Thèse de Doctorat de l'Université Paris 6

Spécialité : Sciences des Matériaux

Présentée par

Claire COLIN

pour obtenir le grade de Docteur de l'Université Paris 6

Coexistence de phase dans le composé moléculaire quasi-unidimensionnel $(TMTSF)_2ReO_4$

Soutenue le 8 décembre 2005 devant la commission d'examen :

MM.	C.	BERTHIER	Rapporteur
	S.	TOMIĆ	Rapporteur
	N.	BONTEMPS	Examinateur
	C.	LHUILLIER	Examinateur
	C.	SIMON	Examinateur
	C.	BOURBONNAIS	Invité
	C.	PASQUIER	Directeur de thèse

Remerciements

L'ensemble du travail de recherche présenté dans ce mémoire a été réalisé dans le groupe Conducteurs Moléculaires et Hautes Pressions au laboratoire de Physique des Solides de l'université de Paris Sud (Orsay) et je remercie Denis Jérome et Jean-Paul Pouget de m'avoir accueillie dans ce groupe et ce laboratoire.

Silvia Tomic et à Claude Berthier ont accepté d'être les rapporteurs de cette thèse. Ils ont témoigné un grand intérêt pour mon travail, je les en remercie.

Nicole Bontemps me fait l'honneur de présider le jury, je l'en remercie.

Claude Bourbonnais, Claire Lhuillier et Charles Simon ont accepté de juger ce travail, je les en remercie.

Je tiens à remercier très chaleureusement le directeur de cette thèse, Claude Pasquier qui a fait montre d'une très grande disponibilité. Il m'a toujours témoigné son entière confiance et m'a fait pleinement profiter de son expérience. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Pawel Wzietek m'a ouvert le monde merveilleux de la RMN (et de Igor !) et du bout du couloir/fumoir. Pour les cafés et les discussions scientifiques : mille mercis.

Merci à Pascale Auban-Senzier de m'avoir initié à la pression.

Merci à K. Bechgaard de m'avoir fourni des échantillons d'une grande qualité. Merci aux chimistes d'Angers et plus particulièrement à Patrick Batail, Cécile Mézière, Nicolas Mercier et Éric Levillain.

Je voudrais remercier F. Bert, H. Bouchiat, V. Brouet, R. Deblock, P. Foury, D. Le Bolloc'h, P. Lederer, D. Mailly, L. Fruchter, S. Guéron, M. Héritier, A. Jagannathan, J-P. Jamet, N. Kirova, M. Kociak, H. Raffy, S. Ravy, F. Restagno, M. Rosenberg, M. Veber, N. Vernier, C. Vouille qui chacun à sa manière ont enrichi mon séjour au laboratoire.

Un grand merci au personnel technique et administratif du Laboratoire de Physique des Solides : J.P. Sauvage, R. Sévéré, Y. Dufour, S. Leroux qui sont toujours présents pour résoudre avec beaucoup de gentillesse nos petites problèmes quotidiens.

Mon séjour dans le laboratoire n’aurait pas été si agréable sans la fine équipe de thésards, post-docs et nouveaux entrants...Des pensées très très chaleureuses pour Jeanne (Je t’attends à Groningen !), Stéphane (vive les quench’s), Benoît (et son fameux gâteau au poivre), Imen (on retourne à Cargèse ?), Nada , François, David (Porto-Vecchioooooooo), Jean-Noël, Mark-Olivier, Lionel, Catherine, Vincent, Samy, Antonin, Éric, Sébastien, Andres (dit "resto colombien"), Aurélie, Siwar, Simona, Stephano.

Sans oublier mes compagnons d’infortune de l’équipe Surface et Supraconducteurs : François, Hicham, Florin et Xiangzhen.

Enfin, un très grand merci à Agnès et aux copines, pour leur soutien de tous les jours.

Le commencement de toutes les sciences,
c'est l'étonnement de ce que les choses sont ce qu'elles sont.
Aristote

Table des matières

1 $(TMTSF)_2ReO_4$ ou Sonder la coexistence de phase **13**

1.1 La coexistence de phase 13

1.2 Les sels à transfert de charge quasi-unidimensionnels : la famille $(TM)_2X$. 16

1.2.1 Structure 16

1.2.2 Diagramme de phase généralisé 19

1.2.3 L'influence des anions 20

1.3 $(TMTSF)_2ReO_4$ 24

2 Aspects expérimentaux **35**

2.1 Les échantillons 35

2.2 Techniques expérimentales 36

2.2.1 Transport électrique 36

2.2.2 Résonance Magnétique Nucléaire 37

2.2.3 Cryogénie 44

2.2.4 Techniques de pression 45

3 Diagramme de phase (T-p) de $(TMTSF)_2ReO_4$: les apports de la RMN 51

3.1 La RMN du ^{187}Re 51

3.1.1 Interaction quadrupolaire 52

3.1.2 Spectre en rotation à température et pression ambiantes 54

3.2 Les transitions de mise en ordre des anions vues pas RMN 54

3.2.1 Transition de mise en ordre d'anion métal-isolant selon q_2 : (1/2,1/2,1/2) 54

3.2.2 Transition de mise en ordre d'anion selon q_3 : (0,1/2,1/2) 61

3.2.3 Dans la zone de pression de superposition des lignes : entre 8 et 11kar 63

3.3 Conclusions 67

4 Le diagramme de phase $(TMTSF)_2ReO_4$ sondé par les mesures de transport 71

4.1 Phase haute température "normale" de $(TMTSF)_2ReO_4$ 71

4.2 Transitions de mise en ordre des anions 73

4.2.1 La transition de mise en ordre des anions selon q_2 73

4.2.2 La transition de mise en ordre d'anion selon q_3 76

4.3 Sous les transitions de mise en ordre 78

4.3.1 Résultats expérimentaux 78

4.3.2 Régime isolant 79

4.3.3 Métastabilités 88

4.3.4 Phases onde de densité de spin et supraconductivité 90

4.4 Régime de coexistence 94

4.4.1 Anisotropie 95

4.4.2 Modèle d'auto-organisation 96

4.5 Conclusions 100

4.5.1 $(TMTSF)_2ReO_4$: un conducteur 1D classique de la famille $(TMTSF)_2X$? 100

4.5.2 Proposition d'un diagramme 101

5 La supraconductivité de $(TMTSF)_2ReO_4$ en régime de coexistence 103

5.1 Supraconducteurs anisotropes 103

5.1.1 Introduction 103

5.1.2 Description théorique de la phase supraconductrice 104

5.1.3 Champ critique supérieur dans un supraconducteur lamellaire . . . 109

5.1.4 Champ critique supérieur dans un supraconducteur filamentaire . . 111

5.1.5 Champ critique supérieur dans un supraconducteur granulaire . . . 115

5.1.6 Champ critique supérieur dans les supraconducteurs $(TMTSF)_2X$. 117

5.2 Résultats expérimentaux : mesures de la supraconductivité dans $(TMTSF)_2ReO_4$ 122

5.2.1 Mesures suivant a, champ magnétique parallèle à b 123

5.2.2 Mesures suivant c, champ magnétique parallèle à c 129

5.3 Discussion 129

5.3.1 Supraconductivité inhomogène : quantification des fractions des domaines SC/isolant à 10kbar. 131

5.3.2 Supraconductivité anisotrope 132

5.3.3 Conclusions 134

Introduction Générale

L'existence d'une coexistence de phase entre deux états électroniques fondamentaux n'est pas une découverte récente dans les systèmes à fermions corrélés. Celle-ci a été mise en évidence dans les cuprates, dans les systèmes à fermions lourds, ainsi que dans les manganites. Dans les matériaux moléculaires quasi-unidimensionnels tel que le $(TMTSF)_2PF_6$ et quasi-bidimensionnels tel que le κ-$(BEDT\text{-}TTF)_2Cu[N(CN)_2]Cl$, la supraconductivité rivalise avec une phase isolante magnétique.

