tendance des électrons à se localiser fortement. Afin d'obtenir une perspective d'ensemble, nous nous proposons de résumer dès à présent tous les résultats importants de notre travail.

Pour mener à bien notre étude sous pression, nous avons trouvé nécessaire d'étudier d'abord la transition magnétique elle-même. Ainsi, nous avons eu l'occasion de remarquer que le spectre des protons présente un arrangement commensurable des spins ; arrangement qui privilégie bien-sûr la thèse du magnétisme localisé de type Mott-Hubbard. La relaxation est également en faveur de cette image : très loin au-dessus de la transition AF, on retrouve des fluctuations de spins qui s'intensifient de plus en plus, surtout sous 50K. Nous avons montré également que ce n'est qu'en-dessous de cette température que le comportement du κ -Cl se distingue de celui du κ -Br ; au-dessus, la relaxation est quasi-identique pour les deux composés et semble donc bien plus en accord avec un modèle de spins localisés qu'un modèle de bande. Le fait que la relaxation des deux composés varie de manière diamétralement opposée sous 50K suggère alors que cette température représente une échelle de basse énergie caractéristique au système. C'est d'ailleurs sous cette température que nous avons découvert l'existence d'un pseudo-gap de spin dont l'emplacement et le comportement en température est tout-à-fait identique à celui du κ -Br. Comme nous l'avons constaté cependant, la présence d'un élargissement des raies et d'une dérive importante du spectre montre que le pseudo-gap possède un caractère antiferromagnétique, contrairement à son homologue supraconducteur.

D'autre part, nous avons eu l'occasion de constater que la transition antiferromagnétique elle-même a un comportement peu habituel. En effet, la température de Néel se trouve à augmenter avec le champ lorsque celui-ci se situe au-dessus d'une valeur seuil située aux alentours de 1.5T. La seule explication plausible pour l'instant pourrait se situer dans une certaine compétition entre la frustration partielle et le canting ; ce dernier ayant pour effet d'aider à stabiliser la phase AF. Une analyse théorique et expérimentale plus poussée serait évidemment souhaitable, notamment pour tenter de comprendre et reproduire le comportement du pic de T_1^{-1} en champ.

Comme nous l'avons brièvement énoncé, l'application de la pression sur le κ -Cl s'est avéré extrêmement profitable. De cette façon en effet, nous avons pu constater que l'antiferromagnétisme cède la place à la supraconductivité par l'intermédiaire d'une transition *premier ordre*. Le prolongement de cette ligne en une ligne PI/M 1er ordre terminée par un point critique suggère très fortement que c'est la force des corrélations électroniques qui décident de l'état du système et non le nesting. Le modèle de Mott semble donc parmi les modèles les plus appropriés pour décrire la physique de notre composé. Il reste néanmoins que la supraconductivité demande toujours à y être incluse. Quant au schéma d'unification à la SO(5), on peut considérer qu'il est soit incomplet,

soit inapplicable à notre cas. En effet, il manque clairement un paramètre dans cette description puisque notre ligne PI/M est en complet désaccord avec l'image d'un simple cross-over au-dessus d'un point bicritique. Cependant, peu importe le modèle considéré, la présence de pseudo-gaps identiques mais de caractères distincts soulève de nombreuses questions. Bien-sûr, de tels pseudo-gaps nous indiquent que l'antiferromagnétisme et la supraconductivité ont pour origine le même mécanisme mais ils suggèrent également que la variation en pression du pseudo-gap est pratiquement absente dans la région avoisinant la pression critique. Une étude en pression du déplacement de Knight et de la relaxation ^{13}C serait évidemment fort souhaitable pour confirmer cette tendance et vérifier le comportement à plus haute pression.

En ce qui concerne la coexistence (qui semble, à priori, le sous-produit de la transition AF/SC premier ordre), il serait sûrement enrichissant d'en savoir plus long sur sa topologie. La topologie pourrait effectivement aider à comprendre ce qui favorise la stabilisation des deux phases autour de la transition. Dans un même ordre d'idées, étant donné la stabilisation de la phase AF et la suppression de la phase SC sous champ, il apparaît d'un intérêt indéniable d'examiner le diagramme de phase à différents champs. Cela permettrait en outre de vérifier si cette entité a une quelconque influence sur l'emplacement de la ligne AF/SC. Advenant le cas où la réponse serait affirmative, il faudrait alors songer à incorporer le couplage paramètres d'ordre - champ dans les futures descriptions théoriques.

Annexe A

Déplacement de raie

On cherche à évaluer la fréquence de résonance d'un spin nucléaire $\vec{I}$ soumis à son environnement électronique et au champ H_0 . Pour cela, il nous faut tout d'abord déterminer les valeurs propres de l'hamiltonien qui décrit ce système :

$$\begin{aligned}\overline{\langle \mathcal{H} \rangle}_e &= -\hbar\gamma_N \vec{I} \cdot \left(\vec{1} - \vec{\sigma} + \vec{K} \right) \cdot \vec{H}_0 \\ &= -\hbar\gamma_N H_0 [(-\sigma_{xz} + K_{xz})I_x + (-\sigma_{yz} + K_{yz})I_y + (-\sigma_{zz} + K_{zz} + 1)I_z] \quad (\text{A.1})\end{aligned}$$

...ce qui est chose plus aisée si ce dernier est exprimé dans la base $|+\rangle$ et $|-\rangle$ de l'opérateur du spin nucléaire $\vec{I}$:

$$\overline{\langle \mathcal{H} \rangle}_e = -\frac{\hbar\gamma_N}{2} H_0 \begin{pmatrix} -[1 + (-\sigma_{zz} + K_{zz})] & [(-\sigma_{xz} + K_{xz}) + i(-\sigma_{yz} + K_{yz})] \\ [(-\sigma_{xz} + K_{xz}) - i(-\sigma_{yz} + K_{yz})] & [1 + (-\sigma_{zz} + K_{zz})] \end{pmatrix} \quad (\text{A.2})$$

Après diagonalisation, il devient facile de voir que les nouveaux niveaux d'énergie $\hbar\omega = \pm \frac{\hbar\omega_0}{2} \sqrt{(1 - \sigma_{zz} + K_{zz})^2 + (-\sigma_{xz} + K_{xz})^2 + (-\sigma_{yz} + K_{yz})^2}$ vont conduire à un décalage de la raie principalement proportionnel aux composantes zz du tenseur de Knight et du tenseur chimique¹ :

¹En effet, comme la contribution électronique ne constitue qu'une faible perturbation (d'au plus quelques centaines de ppm) il est justifié de négliger les termes d'ordre 2 et d'approximer le reste par un développement de Taylor.

$$\Delta E = \hbar\omega \simeq \hbar\omega_0 (1 - \sigma_{zz} + K_{zz}) \quad (\text{A.3})$$

Il est important de noter que la composante zz en question est, bien-entendu, celle définie dans le repère du champ H_0 . Le déplacement de la raie dépendra donc de l'orientation de la molécule dans le champ puisque les tenseurs de déplacements sont, pour leur part, définis de façon naturelle par rapport à un repère fixé à la molécule [100, 38, 78] :

- axe X : parallèle au lien C1-C2
- axe Y : dans le plan de la molécule, perpendiculairement à C1-C2
- axe Z : perpendiculaire au plan moléculaire

Si l'orientation du champ est repérée par les angles sphériques θ et ϕ (fig. A.1), on obtiendra pour le déplacement² :

$$\sigma_{zz} + K_{zz} = \sin^2\theta [\cos^2\phi(\sigma_{XX} + K_{XX}) + \sin^2\phi(\sigma_{YY} + K_{YY})] + \cos^2\theta(\sigma_{ZZ} + K_{ZZ}) \quad (\text{A.4})$$

²On suppose ici que les axes principaux de σ sont les mêmes que ceux de K .

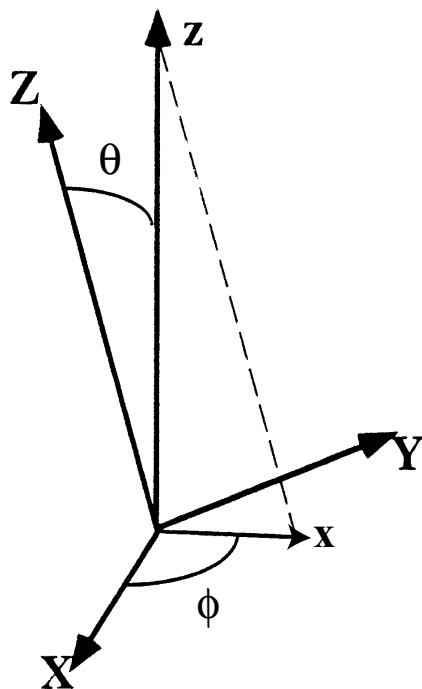


FIG. A.1 – Repérage du champ par rapport aux axes principaux du tenseurs de Knight.