Le composé $(TMTSF)_2ReO_4$ présente la particularité d'avoir un anion ReO_4^- non-centrosymétrique, ce qui entraîne des transitions de mise en ordre des anions différentes à basse et haute pression. Dans une certaine gamme de pression, il y a une coexistence de ces deux ordres anioniques aux effets drastiquement différents puisque l'un donne lieu à une transition métal-semiconducteur tandis que l'autre conserve le caractère métallique du composé. Dans le domaine de pression où les deux transitions se superposent en température, nous sommes dans le cas d'une coexistence isolant *non*-magnétique / métal(supraconducteur). On peut se poser alors la question de savoir sous quelle forme ces deux ordres coexistent - Y a t'il une texture ou au moins une orientation préférentielle des domaines ? Quelle est la taille de ces domaines ? - et de rechercher quelle est l'influence de cette coexistence sur l'état supraconducteur. C'est à ces questions que nous avons essayé de répondre au cours de cette thèse en revisitant le diagramme de phase température pression de $(TMTSF)_2ReO_4$ par des mesures de transport et de RMN.

Le plan suivi dans ce mémoire est le suivant : dans le chapitre 1, nous présenterons plus avant le sujet en faisant une brève revue des systèmes moléculaires où la coexistence de phase est présente, ensuite nous introduirons la structure et les propriétés électroniques de la famille des conducteurs organiques quasi-unidimensionnels $(TMTSF)_2X$ et enfin nous consacrerons la dernière section de ce chapitre à la présentation du composé étudié dans cette thèse, le $(TMTSF)_2ReO_4$. Les techniques expérimentales utilisées (RMN, transport sous

pression) sont exposées dans le chapitre 2. Dans les chapitres 3 et 4, nous ré-investiguons le diagramme de phase température-pression du $(TMTSF)_2ReO_4$ par des mesures de RMN et de transport, ce qui nous permettra de proposer un modèle de texture pour la coexistence. Pour finir, dans le chapitre 5, nous présenterons l'étude de l'état supraconducteur dans le régime de coexistence.

Chapitre 1

$(TMTSF)_2ReO_4$ ou Sonder la coexistence de phase

Dans ce chapitre, nous dresserons une brève revue de l'état de l'art sur la coexistence de phases dans les composés organiques. Ensuite, nous aborderons les sels de Bechgaard et de Fabre qui peuvent être considérés comme les prototypes des systèmes organiques quasi-1D : nous présenterons tout d'abord une vue générale de leurs propriétés structurales et physiques, puis nous regarderons le rôle des anions pour terminer par une présentation détaillée du composé étudié dans cette thèse : le $(TMTSF)_2ReO_4$.

1.1 La coexistence de phase

La coexistence de phase métal-isolant est une caractéristique commune à beaucoup de systèmes à électrons fortement corrélés (voir par exemple [1]). Celle-ci a été mise en évidence expérimentalement dans les inorganiques tels que les cuprates [2], les systèmes à fermions lourds [3] ainsi que les manganites (pour une revue expérimentale et théorique voir [4]).

Dans les conducteurs moléculaires, il y a une forte proximité des phases supra-conductrice et isolante magnétique (Phase onde de densité de spin -incommensurable- dans les sels de Bechgaard, phase antiferromagnétique -commensurable- dans les

composés κ-(BEDT-TTF)$_2$ X). La première mise en évidence expérimentale d'une coexistence antiferromagnétisme-supraconductivité a été effectuée dans les composés de la famille κ-(BEDT-TTF)$_2$ X par des mesures de RMN et de susceptibilité sur κ-(BEDT-TTF)$_2$Cu[N(CN)$_2$]Cl [5], alors que des mesures de transport avaient déjà montré l'existence d'un état supraconducteur "sous" l'état antiferromagnétique [6]. Dans ces composés, il n'y a pas que coexistence de phase antiferromagnétique - supraconductivité, mais également coexistence métal-isolant de Mott lié à la transition de Mott qui est du premier ordre [5, 7]. Il est possible que ces quatre états coexistent dans une petite partie du diagramme de phase pression-température. La figure 1.1 présente le diagramme de phase du composé κ-(BEDT-TTF)$_2$Cu[N(CN)$_2$]Cl sous pression. 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.

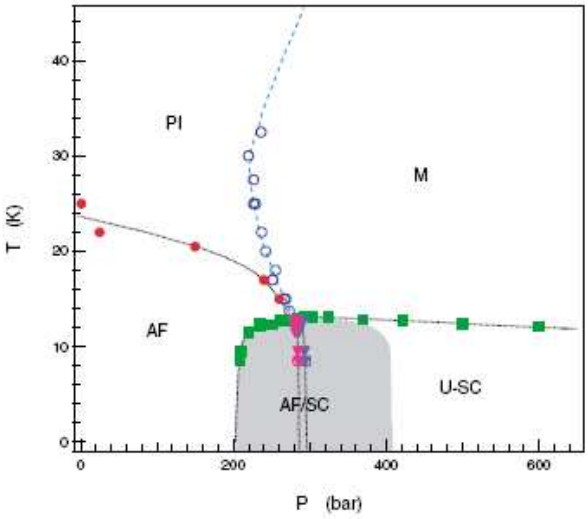

FIG. *1.1: Diagramme de phase T-p du κ-(BEDT-TTF)$_2$Cu[N(CN)$_2$]Cl. On y retrouve en tout quatre phases : paramagnétique isolante (PI), métallique (M), supraconductrice (non-conventionnelle) (U-SC) et antiferromagnétique (AF). La zone ombragée représente la zone de coexistence AF/SC. D'après [5].*

Ces résultats dans les conducteurs quasi-bidimensionnels ont poussé à revisiter le diagramme de phase des conducteurs moléculaires quasi-unidimensionnels. Vuletić *et al* [8] ont étudié récemment le diagramme de phase de (TMTSF)$_2$PF$_6$ sous pression par des mesures de transport. À pression ambiante, (TMTSF)$_2$PF$_6$ présente une transition onde de densité de spin avec une température de transition $T_{ODS} = 12K$. Au fur et à mesure que la

pression augmente, la température T_{ODS} diminue et s'effondre au dessus de $6kbar$. À partir de $9kbar$, la supraconductivité apparaît en dessous de $1.2K$. La température critique reste plus ou moins constante jusqu'à $P \geq P_c = 9.4kbar$ où l'état ODS disparaît et à plus grande pression, la température critique supraconductrice T_c décroît avec l'augmentation de la pression comme on peut le voir sur la figure 1.2. Pour $P \geq 9.5kbar$, la supraconductivité peut être considérée comme homogène avec une densité de courant critique basse température le long de l'axe a, $J_c = 200A.cm^{-2}$. Cependant, pour $P \leq 9.4kbar$, le courant critique décroît de quatre ordres de grandeurs en moins de 1kbar tandis que la température critique reste constante. Cette observation expérimentale est en faveur d'une coexistence de phase ODS et SC avec une fraction supraconductrice de l'échantillon qui croit avec la pression. D'autre part, Lee *et al* [9] observent une forte augmentation du champ critique supérieur pour $H \| c$ quand la pression est diminuée en dessous de P_c.

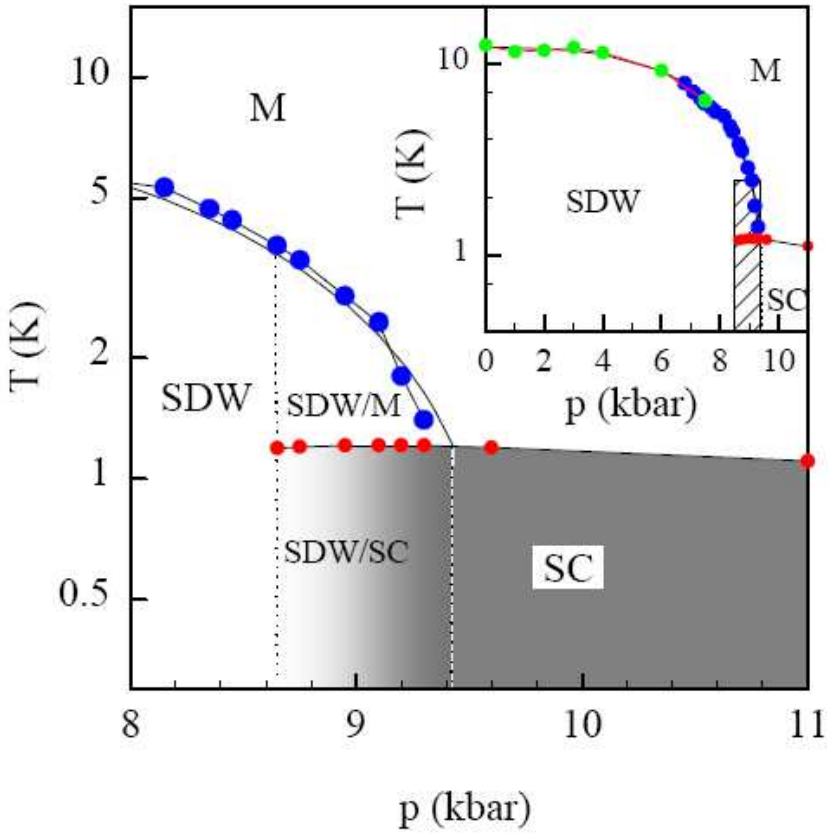

FIG. *1.2: Coexistence ODS-supraconductivité dans (TMTSF)$_2$PF$_6$ au voisinage de la pression critique de la suppression de l'état ODS. Les trois phases représentées sont : métal (M), onde de densité de spin (SDW), supraconductivité (SC). D'après [8].*

De l'ensemble de ces résultats, il ressort que la coexistence de phase dans les composés organiques est établie. Cependant, les informations sur la texture sont inexistantes.

Le composé $(TMTSF)_2ReO_4$ est un composé un peu particulier de la famille $(TMTSF)_2X$, de part ses deux mises en ordre d'anions qui dépendent de la pression. Nous verrons dans la section 1.3 que ces deux ordres d'anions coexistent dans ce matériau dans une large gamme de pression, ce qui conduit à une coexistence de phase isolant *non*-magnétique/métal (et ses instabilités : onde de densité de spin, supraconductivité). Cette coexistence est plus facile à étudier qu'une coexistence de phases en présence d'une phase magnétique. Il nous parait très intéressant d'étudier plus avant cette coexistence et en particulier d'explorer la supraconductivité dans ce régime de coexistence avec un isolant non-magnétique.

1.2 Les sels à transfert de charge quasi-unidimensionnels : la famille $(TM)_2X$

Depuis la synthèse par le groupe de Copenhague en 1979 d'une nouvelle série de sels conducteurs basés sur la molécule TMTSF [10] et la découverte de la supraconductivité dans $(TMTSF)_2PF_6$ [11], la famille $(TM)_2X$ a été extensivement étudiée. De nombreux articles de revue expérimentaux et théoriques [12, 13, 14, 15, 16] présentent leurs propriétés physiques.

1.2.1 Structure

Tous les membres des sels de Bechgaard, $(TMTSF)_2X$ et des sels de Fabre, $(TMTTF)_2X$, notés plus généralement $(TM)_2X$ sont des composés isostructuraux. TMTSF (TMTTF respectivement), tetraméthyltetraselena(thia)fulvalène est un dérivé de la molécule organique fulvalène, où quatre atomes de carbone sont substitués par quatre atomes de sélénium (soufre) et où quatre groupes méthyles ont été ajoutés (figure 1.3). Les doubles liaisons entre et dans les cycles du fulvalène en font une molécule planaire. Les molécules organiques TM forment des sels avec des anions inorganiques X : TM est capable de céder des électrons et X^- est un ion chargé négativement. Chaque molécule TM devient ainsi chargée par un demi trou positif qui peut se délocaliser.

Les sels (TM)$_2$X cristallisent dans le groupe d'espace triclinique $P\bar{1}$ avec deux donneurs TM et un anion X$^-$ par maille. Les donneurs sont appariés par une symétrie d'inversion avec des centres d'inversion situés entre les molécules. Ils forment des plans (a, b) qui alternent avec les anions X$^-$ le long de c. Dans la direction a de plus grande conductivité, les molécules forment un empilement zig-zag qui est légèrement dimérisé. Les anions sont placés dans les cavités centrosymétriques délimitées par les groupes méthyles des molécules TM (Figure 1.4).

La dimérisation se manifeste non seulement par une différence de distance entre deux plans moléculaires le long de a (2 (d$_2$-d$_1$)$/a \approx 0.8$ % dans (TMTSF)$_2$PF$_6$ [17]) mais aussi par un déplacement des molécules transversalement à la direction de l'empilement. Ces deux types de déplacement peuvent affecter comparablement les interactions électroniques à l'intérieur de l'empilement. Les intégrales de transfert intermoléculaires suivant d$_1$ (t$_{s1}$) et d$_2$ (t$_{s2}$) permettent une meilleure évaluation de la dimérisation. On définit le dégré de dimérisation de l'empilement par la différence relative 2(t$_{s1}$-t$_{s2}$)/(t$_{s1}$+t$_{s2}$)$\equiv$ Δ t$_s$/ <t$_s$ >. La dimérisation est plus forte dans les TMTTF que dans les TMTSF, elle diminue lorsque le réseau se contracte (à basse température et à haute pression) et dépend aussi de l'anion X$^-$ (diminution pour la séquence PF$_6$ $\rightarrow$ClO$_4$, ReO$_4$ $\rightarrow$NO$_3$, Br). La non régularité dans les colonnes organiques semble avoir pour origine les contraintes stériques exercées par les anions sur les plans de donneurs[18].

Les anions X$^-$ se distinguent par leur géométrie : ils peuvent être sphériques (Br$^-$), octaédriques (PF$_6^-$, AsF$_6^-$, SbF$_6^-$), tétraédriques (ClO$_4^-$, BF$_4^-$, ReO$_4^-$), triangulaires(NO$_3^-$) ou linéaires (SCN$^-$). Ces anions se situent dans des centres d'inversion au moins à température ambiante. Dans le cas des anions centrosymétriques (sphériques ou octaédriques), cette position n'introduit aucun désordre dans la structure. Dans le cas d'anions non centrosymétriques (tétraédrique, triangulaire ou linéaire), la symétrie par centre d'inversion est perdue à priori. Néanmoins, à haute température, les degrés de liberté de rotation ne sont pas figés et l'anion en rotation se comporte comme un anion centrosymétrique, le centre d'inversion est conservé. A basse température, l'orientation de chaque anion va se figer entraînant soit un état ordonné de l'ensemble des anions, soit un état partiellement ou complètement désordonné de ceux-ci. Les atomes extérieurs de l'anion (O ou F) essayent d'établir des liaisons avec les atomes de soufre ou de sélénium des deux molécules pour lesquelles l'anion est un centre d'inversion. Ce sont ces liaisons qui déterminent l'orientation de l'anion dans la cavité. Il y a deux contacts dans le cas de l'anion octaédrique PF$_6^-$, un contact dans le cas des anions tétraédriques ClO$_4^-$et ReO$_4^-$ et presque aucun contact dans le cas des petits anions comme le Br$^-$ ou le NO$_3^-$. Nous discuterons plus longuement de l'influence des anions sur les propriétés électroniques à la section 1.2.3.