Annexe B

Transition 1^{er} ordre et coexistence

Dans cette annexe, nous aimerions présenter et décrire les différents phénomènes qui sont rattachés à la transition premier ordre. Nous allons bien-sûr discuter de métastabilité et d'hystérésis mais également de coexistence à l'équilibre et de topologie des domaines. Pour bien comprendre ces notions, il est cependant utile de rappeler brièvement la théorie des transitions de phases de Landau [64]. Cette dernière consiste à développer le potentiel thermodynamique pertinent au système $\phi(P, T, \eta)$ près de la transition, là où le paramètre d'ordre η est considéré comme faible :

$$\phi(P, T, \eta) = \phi_0 + a(P)(T - T_0(P))\eta^2 + B(T, P)\eta^4 + D(T, P)\eta^6 + \dots \quad (\text{B.1})$$

où T et P représentent respectivement la température et la pression. Évidemment, ϕ_0 est le potentiel thermodynamique de la phase $\eta = 0$ et c'est grâce à la forme du coefficient de η^2 que cette phase devient instable sous T_0 . Quant au coefficient $B(T, P)$, il décide à lui seul de l'ordre de la transition. En effet, lorsque $B(T, P)$ est positif, on obtient à $T_0 = T_c$ une transition second ordre pour laquelle le paramètre d'ordre va évoluer continûment d'une valeur nulle à une valeur $\eta = \pm\eta_0$ ¹ (fig B.1b). Si au contraire $B(T, P)$ est négatif, alors on aura plutôt affaire à une transition 1er ordre où le potentiel thermodynamique présente trois minima pour la gamme de température $T_0 < T < T_0 + \frac{2B^2}{5aD}$ (fig. B.1a). La formation de ces minima confère deux caractéristiques importantes à la transition 1er ordre : la présence d'une discontinuité du paramètre d'ordre et la possibilité d'une coexistence entre les phases $\eta = 0$ et $\eta = \pm\eta_0$ [130].

¹La présence de deux paramètres d'ordre de signes opposés sous T_c se retrouve notamment chez le ferro et l'antiferroaimant.

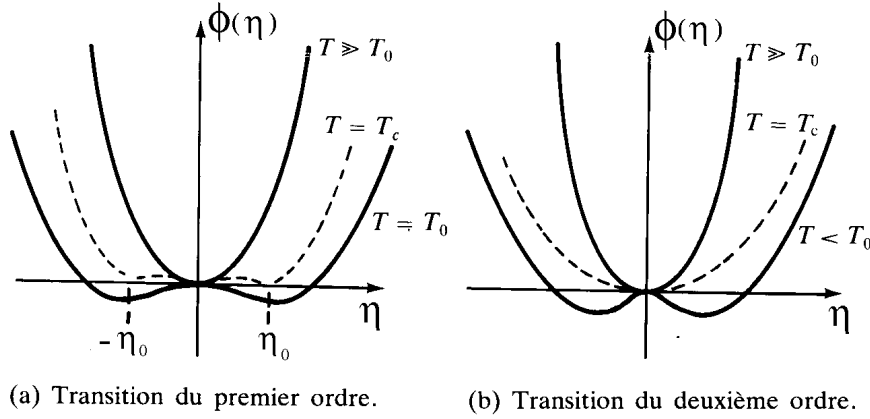


FIG. B.1 –

Pour simplifier les choses, nous allons introduire un cas plus simple où seulement deux phases $\eta = \pm\eta_0$ sont en compétition. Si on reprend le potentiel thermodynamique de la transition second ordre mais en ajoutant cette fois-ci un couplage entre le paramètre d'ordre et un champ H :

$$\phi = \phi_0 + a(P)(T - T_c(P))\eta^2 + B(T, P)\eta^4 - \eta H \quad (\text{B.2})$$

alors cela nous permettra d'obtenir une transition premier ordre entre les deux phases sous variation de ce champ (fig. B.2) :

$$H = 2a(T - T_c)\eta + 4B\eta^3 \quad (\text{B.3})$$

Dans une région bien déterminée de champ, trois valeurs du paramètre d'ordre sont permises mais il est facile de démontrer à partir du signe de la concavité de $\phi(\eta)$ que les solutions sur le segment BB' sont tout-à-fait instables et que celles de AB et $A'B'$ sont métastables puisque que minimums secondaires de ϕ [130, 64]. Ces régions ont une conséquence importante. Sous diminution du champ, le système, s'il est très peu perturbé, peut demeurer dans un état homogène $\eta > 0$ au lieu de subir la transition premier ordre au point A. Cependant, au-delà d'une certaine limite $-H_0$ (point B), le système doit obligatoirement transiter en raison de son instabilité. Ainsi, il est possible d'observer un phénomène dit d'hystérésis lors de balayages en champ.

En fait, on peut s'attendre à ce qu'un hystérésis soit présent que si le temps caractéristique de décomposition de l'état métastable est supérieur ou de l'ordre de celui du balayage. Etant donné la façon dont se fait cette décomposition, différents facteurs peuvent influencer ce temps.

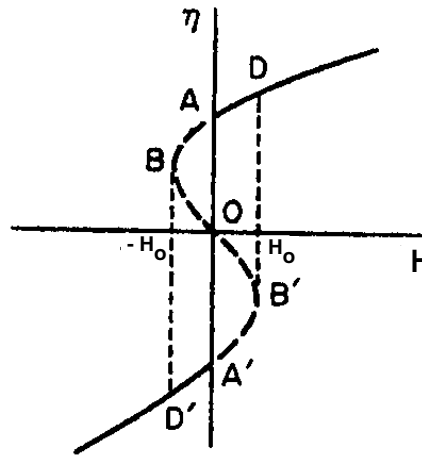


FIG. B.2 – Diagramme $\eta - H$.

En effet, l'évolution du système d'un état homogène métastable vers son état stable se fait par l'intermédiaire de fluctuations qui ont pour conséquence d'engendrer la nucléation de domaines de phase stable (fig.B.2). Cette nucléation nécessite cependant que le gain en énergie suite à la formation de la région plus stable soit amplement suffisant pour compenser le coût engendré par l'interface des deux phases. Afin de surmonter cette barrière énergétique, les fluctuations devront donc être d'une certaine intensité pour amener l'état métastable à évoluer. En général, la présence d'impuretés ou autres défauts aura pour effet d'abaisser localement cette barrière, ce qui accélèrera l'apparition des domaines [131]. Il existe cependant un autre facteur qui aura comme résultat, lui, de ralentir l'évolution vers l'équilibre stable. En effet, après une période intense de nucléation durant laquelle se seront formés un certain nombre de domaines, il y aura une seconde étape où leur taille se mettra à augmenter, jusqu'à ce qu'il y ait finalement fusion des frontières [131]. La présence de mâcles ou de dislocations aura donc pour conséquence de nuire à l'agrandissement des domaines et d'amplifier l'effet d'hystérésis mentionné plus haut [97].