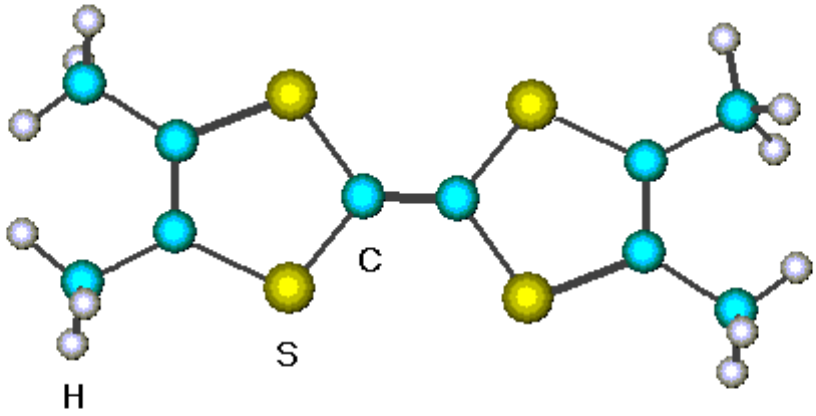

FIG. *1.3: La molécule TMTTF. La molécule TMTSF s'obtient en remplaçant les atomes de soufre par des atomes de sélénium.*

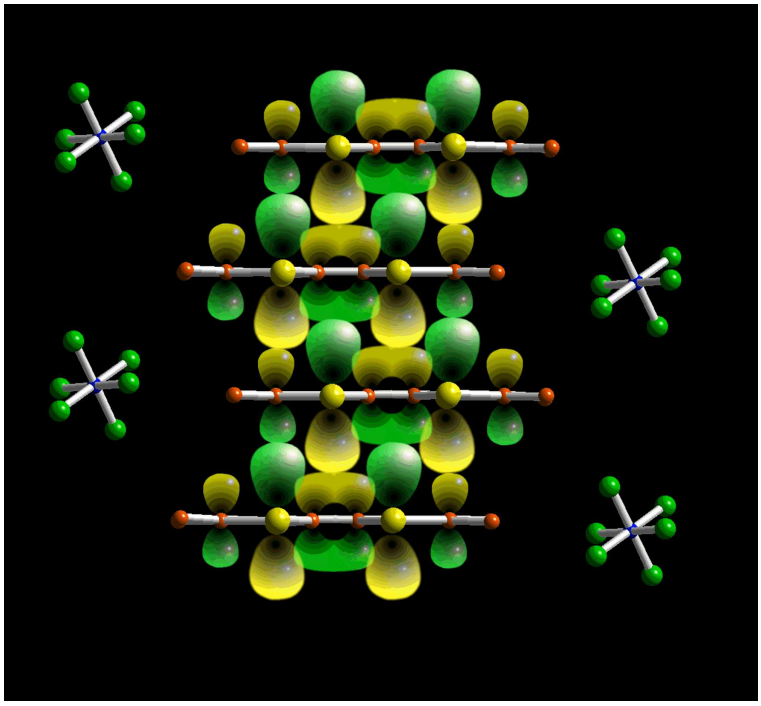

FIG. *1.4: Vue suivant l'axe b de $(TMTSF)_2PF_6$. Les molécules s'empilent en zig-zag suivant l'axe a. Les orbitales π des atomes des molécules TMTSF sont représentées.*

1.2.2 Diagramme de phase généralisé

Les molécules TM s'empilent les unes au dessus des autres telles des briques formant des colonnes moléculaires séparées par des colonnes d'anions inorganiques X^- avec X = Br, PF_6, ClO_4... C'est un fort recouvrement entre nuages électroniques des molécules voisines suivant l'axe d'empilement qui permet la délocalisation des charges positives le long des empilements et justifie l'appellation de conducteur organique. Les recouvrements étant 10 à 100 fois plus faibles suivant les axes transverses aux colonnes le transport est pratiquement unidimensionnel. La structure électronique peut être considérée en première approximation comme unidimensionnelle avec une surface de Fermi ouverte et légèrement ondulée, centrée au vecteur de Fermi $\pm k_F$ défini pour des chaînes isolées (figure 1.5).

Les caractéristiques générales du diagramme de phase de la famille (TM)$_2$X (figure 1.6) sont les suivantes : les composés à la gauche du diagramme, comme (TMTTF)$_2$PF$_6$, sont isolants en dessous de la température ambiante tandis que ceux à la droite de (TMTTF)$_2$Br ont un comportement métallique sur un grand domaine de température. Le caractère isolant de certains membres de la série (TM)$_2$X trouve son explication dans l'effet conjugué de la répulsion électron-électron et de la basse dimensionnalité. Alors que la plus haute bande d'énergie remplie est à priori $\frac{3}{4}$ remplie, la dimérisation des cations déjà mentionnée modifie cette structure de bandes : la bande d'énergie est effectivement demi-remplie à basse température. Les interactions électron-électron entraînent une compétition entre un état isolant de Mott et un état métallique.

Selon le composé ou la pression, le rapport t/U (rapport de l'intégrale de transfert et de la répulsion Coulombienne sur site) définit l'état métallique ou isolant du composé à température intermédiaire. Les composés soufrés présentent un U plus élevé que les composés séléniés, ils sont donc plus isolants et se placent à la gauche du diagramme de phase. En particulier, la conductivité des soufrés est de $50 - 100\ (\Omega cm)^{-1}$ tandis que dans les sels au sélénium, elle atteint $500 - 800\ (\Omega cm)^{-1}$. L'augmentation de la pression rend le système plus métallique car l'intégrale de transfert t augmente avec la pression. Ce même effet peut être obtenu en changeant d'anions.

Dans ce diagramme de phase, à basse température, le gaz d'électrons présente certaines instabilités : onde de densité de spin (ODS) et supraconductivité. Cette dernière apparaît aux plus fortes pressions en forte compétition avec l'état ODS, ce qui suggère une supraconductivité non-phononique ayant pour origine les fluctuations de spin comme proposé par C. Bourbonnais [19, 20]. On peut aussi mentionner un état ordre de charge

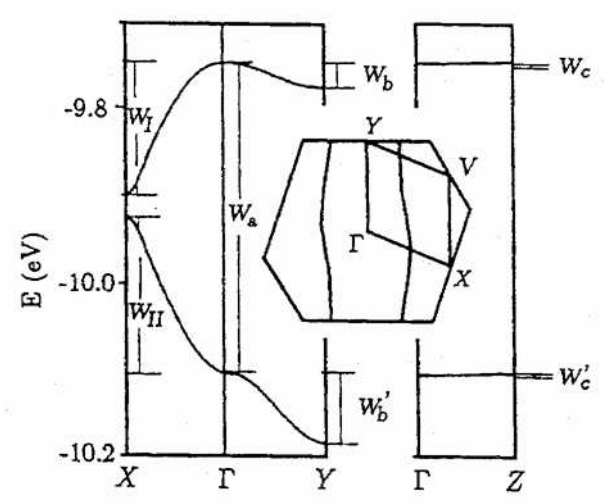

FIG. *1.5: Structure de bande et surface de Fermi de $(TMTSF)_2PF_6$.*

observé dans les composés soufrés dans une gamme étroite de pression [21, 22]. D'un point de vue théorique, cet état s'obtient en tenant compte de la répulsion Coulombienne inter-site V [23].

Le composé à l'extrême gauche du diagramme, $(TMTTF)_2PF_6$ est le seul composé avec lequel on peut décrire grâce à la pression tous les états fondamentaux - spin-Peierls, antiferromagnétisme puis la phase onde de densité de spin avec une modulation magnétique incommensurable et finalement la supraconductivité. C'est ce dernier composé qui a permis d'établir l'universalité du diagramme de phase générique. Dans la suite, nous nous consacrerons uniquement aux composés à base de TMTSF qui présentent donc soit une transition vers un état ODS soit vers un état supraconducteur en l'absence d'ordre d'anions.

1.2.3 L'influence des anions

Bien que la plupart de la physique des conducteurs organiques soit gouvernée par les molécules organiques, les anions, essentiels pour la neutralité électrique, peuvent supprimer la stabilité de la phase conductrice. Ainsi les composés $(TM)_2X$ qui ont des anions non centrosymétriques présentent des transitions de phase structurales qui peuvent modifier la structure de bandes et la topologie de la surface de Fermi. Les anions tels que ClO_4^-, ReO_4^-, NO_3^- et SCN^- ont deux positions équivalentes correspondant à des contacts long ou court entre les atomes de sélénium des molécules TMTSF et l'atome électronégatif

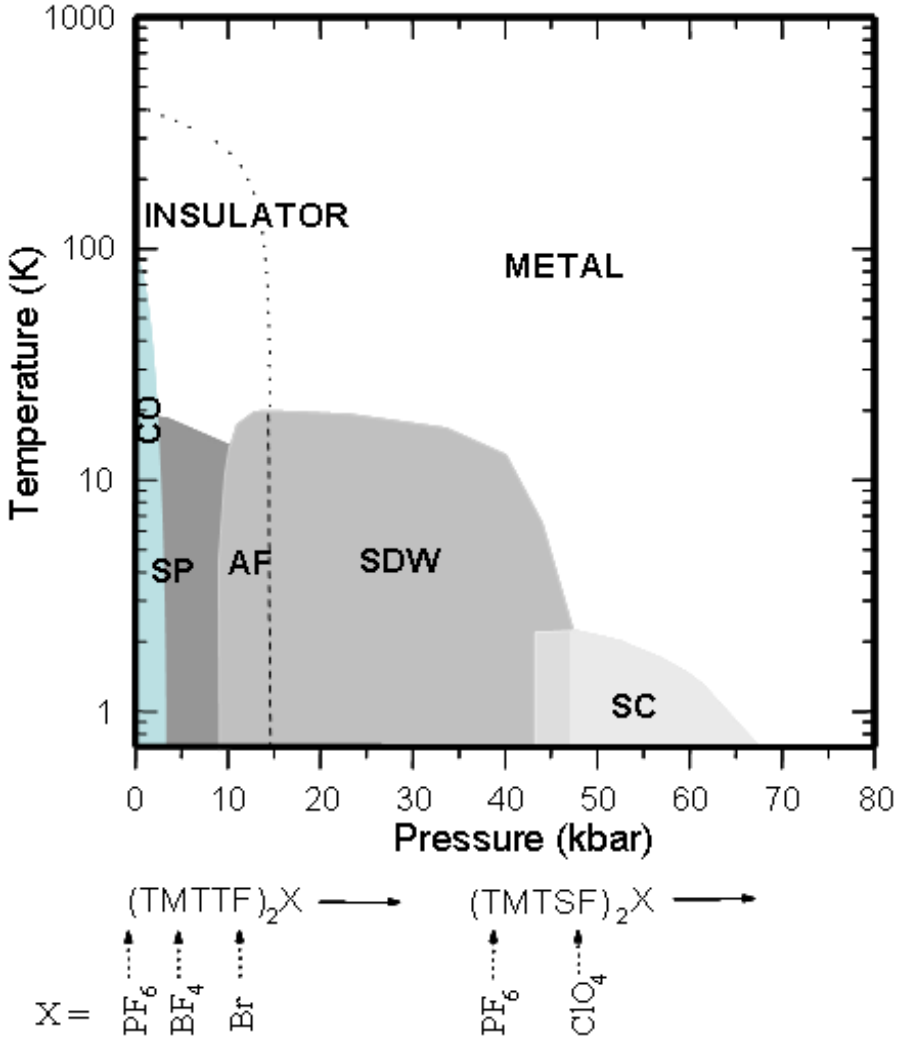

FIG. *1.6: Diagramme de phase générique (T,p) des sels $(TM)_2X$. D'après [24]*

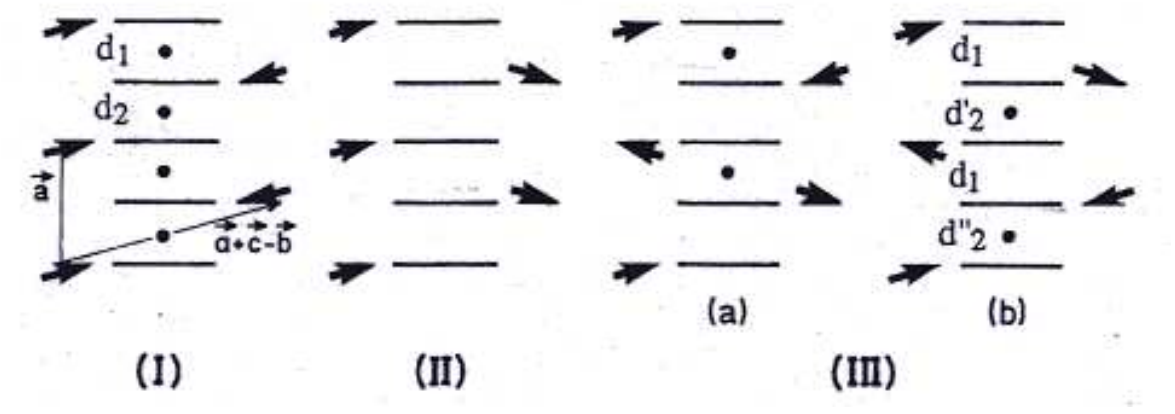

FIG. *1.7: Représentation schématique de l'empilement organique dans le plan $(a, c-b)$ pour différentes configurations de mise en ordre des anions. Les flèches symbolisent les contacts courts entre les anions et les molécules. Les distances d_1 et d_2 sont indiquées sur I ainsi que leur modification lors de l'ordre d'anion (1/2,1/2,1/2) dans III(b). Les points représentent l'emplacement des centres d'inversion à l'intérieur de l'empilement. D'après [18].*

périphérique de l'anion. La figure 1.7 illustre les trois situations pertinentes vis-à-vis de la symétrie d'inversion et des contacts longs et courts établis par les anions avec les molécules organiques. La cas I de la figure 1.7 correspond à (TMTSF)$_2$ClO$_4$, le sous-réseau des anions s'ordonnent à 24K pour aboutir à une superstructure des contacts Se-O avec un vecteur d'onde $q_A = (0, 1/2, 0)$ (en unité du réseau réciproque)[25, 18]. Le potentiel périodique alors créé connecte deux points de la surface de Fermi le long de la direction b et ouvre un gap qui double la maille dans cette direction. Le repliement de la surface de Fermi qui en résulte introduit deux surfaces de Fermi distordues près de $\pm k_F$ (Figure 1.8). La superstucture du réseau d'anion a donc des conséquences importantes dans le spectre à une particule et en particulier dans les propriétés d'emboîtement de la surface de Fermi. Cela contrôle la stabilité de l'état supraconducteur dans (TMTSF)$_2$ClO$_4$ en dessous de 1.2K à pression ambiante quand l'orientation à grande distance fait défaut. La vitesse de refroidissement de (TMTSF)$_2$ClO$_4$ à 24K définit l'état fondamental : un refroidissement lent conduit à un état dit relaxé avec des anions ordonnés et un état supraconducteur à basse température. À l'opposé, une vitesse de refroidissement très élevée entraîne des anions très désordonnés et la stabilisation d'un état onde de densité de spin. À vitesse intermédiaire, un mélange des deux états est observé [26].