Il est utile à présent de préciser que la démarcation entre la région de métastabilité et celle d'instabilité n'est pas aussi nette qu'elle semble l'être. Il est vrai que ces régions sont théoriquement bien délimitées mais le passage de l'état tout-à-fait instable vers l'état d'équilibre stable n'est pas spontané puisqu'il doit faire appel, lui aussi, à la formation de domaines. Le

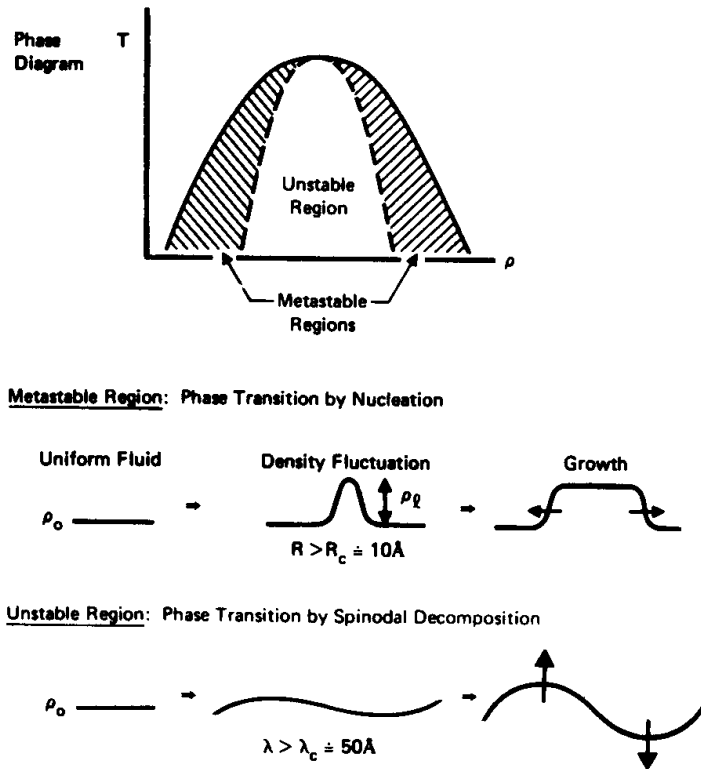


FIG. B.3 – Décomposition des états métastable et instable par l'intermédiaire de fluctuations [132].

mécanisme fluctuatif donnant lieu à la création de ces domaines sera néanmoins différent étant donné les contraintes requises pour la formation des parois. En effet, l'énergie disponible pour celles-ci ne permet de former que des domaines de grandes tailles pour lesquels l'énergie de surface sera moins coûteuse. Ainsi, de très faibles fluctuations de grande longueur d'onde seront privilégiées dans la région instable alors qu'on a plutôt affaire à des fluctuations intenses et très localisées dans la région de métastabilité (fig. B.3) [132, 133].

B.1 Métastabilité vs coexistence

A la section précédente, nous avons expliqué en long et en large comment l'état métastable évolue vers l'état stable. Or, il est essentiel de souligner que l'état stable n'est pas forcément constitué d'une phase homogène. Prenons par exemple le cas de la transition liquide-gaz (fig. B.4). Si on réussit à amener le système en un point X situé dans la région métastable (par exemple suite à une variation subite de la pression), alors le système sursaturé se verra évoluer vers un état d'équilibre constitué d'une coexistence des phases gazeuse et liquide de densité ρ_1 et ρ_2 respectivement [133, 131]. La proportion de chacune des phases peut être déterminée de façon simple par la règle du levier [64] :

$$\frac{N_2}{N} = \frac{V - N\rho_1}{N\rho_2 - N\rho_1} \quad (\text{B.4})$$

où N_2/N représente la proportion de molécules se retrouvant dans la phase gazeuse et V est le volume total du système ($V = N_1\rho_1 + N_2\rho_2$). Une pareille situation contraste donc avec la transition 1er ordre induite par le couplage d'un paramètre d'ordre avec un champ (éq. B.2). En effet, on peut voir à la figure B.5 que l'état métastable au point X se doit d'évoluer vers une phase homogène $\eta = \eta_s$. Aucune coexistence à l'équilibre n'est possible à part bien-sûr en champ nul où les états $\pm\eta_0$ ont une énergie dégénérée.

Pourtant, il existe un cas qui peut présenter une formation de domaines stables même en champ : celui du ferromagnétisme. Jusqu'à une certaine valeur de champ, la présence de couplages dipolaires entre domaines d'aimantation opposée s'avère être plus favorable à un abaissement de l'énergie qu'un état complètement homogène [97, 70, 134]. Ainsi, la région métastable dans le diagramme $T - H$ correspondant à la figure B.5 pourra présenter dans le cas des composés ferromagnétiques une région de vraie coexistence avec équilibre stable (insert figure B.5). Un phénomène semblable peut également être trouvé dans le cas des supraconducteurs de type I. Sous l'effet du champ magnétique, ces composés subissent une transition premier ordre de l'état supraconducteur (SC) vers l'état normal (N). Or, dépendamment de la forme de l'échantillon, le facteur démagnétisant peut engendrer à certains endroits un champ local supérieur au champ critique [135]. Afin d'abaisser l'énergie du système, une organisation en domaines avec une formation topologique régulière sera privilégiée. Cette coexistence est connue sous le nom d'état intermédiaire des supraconducteurs de type I et existe sur une gamme de champ bien déterminé (fig. B.6). Dans le cas d'une forme ellipsoïdale, on trouvera la gamme de champ $(1 - n)H_c < H < H_c$, où n est le facteur démagnétisant. A noter que suite à la réorganisation des domaines, le champ critique intermédiaire H_{cI} sera inférieur à H_c [135]. Maintenant, en dépit des

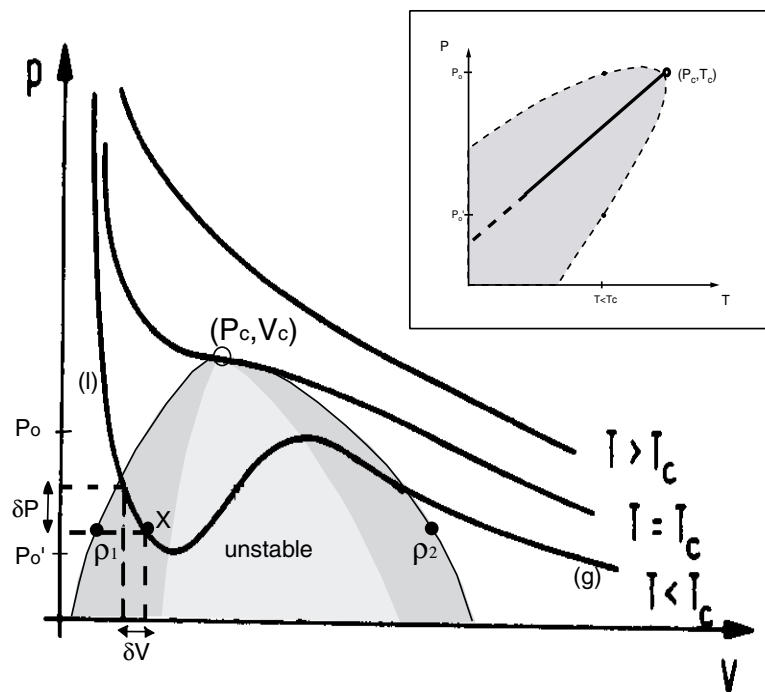


FIG. B.4 – Diagramme $P - V$ d'un gaz de Van-der-Waals. Insert : Diagramme $P - T$ avec région de métastabilité (grise). Le liquide amené subitement en X est sous-pressurisé d'une valeur δP .

apparentes similarités avec la phase mixte des supraconducteurs de type II qui représente, elle aussi au fond, un certain type de coexistence, la transition à H_{cI} reste de nature premier ordre.

Topologie des domaines

En général, que la coexistence soit à l'équilibre ou non (stable ou métastable), il est énergétiquement favorable pour le système de chercher à minimiser la surface des domaines par rapport à leur volume. Au bout d'un moment, de grands domaines peu nombreux et de différentes formes seront disposés çà-et-là de façon aléatoire. Cependant, on trouve le plus fréquemment dans la nature des dispositions ordonnées de domaines, souvent de tailles mésoscopiques (fig. B.7).

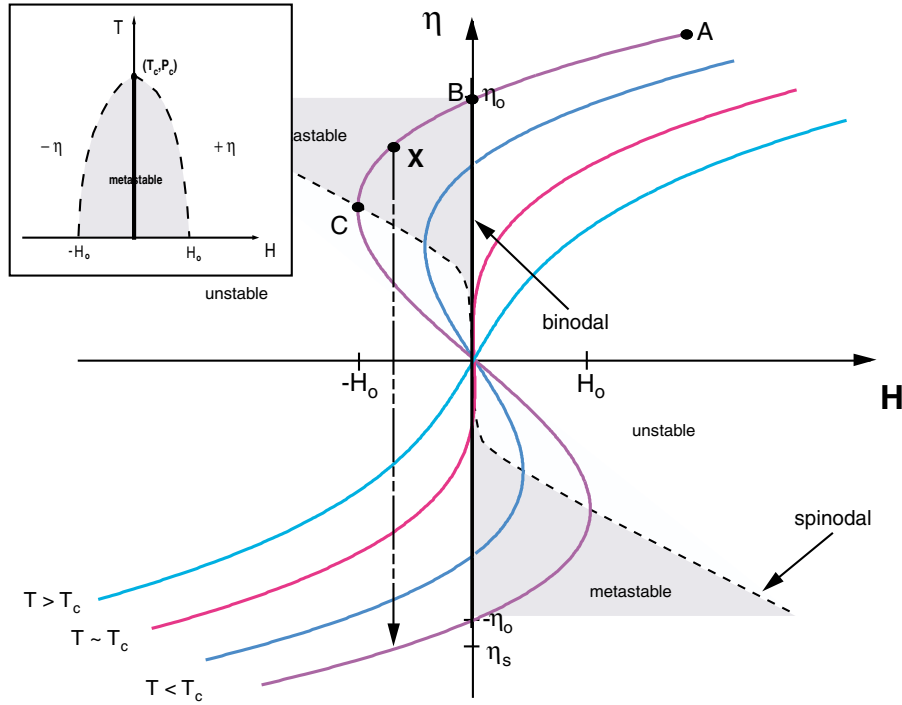


FIG. B.5 – Couplage d'un paramètre d'ordre à un champ. Le système, amené subitement du point A au point X , évoluera d'un état homogène métastable $\eta > 0$ à un état homogène stable $\eta < 0$. Insert : Diagramme $T - H$ avec zone de métastabilité (gris).

La périodicité de ces formations trouve son origine dans la présence d'interactions de portée finie ayant tendance à favoriser une subdivision en domaines, comme le feraient par exemple le couplage dipolaire ou la répulsion coulombienne. La compétition entre les interactions et la tension de surface définit un vecteur d'onde bien précis pour l'alternance spatiale des domaines :

$$\frac{\delta}{\delta q} F(q) = \frac{\delta}{\delta q} (-G(q) + bq^2) = 0 \quad (\text{B.5})$$

où l'on peut voir que la transformée de Fourier de l'énergie libre est composée d'un terme d'interactions de portée finie $G(q)$ et d'un coût énergétique proportionnel à q^2 pour la création de domaines.

En plus de déterminer l'arrangement des domaines, la compétition fixera la taille et la forme des domaines. Si l'énergie libre est prédominée par l'énergie de surface, une forme circulaire sera adoptée. Dans le cas contraire où les interactions seraient fortes, les domaines formeront

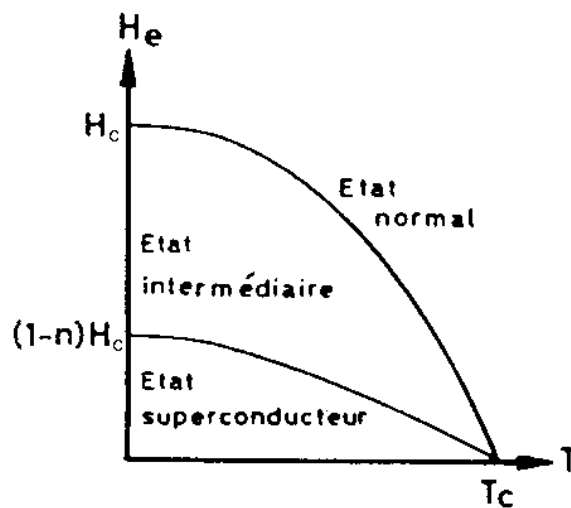


FIG. B.6 – Etat intermédiaire d’un supraconducteur de type I [136]

plutôt un réseau de type labyrinthe. Ces formes bien définies sont communément classées en deux groupes : bulles (“bubbles”) et rayures (“stripes”). On peut passer d’un type de formation à l’autre par variation d’un paramètre externe tel que le champ, la température ou la pression. D’après Seul et Andelman, ce passage se ferait par l’intermédiaire d’une transition 1^{er} ordre, tout comme celle pour passer à l’état homogène d’ailleurs (fig. B.8). Les deux lignes de transitions se rejoignent en un point critique à T_c , point qui peut se voir remplacé par une transition faiblement premier ordre sous l’effet des fluctuations de paramètre d’ordre [123].

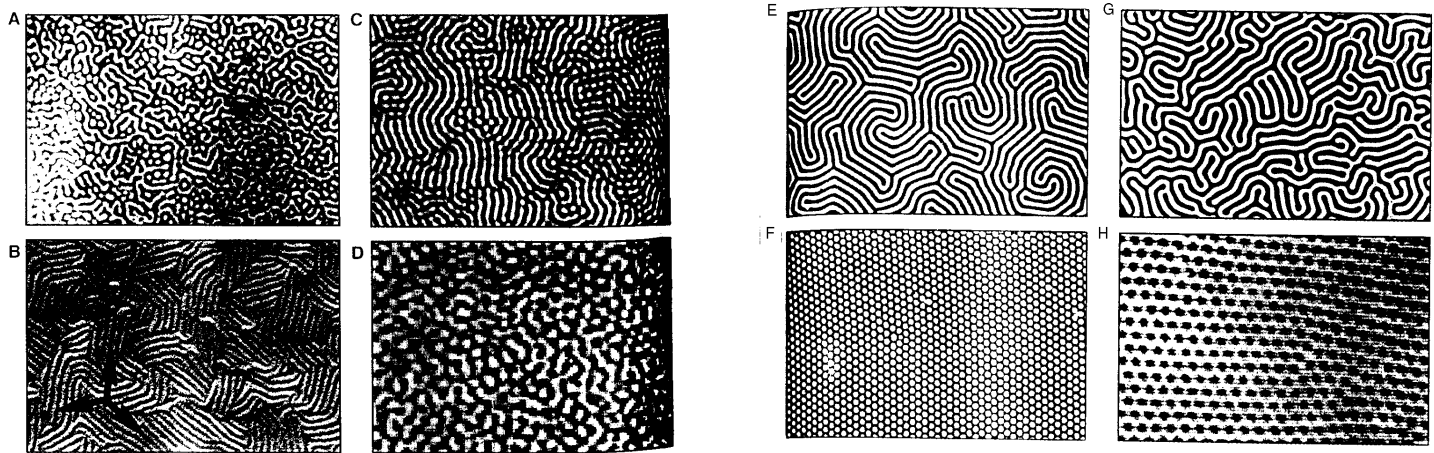


FIG. B.7 – Un exemple d'arrangement en domaines pour un supra de type I est donné à la figure A. Les figures E et F représentent le cas d'un ferroaimant. Photos tirées de la référence [123]

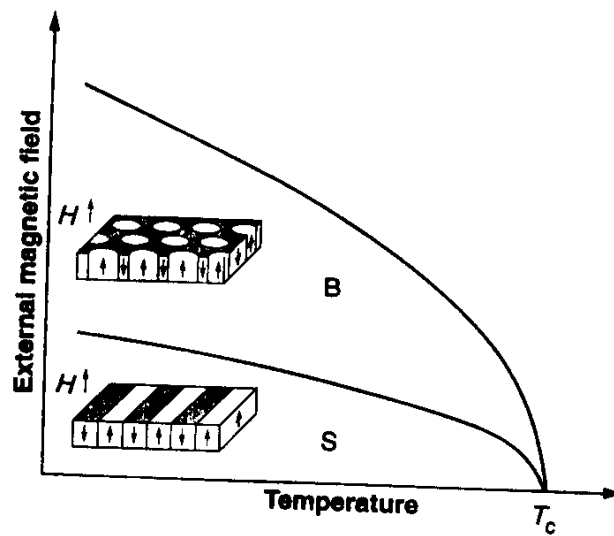


FIG. B.8 – Diagramme de phase illustrant le passage de l'arrangement bulles à l'arrangement rayures.

Annexe C

Simulation de spectres

Dans cet appendice, nous allons décrire sommairement le programme que nous avons mis au point pour simuler le spectre des protons¹. Le principe de base du programme consiste à évaluer le champ magnétique subi par chaque proton, puis de considérer les raies générées par le couplage dipolaire des protons entre eux. Autrement dit, on cherche à obtenir les quantités ω_Σ , δ et J de l'équation 2.30 pour chacune des quatre paires de protons de chacune des molécules (fig. C.1). Cette façon de procéder implique, comme on l'a vu, de considérer les paires comme étant isolées i.e. qu'on doit laisser tomber le couplage dipolaire provenant de la paire voisine ou de l'autre molécule du dimère. Une telle approximation est justifiée à priori car la distance entre protons de même paire est au moins 3/4 de fois plus faible et le couplage dipolaire est inversement proportionnel à r^3 . Grâce aux spectres très simples de l'état normal ($\omega_\Sigma = 2\omega_0$, $\delta = 0$), nous avons pu vérifier que notre hypothèse s'avère à peu près correcte (fig. C.2).