Pour d'autres composés avec un anion non-centrosymétrique comme ReO$_4$, l'ordre

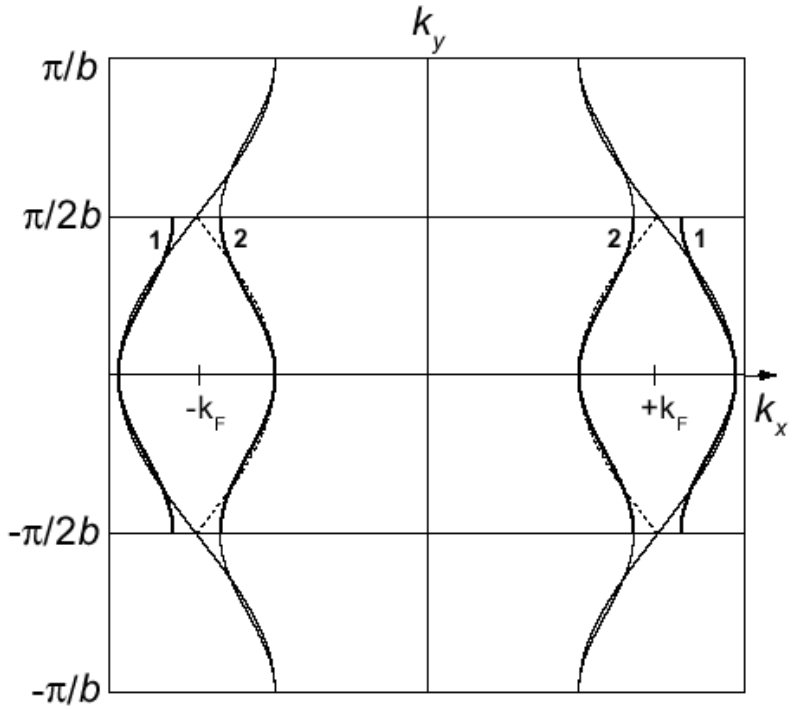

FIG. *1.8: Repliement de la surface de Fermi dans $(TMTSF)_2ClO_4$ lors de la mise en ordre des anions selon $q_a = (0, 1/2, 0)$.*

structural est différent et est remplacé par $q_{AO} = (1/2, 1/2, 1/2)$ [27]. Cet ordre d'anion correspond au cas III(b) de la figure 1.7 où l'empilement organique est tétramerisé. L'impact sur la structure électronique est cependant plus fort puisque le potentiel anionique à ce vecteur d'onde ouvre un gap sur toute la surface de Fermi qui aboutit à un état semiconducteur bien que non dû aux fortes interactions électron-électron. Comme nous le verrons dans la section suivante, l'application d'une pression hydrostatique restaure l'état métallique avec un ordre des anions $q_{AO} = (0, 1/2, 1/2)$ et la possibilité de stabiliser la supraconductivité comme dans (TMTSF)$_2$ClO$_4$. L'utilisation de la pression gaz qui permet une dépressurisation à basse température montre que les états ODS et SC interagissent comme cela a été observé dans (TMTSF)$_2$PF$_6$ [28].

Le cas de (TMTSF)$_2$NO$_3$ est un peu particulier puisque c'est le seul membre des sels (TM)$_2$X où la supraconductivité n'est pas stabilisée bien que l'état ODS soit supprimé sous une pression de 7 kbar [29]. Ceci est du au fait que la mise en ordre de ces anions triangulaires suit le vecteur d'onde $q_{AO} = (1/2, 0, 0)$ à 45K, ce qui change la structure électronique d'une surface de Fermi quasiment plate à haute température pour une surface 2D semi-métallique en dessous de T_{AO}. Tandis que l'état ODS est aisément supprimé sous pression, la mise en ordre des anions survit jusqu'à des pressions importantes comme on peut le voir par la forte anomalie dans la résistivité (Figure 1.9), ce qui diminue la densité d'états au niveau de Fermi et empêche la stabilisation de la supraconductivité.

1.3 (TMTSF)$_2$ReO$_4$

Tandis que les sels de Bechgaard (TMTSF)$_2$X où X est un anion octaédrique montrent tous une transition métal-isolant(M-I) en dessous de 20K à pression ambiante, les sels contenant un anion de moindre symétrie ont des comportements plus disparates. En particulier, les sels (TMTSF)$_2$ReO$_4$ et (TMTSF)$_2$BF$_4$ contenant un anion tétraédrique ont des transitions M-I à plus haute température (respectivement 180K et 40K), tandis que (TMTSF)$_2$ClO$_4$ reste métallique et devient supraconducteur en dessous de 1.2K à pression ambiante. Il a été établi que ces transitions à relativement haute température étaient associées à un ordre des anions qui sont désordonnés à haute température entre deux positions symétriques [30, 31].

Pour les matériaux (TMTSF)$_2$X, dans lequel le remplissage de bande est fixé par le transfert de charge des anions, la bande de conduction est demi-remplie. Un doublement

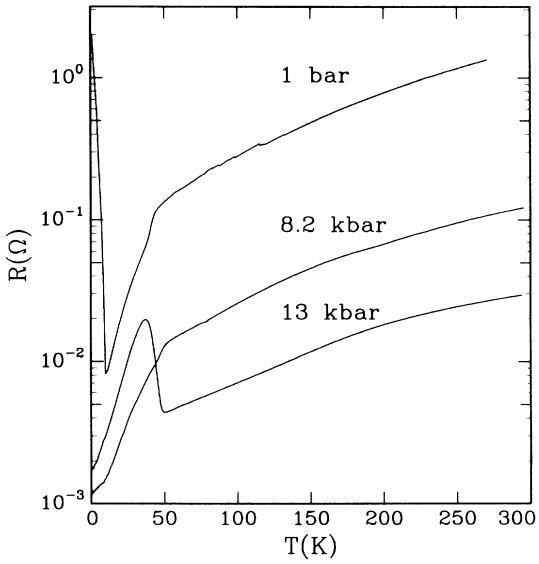

FIG. *1.9: Mesures de la résistance de (TMTSF)$_2$NO$_3$ pour différentes pressions. D'après [29].*

de la maille dans la direction a, de plus grande conductivité, correspond à la création d'un potentiel V_{2k_F} (avec k_F le vecteur d'onde de Fermi) qui va se coupler fortement avec la conduction des électrons, ouvrant un gap à $\pm k_F$ selon k_x.

La conductivité suivant a de (TMTSF)$_2$ReO$_4$ à température ambiante, est approximativement $300\ \Omega^{-1}cm^{-1}$. Au cours du refroidissement la conductivité augmente jusqu'à un maximum autour de 190K, $\sigma_{max}/\sigma_{(300K)} \approx 1.5$ [32]. En dessous de 180K, la résistivité DC montre un comportement en loi d'activation qui permet d'obtenir une valeur du gap semiconducteur, $Eg \approx 165meV$. Le pouvoir thermoélectrique S est petit (métallique) et linéaire en température jusqu'à la transition. Le signe est positif en accord avec le fait que les porteurs sont des trous. La transition donne lieu à un saut de S pour de grandes valeurs positives [32]. La dépendance en température dans une représentation en 1/T montre un comportement linéaire entre 90 et 120K correspondant à l'état semiconducteur en accord avec la valeur de Eg déterminée par la résistivité [32]. L'existence d'un gap de l'ordre de 200meV a été mis en évidence plus directement par des mesures de conductivité optique [33]. On observe l'ouverture d'un gap bien défini dans le spectre des excitations à basse température d'une valeur de 210meV en accord avec les déterminations précédentes. Enfin, des mesures des propriétés magnétiques du (TMTSF)$_2$ReO$_4$ montre que l'état semiconducteur est non-magnétique en dessous de T_c [32].

X :	ReO_4^- [31]	ReO_4^- [31]	ClO_4^- [34]	PF_6^- [35]
T :	300K	$\approx$ 100K	300K	300K
a (Å)	7.282	7.154	7.266	7.297
b (Å)	7.751	7.709	7.678	7.711
c (Å)	13.483	13.310	13.275	13.522
α	83.23°	83.88°	84.58°	83.39°
β	86.56°	88.41°	86.73°	86.27°
γ	70.08°	69.12°	70.43°	71.01°
Se-Se (Å)	3.827	3.70	3.778	3.879
Se/F -O (Å)	3.163	3.01	3.324	3.233

TAB. *1.1: Comparaison des constantes du réseau et de quelques distances interatomiques importantes dans différents sels (TMTSF)$_2$X.*

La structure de (TMTSF)$_2$ReO$_4$ est presque identique à celle des isomorphes (TMTSF)$_2$PF$_6$ et (TMTSF)$_2$ClO$_4$. La table 1.1 donne pour comparaison des données cristallographiques de ces trois composés. Sont inclus les paramètres de maille ainsi que les distances courtes Se-Se entre les chaînes, qui sont reliés au couplage entre les chaînes. La plus petite distance interatomique entre l'anion et TMTSF donne une mesure de la force du potentiel des anions sur les électrons de conduction de TMTSF, et elle est remarquablement courte dans le perrhenate. On donne les données pour le (TMTSF)$_2$ReO$_4$ au-dessus et en-dessous de la transition, la même maille élémentaire est utilisée (on néglige l'ordre des anions).