Pour reproduire à présent les spectres compliqués de la phase antiferromagnétique (fig. C.3), le programme doit calculer le champ local engendré par l'ensemble² des contributions dipolaires en provenance des spins localisés :

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_{dip} = \hbar\omega_{dip} &= -\gamma_N \hbar \vec{I} \cdot \vec{H}_{dip} \\ &= -\gamma_e \gamma_N \hbar^2 \int d\vec{r} \vec{I} \cdot \left[\frac{\vec{S}}{r^3} - \frac{3\vec{r}(\vec{r} \cdot \vec{S})}{r^5} \right]\end{aligned}\quad (C.1)$$

¹Le programme a été conçu en Delphi, l'équivalent Pascal de Visual Basic.

²Un rayon d'action de 50Å autour du proton apparaît suffisant pour obtenir un spectre dont la forme ne change plus avec le rayon.

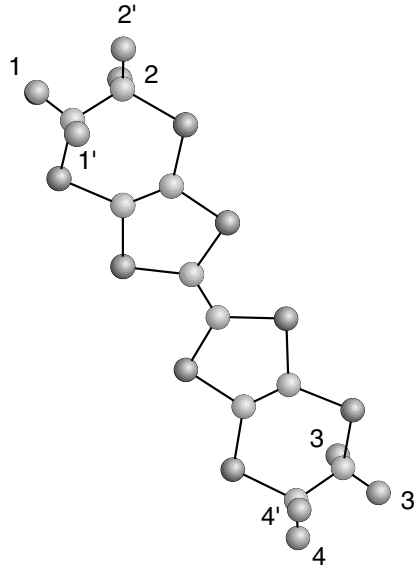


FIG. C.1 – Identification des quatre paires de protons de la molécule de BEDT.

où $\vec{r}$ représente la distance qui sépare le proton des spins localisés et $\vec{S}$ est le vecteur normalisé à 1 qui donne l'orientation de ces mêmes spins. Une fois que les fréquences ω_{dip} ont été obtenues pour tous les protons d'une maille, le programme peut déterminer enfin les quantités ω_{Σ} , δ et J propres à chaque paire et superposer les raies qui en découlent.

Tout ce processus occasionnerait un temps de calcul raisonnable si on connaissait parfaitement bien l'orientation des spins localisés. Malheureusement, on sait seulement que la phase spin-flop et le canting obligent le moment magnétique à s'orienter perpendiculairement au champ appliqué, en pointant légèrement en direction de ce dernier. Quelques essais pour ajuster l'orientation de $\vec{S}$ ont tôt fait de montrer la lenteur du programme au niveau du calcul des champs dipolaires. C'est pourquoi le programme a été structuré de façon à calculer plutôt la contribution de l'ensemble des *tenseurs* dipolaires pour chaque proton :

$$\omega_{dip} = -\gamma_e \gamma_N \hbar \int d\vec{r} \vec{I} \cdot \overleftrightarrow{\mathcal{D}}(\vec{r}) \cdot \vec{S} \quad (C.2)$$

où $\overleftrightarrow{\mathcal{D}}(\vec{r})$ est défini bien-sûr comme à l'équation 2.17. Ainsi, en gardant en mémoire les tenseurs résultants et en n'effectuant qu'à la fin l'opération $\overleftrightarrow{\mathcal{D}}(\vec{r}) \cdot \vec{S}$ pour calculer le champ local, on se trouve à optimiser de beaucoup la vitesse de calcul.

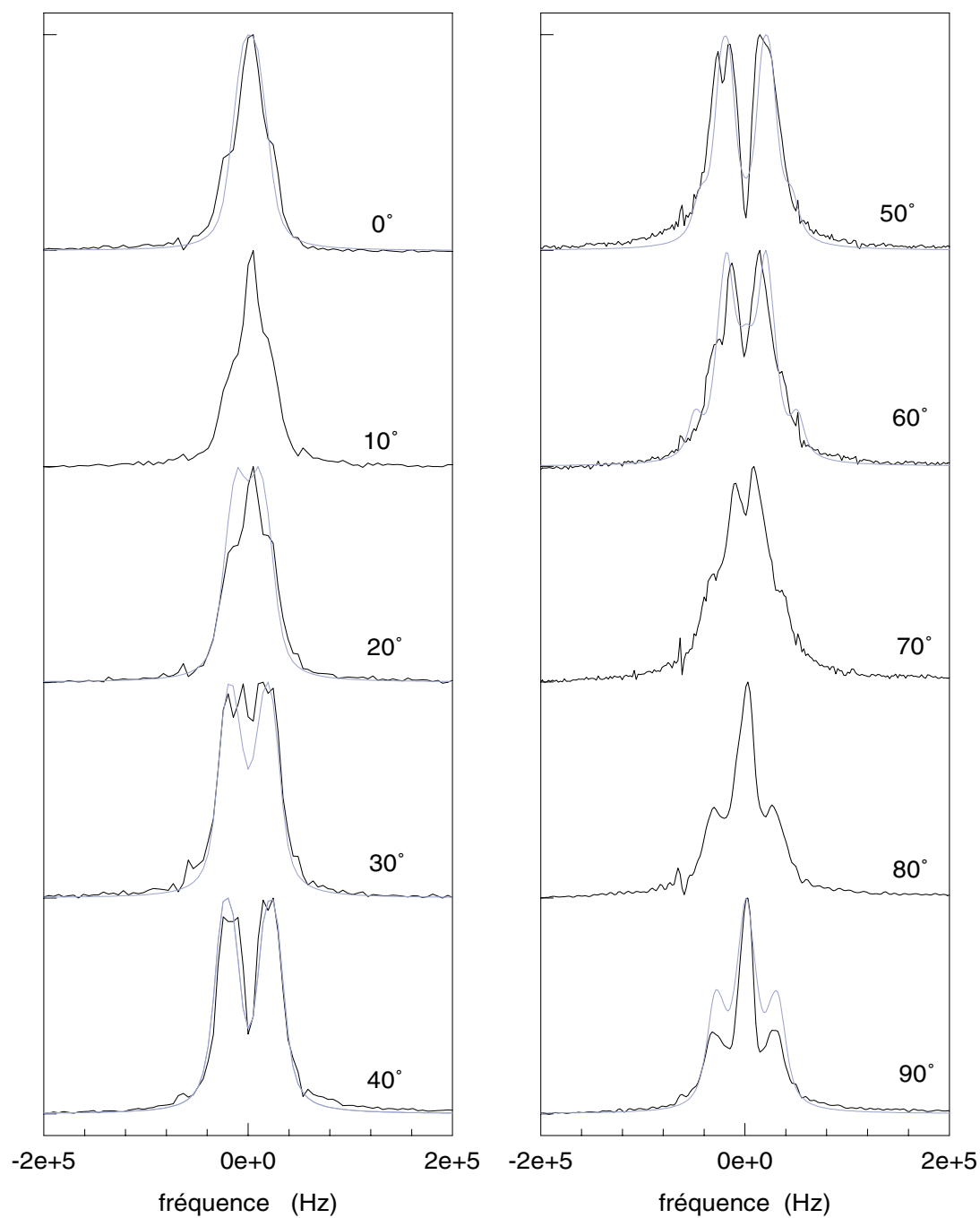


FIG. C.2 – Spectre de la phase normale mesuré en fonction de l'angle θ entre le champ et l'axe $\vec{b}$.
Ligne pâle : simulation du spectre.