Dans (TMTSF)$_2$ReO$_4$, à pression ambiante et en dessous de 180K, les anions s'ordonnent tels que leurs positions alternent d'un ion à l'autre dans les trois directions cristallographiques [36], ce qui conduit à une surstructure de vecteur d'onde (1/2,1/2,1/2) et à une tétramérisation. Des études plus précises [37] montrent que la mise en ordre des anions s'accompagne d'une distorsion à la fois du sous réseau des anions et des molécules organiques. La figure 1.10 montre la mise en ordre le long des plans (a,b) contenant le plus petit contact entre ReO$_4$ et TMTSF. Les molécules TMTSF des empilements sont distordues principalement par translation le long de c ce qui résulte dans un recouvrement augmenté ou diminué alterné. Le mécanisme conduisant à la mise en ordre des anions n'est pas vraiment connu. La principale énergie de couplage des anions est d'origine coulombienne. La présence de telles interactions peut expliquer les fluctuations 3D pré-transitionnelles au dessus de T$_{AO}$. Dans beaucoup de sels, l'observation de ces fluctuations 3D et le fait que, dans la gamme de température de mise en ordre des anions, on n'observe pas de fluctuations à 2k$_F$ suggère que ce n'est pas le gaz 1D d'électrons qui conduit à la transition de mise en

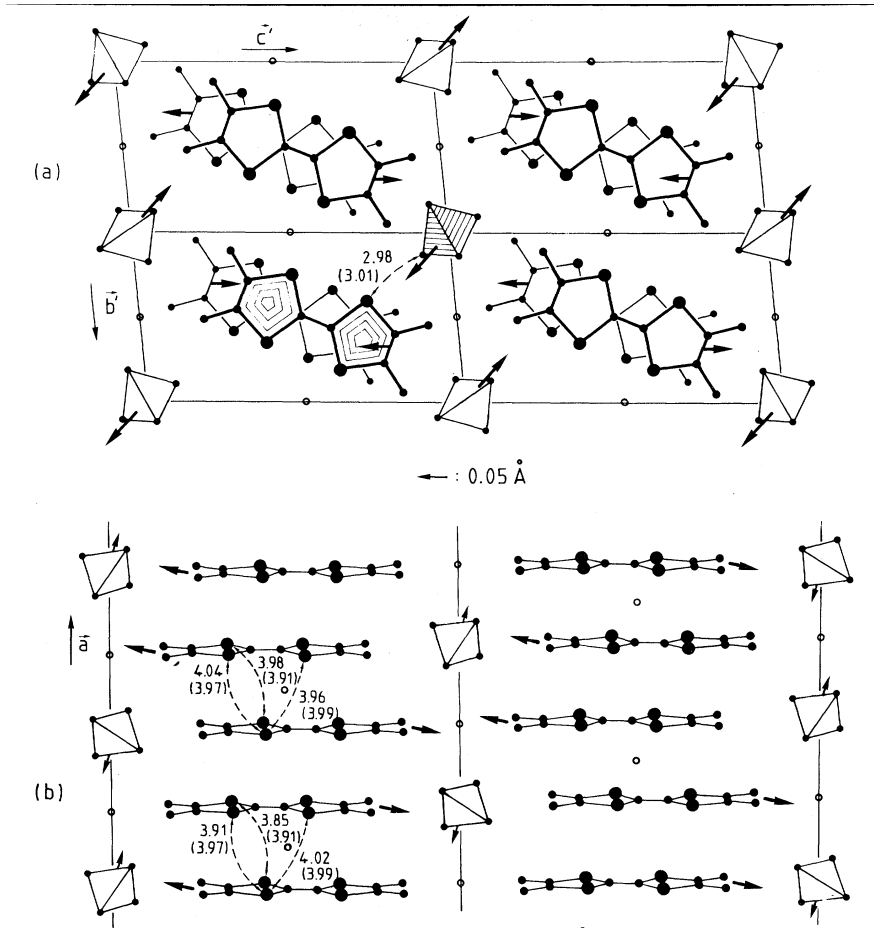

FIG. *1.10: (a) vue suivant $\vec{a}$.(b)Vue de coté des chaînes. D'après [37]*

ordre des anions. Cependant l'instabilité sous-jacente à $2k_F$ aide certainement à stabiliser la superstructure (1/2,1/2,1/2) par le gain d'énergie électronique du à l'ouverture du gap à $2k_F$. Dans le cas du $(TMTSF)_2ReO_4$, la périodicité de la superstructure stabilisée par la mise en ordre des anions semble dépendre d'un équilibre subtil entre l'interaction de Coulomb directe entre les anions, qui favorise un ordre uniforme ($q_a = 0$) des tétraèdres dans la direction des empilements, et des interactions médiées par la polarisabilité à $2k_F$ de l'empilement organique, qui favorisent un ordre alterné ($q_a = \pi/a \equiv 2k_F$) dans la direction de l'empilement. Á pression ambiante, les interactions médiées dominent dans $(TMTSF)_2ReO_4$ mais l'équilibre entre ces interactions directes et médiées peut être renversé par l'application d'une pression. Ainsi, le vecteur d'onde critique de la superstructure change de (1/2,1/2,1/2) à (0,1/2,1/2) à partir d'à peu près 8 kbars [27].

Bruinsma et Emery [38] ont proposé un modèle pour la mise en ordre des anions tétraédriques dans les sels $(TMTSF)_2X$. Une approche phénoménologique décrit la transformation d'un ordre des anions q_1=(1/2,1/2,1/2) à un autre q_2=(0,1/2,0) sous l'influence de la pression. Ce modèle est topologiquement équivalent au modèle d'Ising antiferromagnétique sur réseau triangulaire et introduit trois interactions négatives J_1, J_2 et J_3 dans le plan diagonal (O,1,1). L'interaction J_3 suivant la diagonale est supposée prépondérante : les spins suivant la diagonale sont donc toujours antiparallèles et seules les valeurs relatives de J_1 et J_2 vont déterminer l'ordre. Afin de justifier le passage de l'ordre q_1 à q_2, il faut supposer que la pression a pour effet de diminuer le rapport J_1/J_2. Au voisinage de la pression critique, où $J_1/J_2 \approx 1$, les deux phases sont proches en énergie et l'établissement de l'une ou l'autre peut dépendre d'effets, tels que le traitement thermique des échantillons.

L'étude de la mise en ordre d'anion en fonction de la pression et de la température a été établi par rayons X par Moret et al [27]. La figure 1.11 en montre le diagramme de phase. Dans la région de basse pression (P<9kbar), la température de mise en ordre des anions selon $q_2 = (1/2, 1/2, 1/2)$ décroît avec la pression (en accord avec des mesures de transport sous pression de la transition métal-isolant [39]). La ligne de transition de la phase $q_3 = (0, 1/2, 1/2)$ en revanche présente une pente dT_c/dP positive, atteignant 240K à 17kbar. À noter que cette transition a été observée par transport (cassure dans la pente de la résistivité accompagnée d'une meilleure conductivité [40]). Cette transition est continue (2nd ordre) tandis que la transition suivant q_2 est du premier ordre.