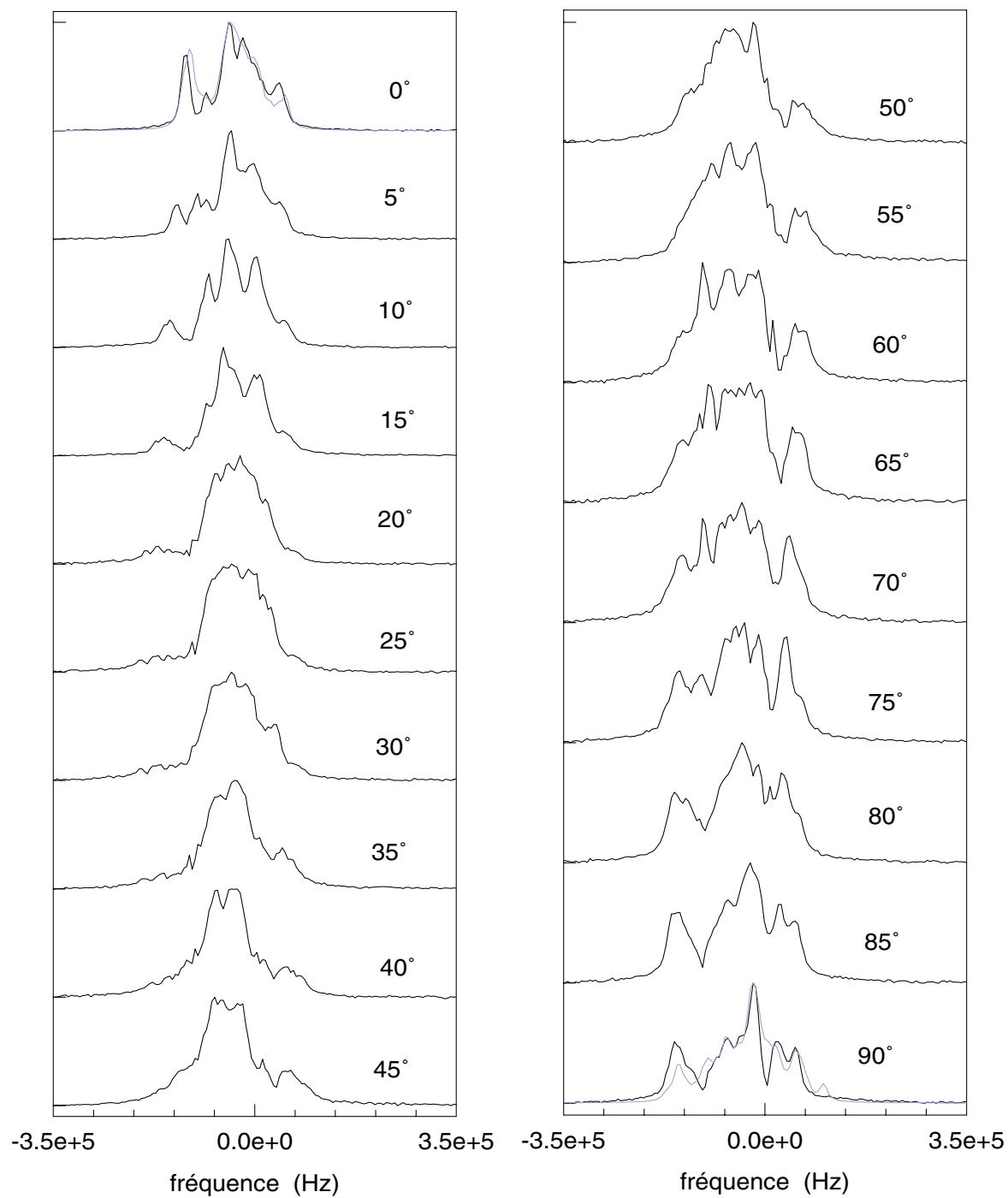


FIG. C.3 – Spectre de la phase antiferromagnétique mesuré en fonction de l'angle θ entre le champ et l'axe $\vec{b}$. Ligne pâle : simulation du spectre.

La figure C.4 montre la disposition et l'orientation de l'aimantation suggérée par notre meilleur fit. Lorsque le champ est appliqué perpendiculairement aux plans, le moment a apparemment tendance à s'aligner le long de la direction $\vec{a}$ en déviant du plan ac de 10.5 degrés. Ce canting des spins représente une aimantation ferromagnétique environ 10 fois plus élevée que celle indiquée par les mesures d'aimantation des références [23] et [43] mais cette valeur s'avérait pourtant nécessaire pour reproduire la très forte asymétrie du spectre des protons dans la phase antiferromagnétique³.

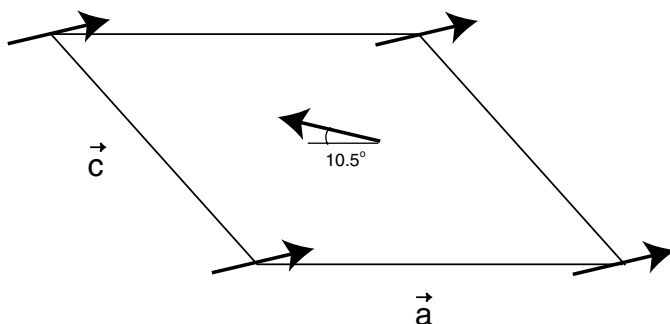


FIG. C.4 – Disposition et orientation de l'aimantation alternée obtenues pour la meilleure reproduction du spectre en champ perpendiculaire aux plans.

³En effet, en l'absence de canting, le spectre est strictement symétrique en raison de l'invariance sous inversion du signe de l'aimantation alternée.

Bibliographie

- [1] D. Jérôme, A. Mazaud, M. Ribault, et K. Bechgaard. *J. Phys. (Paris) Lett.*, **41**, p.L95 (1980).
- [2] H. Urayama *et al.* *Chem. Lett.*, **1988**, p.55 (1988).
- [3] T. Komatsu *et al.* *Solid State Commun.*, **80**, p.843 (1991).
- [4] A.M. Kini, U. Geiser, H.H. Wang, K.D. Carlson, J.M. Williams, W.K. Kwok, K.G. Vandervoort, J.E. Thompson, D.L. Stupka, D. Jung, et M.H. Whangbo. *Inorg. Chem.*, **29**, p.2555 (1990).
- [5] J.E. Schirber and D. L. Overmyer and J. M. Williams and A. M. Kini and H. H. Wang. *Physica C*, **170**, p.231 (1990).
- [6] H. H. Wang, K. D. Carlson, U. Geiser, A. M. Kini, A. J. Schultz J. M. Williams, L. K. Montgomery, W. K. Kwok, U. Welp, K. G. Vandervoort, , S. J. Boryschuk, A. V. Striedy Crouch, J. M. Kommers, M. Watkins, J. E. Schirber, D. L. Overmyer, D. Jung, J.J. Novoa, et M.-H Whangbo. *Synthetic Metals*, **41-43**, p.1983 (1991).
- [7] J. M. Williams, A. M. Kini, H. H. Wang, K. D. Carlson, U. Geiser, L. K. Montgomery, L.K. Pyrka, D. M. Watkins, J. M. Kommers, S. J. Boryschuk, A. V. Striedy Crouch, W. K. Kwok, J. E. Schirber D. L. Overmyer, D. Jung, et M.-H Whangbo. *Inorg. Chem.*, **29**, p.3262 (1990).
- [8] Sushko et Andres. *Phys. Rev. B*, **47**, p.330 (1993).
- [9] R. H. McKenzie. *Comments Cond. Matt. Phys.*, **18**, p.309 (1998).
- [10] U. Geiser, A.M. Kini, H.H. Wang, M.A. Beno, et J.M. Williams. *Acta Cryst.*, **C47**, p.190 (1991).
- [11] A. J. Schultz *et al.* *Physica C*, **234**, p.300 (1994).
- [12] H. Kino et H. Fukuyama. *J. Phys. Soc. Jpn*, **65**, p.2158 (1996).
- [13] K. Oshima, T. Mori, H. Inokuchi, H. Urayama, H. Yamochi, et G. Saito. *Phys. Rev. B*, **38**, p.938 (1988).
- [14] M.V. Kartsovnik, G.Y. Logvenov, H. Ito, T. Ishiguro, et G. Saito. *Phys. Rev. B*, **52**, p.15715 (1995).

- [15] M.V. Kartsovnik, W. Biberacher, K. Andres, et N. D. Kushch. *JETP Lett.*, **62**, p.905 (1996).
- [16] J. Wosnitza *et al.* *Phys. Rev. B*, **45**, p.3018 (1992).
- [17] Y. Yamauchi, M. V. Kartsovnik, et T. Ishiguro. *J. Phys. Soc. Jpn*, **65**, p.354 (1996).
- [18] M.V. Kartsovnik *et al.* *Synth. Met.*, **70**, p.819 (1995).
- [19] M. A. Tanatar, V. S. Yefanov, M. V. Kartsovnik, A. E. Kovalev, V. A. Bondarenko, et N. D. Kushch. *Synth. Met.*, **70**, p.941 (1995).
- [20] L. I. Buravov *et al.* *J. Phys. (France) I*, **2**, p.1257 (1992).
- [21] J. M. Caulfield, W. Lubczynski, F. L. Pratt, J. Singleton, D.Y.K. Ko, W. Hayes, M. Kurmoo, et P. Day. *J. Phys. : Condens. Matter*, **6**, p.2911 (1994).
- [22] S. Charfi-Kaddour. Communication privée.
- [23] K. Miyagawa, A. Kawamoto, Y. Nakazawa, et K. Kanoda. *Phys. Rev. Lett.*, **75**, p.1174 (1995).
- [24] K. Kanoda. *Physica C*, **282-287**, p.299 (1997).
- [25] P. Wzietek, H. Mayaffre, D. Jerome, et S. Brazovskii. *J. Phys I (France)*, **6**, p.2011 (1996).
- [26] A. Georges, G. Kotliar, W. Krauth, et M. J. Rozenberg. *Rev. Mod. Phys.*, **68**, p.13 (1996).
- [27] T.M. Rice W.F. Brinkman. *Phys. Rev. B*, **2**, p.4302 (1970).
- [28] J. Singleton. Preprint for Reports on Progress in Physics, 2000.
- [29] H. Ito. Thèse de doctorat.
- [30] I.D. Parker, R.H. Friend, M. Kurmoo, P. Day, C. Lenoir, et P. Batail. *J. Phys. Cond. Matt.*, **1**, p.4479 (1989).
- [31] K. Murata *et al.* *Solid State Commun.*, **90**, p.377 (1976).
- [32] Yu.V. Sushko, V.A. Bondarenko, R.A. Petrosov, N.D. Kushch, et E.B. Yagubskii. *Physica C*, **185-189**, p.2683 (1991).
- [33] L. I. Buravov *et al.* *Sov. Phys. JETP*, **68**, p.182 (1989).
- [34] L.N. Bulaevskii *et al.* *Sov. Phys. JETP*, **67**, p.810 (1988).
- [35] H. Ito, T. Ishiguro, M. Kubota, et G. Saito. *J. Phys. Soc. Jpn*, **65**, p.2987 (1996).
- [36] A. Kawamoto, K. Miyagawa, Y. Nakazawa, et K. Kanoda. *Phys. Rev. Lett.*, **74**, p.3455 (1995).
- [37] A. V. Skripov et A. P. Stepanov. *Physica C*, **197**, p.89 (1992).
- [38] H. Mayaffre, P. Wzietek, D. Jérôme, C. Lenoir, et P. Batail. *Europhys. Lett.*, **28**, p.205 (1994).

- [39] T. Timusk et B. Statt. *cond-mat/9905219* (1999).
- [40] A. Kawamoto, H. Tanigushi, et K. Kanoda. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, p.10984 (1998).
- [41] Yu.V. Sushko, V.A. Bondarenko, R.A. Petrosov, N.D. Kushch, et E.B. Yagubskii. *J. Phys. I*, **1**, p.1375 (1991).
- [42] H. Mayaffre. Thèse de doctorat, Université Paris XI, 1996.
- [43] U. Welp, S. Fleshler, W.K. Kwok, G.W. Crabtree, K.D. Carlson, J.M. Williams, et V.M. Hitsman. *Phys. Rev. Lett.*, **69**, p.840 (1992).
- [44] W.E. Lawrence et S. Doniach. Proc. of the 12th conf. of low temperature physics. *edited by E. Kanda*, page 361 (1970).
- [45] L.N. Bulaevskii. *Sov. Phys. JETP*, **37**, p.1133 (1973).
- [46] P.A. Mansky, P.M. Chaikin, et R.C. Haddon. *Phys. Rev. B*, **50**, p.15929 (1994).
- [47] S. Friemel. Thèse de doctorat, Université Paris XI, 1997.
- [48] N. Toyota *et al.* *J. Phys. Soc. Jpn*, **57**, p.2616 (1988).
- [49] S.M. De Soto, C.P. Slichter, A.M. Kini, H.H. Wang, U. Geiser, et J.M. Williams. *Phys. Rev. B*, **54**, p.16101 (1996).
- [50] V. Vulcanescu, B. Janossy, P. Batail, et L. Fruchter. *Phys. Rev. B*, **53**, p.2590 (1996).
- [51] J. 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, et J. M. Williams. *Phys. Rev. Lett.*, **68**, p.1923 (1992).
- [52] K. Kanoda, K. Akiba, K. Suzuki, T. Takahashi, et G. Saito. *Phys. Rev. Lett.*, **65**, p.1271 (1990).
- [53] A. Carrington *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, **83**, p.4172 (1999).
- [54] D. Achkir, M. Poirier, C. Bourbonnais, G. Quirion, C. Lenoir, P. Batail, et D. Jerome. *Phys. Rev. B*, **47**, p.11595 (1993).
- [55] W. N. Hardy, D. A. Bonn, D. C. Morgan, R. Liang, et K. Zhang. *Phys. Rev. Lett.*, **70**, p.3999 (1993).
- [56] M. Lang, N. Toyota, et T. Sasaki. *Synth. Metals.*, **55-57**, p.2401 (1993).
- [57] M. Dressel, O. Klein, G. Gruner, K.D. Carlson, H.H. Wang, et J.M. Williams. *Phys. Rev. B*, **50**, p.13603 (1994).
- [58] D. R. Harshman, R. N. Kleiman, R. C. Haddon, S. V. Chichester-Hicks, M. L. Kaplan, L. W. Rupp, T. Pfiz, D. Ll. Williams, et D. B. Miltzi. *Phys. Rev. Lett.*, **64**, p.1293 (1990).
- [59] H. Mayaffre, P. Wzietek, C. Lenoir, D. Jérôme, et P. Batail. *Phys. Rev. Lett.*, **75**, p.4122 (1995).

- [60] H. Tanigushi, A. Kawamoto, et K. Kanoda. *Phys. Rev. B*, **55**, p.14140 (1997).
- [61] S.-C. Zhang. *Science*, **275**, p.1089 (1997).
- [62] S. Murakami et N. Nagaosa. preprint cond-mat/9910001.
- [63] C. Niedermayer, C. Bernhard, T. Blasius, A. Golnik, A. Moodenbaugh, et J. I. Budnick. *Phys. Rev. Lett.*, **80**, p.3843 (1998).
- [64] L. D. Landau et E. M. Lifshitz. dans *Statistical Physics, 3rd Edition Part 1*, page 544. Pergamon, Oxford, 1980.
- [65] J.E. Schirber et al. *Phys. Rev. B*, **44**, p.4666 (1991).
- [66] C. P. Slichter. *Principles of Magnetic Resonance*. Springer-Verlag, Berlin, 1989.
- [67] A. Abragam. *The principles of nuclear magnetism*. Oxford University press, London, 1973.
- [68] J. Moriya. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **18**, p.516 (1963).
- [69] J. R. Morton et K. F. Preston. *J. Magn. Res.*, **30**, p.577 (1978).
- [70] C. Kittel. dans *Introduction to Solid State Physics, 6th ed.*, page 646. Wiley, New York, 1986.
- [71] J. Mrachkov et M. Kirov. *Rev. Sci. Instrum.*, **62**, p.2469 (1991).
- [72] A. F. Deutz, R. Hulstman, et F. J. Kranenburg. *Rev. Sci. Instrum.*, **60**, p.113 (1989).
- [73] J. A. Osborn. *Phys. Rev.*, **67**, p.351 (1945).
- [74] D.-X. Chen et A. Hernando. *J. Appl. Phys.*, **73**, p.6852 (1993).
- [75] M. W. Coffey et J. R. Clem. *Phys. Rev. B*, **45**, p.9872 (1992).
- [76] V. G. Kogan. *Phys. Rev. B*, **24**, p.1572 (1981).
- [77] D. G. Xenikos et T. R. Lemberger. *Rev. Sci. Instrum.*, **60**, p.831 (1989).
- [78] A. Deluzet, H. Mayaffre, P. Wzietek, P. Sotta, E. Dumont, et D. Jérôme. *Adv. Mater.*, **10**, p.797 (1998).
- [79] M. E. Fisher. *Rev. Mod. Phys.*, **46**, p.597 (1974).
- [80] P. C. Hohenberg et B. I. Halperin. *Rev. Mod. Phys.*, **49**, p.435 (1977).
- [81] J. C. LeGuillou et J. Zinn-Justin. *Phys. Rev. Lett.*, **39**, p.95 (1977).
- [82] M. Troyer et M. Imada. cond-mat/9703049.
- [83] T. Ishiguro et K. Yamaji. *Organic Superconductors*, volume 88 de *Springer-Verlag Series in Solid-State Science*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1990.
- [84] M. L. Plumer, A. Caillé, A. Maillot, et H. T. Diep. dans *Magnetic System with Competing Interaction*, page 1, Singapore, 1994. edited by H. T. Diep, World Scientific Publishing Co.

- [85] P. Schiffer, A. P. Ramirez, D.A. Huse, et A.J. Valentino. *Phys. Rev. Lett.*, **73**, p.2500 (1994).
- [86] D. H. Lee, J.D. Joannopoulos, J.W. Negele, et D.P. Landau. *Phys. Rev. Lett.*, **52**, p.433 (1984).
- [87] S. Miyashita. *J. Phys. Soc. Jpn*, **55**, p.3605 (1986).
- [88] M. A. Girtu, C. M. Wynn, W. Fujita, K. Awaga, et A. J. Epstein. *Phys. Rev. B*, **61**, p.4117 (2000).
- [89] P. Fazekas et P. W. Anderson. *Philos. Mag.*, **30**, p.423 (1974).
- [90] A. P. Ramirez. *Annu. Rev. Mater.*, **24**, p.453 (1994).
- [91] V. Kalmeyer et R. B. Laughlin. *Phys. Rev. Lett.*, **59**, p.2095 (1987).
- [92] N. Elstner, R. R. P. SinghK., et A. P. Young. *Phys. Rev. Lett.*, **71**, p.1629 (1993).
- [93] B. Bernu, P. Lecheminant, C. Lhuillier, et L. Pierre. *Phys. Rev. B*, **50**, p.10048 (1994).
- [94] N. Bloembergen, E.M. Purcell, et R.V. Pound. *Phys. Rev.*, **73**, p.679 (1948).
- [95] C. Bourbonnais. *J. Phys. I (France)*, **3**, p.143 (1993).
- [96] M. Hanson. Thèse de doctorat, University of California Los Angeles, 96.
- [97] N. W. Ashcroft et N. D. Mermin. dans *Solid State Physics*, page 826. Saunders College, New York, 1976.
- [98] J. C. Lasjaunias, K. Biljakovic, et P. Monceau. *J. Phys. (France) IV*, **10**, p.177 (2000).
- [99] K. Biljakovic, J. C. Lasjaunias, et P. Monceau. *Synth. Metals.*, **71**, p.1849 (1995).
- [100] S.M. De Soto, C.P. Slichter, A.M. Kini, H.H. Wang, U. Geiser, et J.M. Williams. *Phys. Rev. B*, **52**, p.10364 (1995).
- [101] T. Klutz, I. Hennig, U. Haeberlen, et D. Schweitzer. *App. Mag. Res.*, **2**, p.441 (1991).
- [102] S. Moukouri, S. Allen, F. Lemay, B. Kyung, D. Poulain, Y. M. Vilks, et A.-M. S. Tremblay. *Phys. Rev. B*, **61**, p.7887 (2000).
- [103] S. Allen, H. Touchette, S. Moukouri, Y. M. Vilks, et A.-M. S. Tremblay. *Phys. Rev. Lett.*, **83**, p.4128 (1999).
- [104] A. Vainrub, S. Vija, E. Lippma, V. Prigodin, R. Beha, et M. Mehring. *Phys. Rev. Lett.*, **69**, p.3116 (1992).
- [105] T.J. Emge, P. Leung, M.A. Beno, A. Schultz, H.H. Wang, L. Sowa, et J.M. Williams. *Phys. Rev. B*, **30**, p.6780 (1984).
- [106] P.W. Anderson. *Science*, **235**, p.1185 (1987).
- [107] Y. Nogami, J.P. Pouget, H. Ito, T. Ishiguro, et G. Saito. *Solid State Commun.*, **89**(2), p.113 (1994).

- [108] K. Kanoda, Y. Tsubokura, K. Ikeda, T. Takahashi, N. Matsukawa, G. Saito, H. Mori, T. Mori, B. Hilti, et J. S. Zambounis. *Synthetic Metals*, **55-57**, p.2865 (1993).
- [109] Yu. V. Sushko et K. Andres. *Phys. Rev. B*, **47**, p.330 (1993).
- [110] N. F. Mott. dans *Metal-Insulator Transition*, page 278. Taylor and Francis, London, 1974.
- [111] N. F. Mott. *Can. J. Phys.*, **34**, p.1356 (1956).
- [112] D. B. McWhan, J. P. Remeika, T. M. Rice, W. F. Brickman, J. P. Maita, et A. Menth. *Phys. Rev. Lett.*, **27**, p.941 (1971).
- [113] D. B. McWhan et J. P. Remeika. *Phys. Rev. B*, **2**, p.3734 (1970).
- [114] M. J. Rozenberg, R. Chitra, et G. Kotliar. *cond-mat/9905145* (1999).
- [115] V. J. Emery, S. A. Kivelson, et O. Zachar. *Phys. Rev. B*, **56**, p.6120 (1997).
- [116] P. A. Lee et N. Nagaosa. *Phys. Rev. B*, **46**, p.5621 (1992).
- [117] A Weidinger *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, **62**, p.102 (1989).
- [118] J. E. Ostenson *et al.* *Phys. Rev. B*, **56**, p.2820 (1997).
- [119] J. M. Tranquada *et al.* *Nature*, **375**, p.561 (1995).
- [120] J. M. Tranquada *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, **78**, p.338 (1997).
- [121] J. D. Jorgensen *et al.* *Phys. Rev. B*, **38**, p.337 (1988).
- [122] E. J. Ansaldo *et al.* *Phys. Rev. B*, **40**, p.2555 (1989).
- [123] M. Seul et D. Andelman. *Science*, **267**, p.476 (1995).
- [124] D. P. Arovas, A. J. Berlinsky, C. Kallin, et S.-C. Zhang. *Phys. Rev. Lett.*, **79**, p.2871 (1997).
- [125] D. Feinberg et C. Villard. *Phys. Rev. Lett.*, **65**, p.919 (1990).
- [126] S.M. De Soto, C.P Slichter, H.H. Wang, U. Geiser, et J.M. Williams. *Phys. Rev. Lett.*, **70**, p.2956 (1993).
- [127] P. A. Mansky, P.M. Chaikin, et R.C. Haddon. *Phys. Rev. Lett.*, **70**, p.1323 (1993).
- [128] C. Bourbonnais et D. Jérôme. dans P. Bernier, S. Lefrant, et G. Bidan, éditeurs, *Advances in Synthetic Metals, Twenty Years of Progress in Science and Technology*, pages 206–261. Elsevier, New York, 1999.
- [129] S. Lessard. Mémoire de maîtrise, Université de Sherbrooke, 2000.
- [130] M. LeBellac. dans *Des phénomènes critiques aux champs de jauges*, page 639. Editions du CNRS, Paris, 1988.
- [131] H. Ulbricht, J. Schmelzer, R. Mahnke, et F. Schweitzer. dans *Thermodynamics of Finite Systems and the Kinetics of First-Order Phase Transitions*, page 208. Teubner-Texte zur Physik, Leipzig, 1988.

- [132] S. W. Koch. dans *Dynamics of First-Order Phase Transitions in Equilibrium and Nonequilibrium Systems*, page 148. Springer-Verlag, Berlin, 1984.
- [133] J. D. Gunton, M. San Miguel, et P. S. Sahni. dans C. Domb et J.L. Lebowitz, editeurs, *Phase Transitions and Critical Phenomena, Vol.8*, page 507. Academic Press, London, 1983.
- [134] A. H. Bobeck. *Bell Syst. Tech. Journal*, page 1901 (1967).
- [135] M. Tinkham. dans *Introduction to Superconductivity*, page 296. McGraw-Hill, New York, 1975.
- [136] F. Haenssler et L. Rinderer. *Helv. Phys. Acta*, **40**, p.659 (1967).