Le domaine de pression intermédiaire où les deux lignes de transition anionique se superposent en température présente un intérêt particulier. Dans cette région, Moret et al rapportent des mesures à trois différentes pressions : 9.5, 10 et 11 kbar, figure 1.12. Des comportements similaires sont observés pour 10 et 11kbar et la figure 1.12 (a) montre les

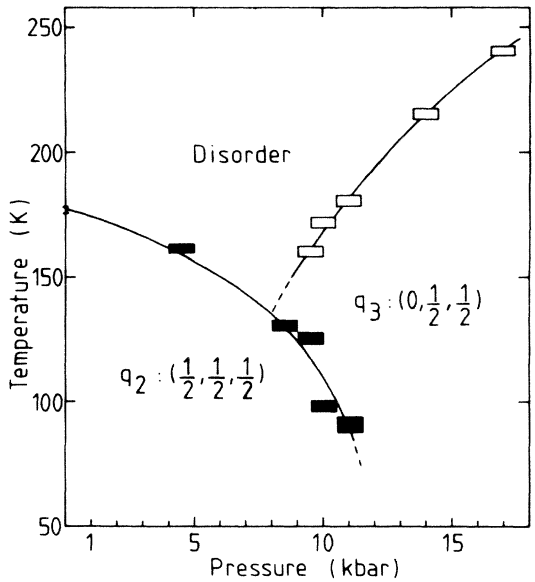

FIG. *1.11: Diagramme de phase température-pression de la mise en ordre des anions du $(TMTSF)_2ReO_4$. Les lignes de transition des phases q_2 et q_3 se superposent en température à 9.5, 10 et 11 kbar et ont des pentes opposées. D'après [27]*

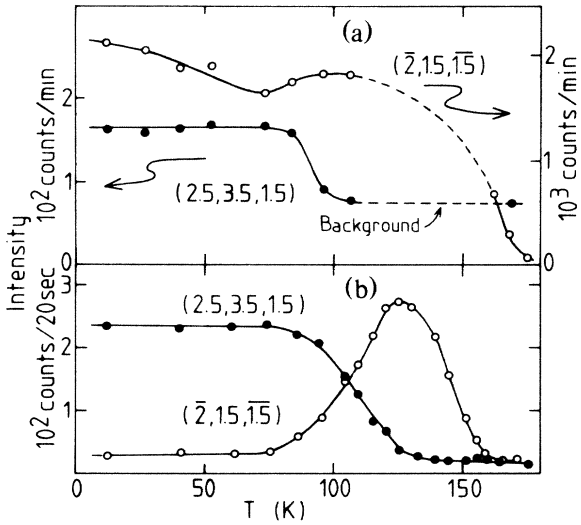

FIG. *1.12: Dépendance en température des intensités des pics de deux réflexions typiques de $q_2(2.5, 3.5, 1.5)$ et $q_3(\bar{2}, 1.5, \overline{1.5})$. A 10kbar, (a), la réflexion q_3 présente une faible anomalie correspondant à la transition q_2 incomplète en dessous de $T \approx 95K$. A 9.5kbar, (b), la réflexion q_3 disparaît en dessous de $T \approx 75K$ tandis que le réarrangement selon q_2 semble être presque complet. D'après [27].*

résultats à 10kbar. Quand la température décroît la réflexion de type q_3 apparaît à $T \approx 172K$ et augmente en intensité, puis la réflexion de type q_2 apparaît à $T \approx 98K$ mais son intensité sature en dessous de 85K. Cela montre que le paramètre d'ordre lié à q_2 ne se développe pas complètement[1]. De plus la transition selon q_2 produit un creux dans l'intensité de la réflexion correspondant à q_3. L'origine de cet effet est plus compréhensible après comparaison avec les résultats obtenus à 9.5kbar, cf figure 1.12(b). Dans ce cas la réflexion de type q_2 apparaît vers 130K et atteint une valeur plus importante à basse température qu'à 10kbar. L'intensité de la réflexion de type q_3 atteint un maximum vers 130K puis décroît et apparemment disparaît en dessous de 75K. Cet "échange" apparent d'intensité entre les deux types de réflexions est la signature d'une transformation d'un ordre d'anion à l'autre quand la température décroît. La transition entre q_2 et q_3 devrait être du premier ordre puisque il n'y a pas de relation de groupe/sous-groupe entre les deux superstructures. Les auteurs suggèrent donc que la région de coexistence correspond à un mélange entre les domaines de type q_2 et q_3 et que les ordres d'anion s'échangent entre les deux types quand on change la température, dans un processus réversible. Les résultats à 10kbar peuvent maintenant être interprétés comme la transformation partielle de l'ordre q_3 dans l'ordre q_2 quand la température est réduite, pour preuve le développement incomplet du paramètre d'ordre q_2. Ce phénomène est aussi responsable de la petite perte d'intensité de la réflexion liée à q_3 à 80K. Nous sommes donc dans cette gamme de pression en présence d'une coexistence des deux ordres anioniques à basse température. Qu'en est-il des propriétés électroniques à très basse température ?

Les mesures de transport en fonction de la pression [41, 39] dévoilent des propriétés intéressantes à basse température. Parkin et al [39] ont montré que la transition métal-isolant qui apparaît à 180K à pression ambiante est supprimée complètement au dessus de 13 kbar. Cela conduit à un état métallique quelque soit la température et la supraconductivité apparaît en dessous de 1.3 K. Dans la région de pression entre 9.5 kbar et 12 kbar, il y a un pic de résistivité en dessous de 100K dont l'amplitude dépend du cyclage thermique et la supraconductivité s'établit de nouveau en dessous de 1.3 K. Tomić et al [41] montrent qu'il est possible de supprimer la transition métal-isolant par des trempes rapides à pression modérées. Une descente rapide en température quand la résistivité atteint sa valeur maximale suivi d'un refroidissement lent augmente la conductivité en dessous de la transition de presque 3 ordres de grandeur en amplitude et maximise la température critique de l'état supraconducteur à 1.5K sous 10.5 kbar. D'autre part, ils rapportent l'existence d'un état d'onde de densité de spin en dessous de 12K à 10 kbar pour des conditions appropriées de refroidissement[2] (Figure 1.13). Bien que n'ayant pas la connaissance de la mise en

[1] L'intensité du pic est proportionnelle au carré du paramètre d'ordre

[2] Aucune preuve magnétique directe n'en établit la preuve mais l'onde de densité de spin est suggérée par

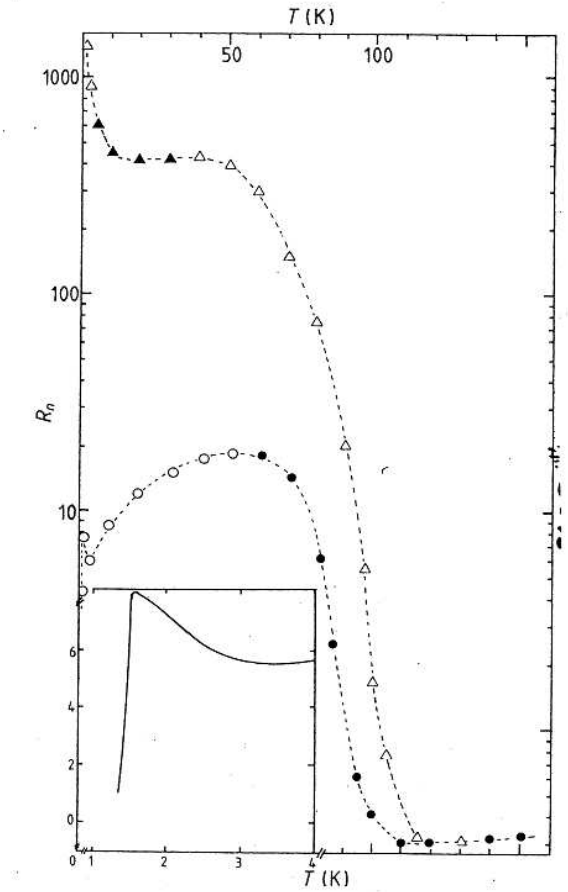

FIG. *1.13: Résistivité normalisée en fonction de la température à 10 kbar au refroidissement. Les symboles pleins et vides correspondent à un refroidissement lent et rapide respectivement. D'après [41].*

ordre q_3 à haute pression (mise en évidence par rayons-X deux ans après ces mesures [27]), ils suggèrent déjà que du fait de la dynamique lente des anions, un refroidissement rapide puisse limiter le développement de la mise en ordre d'anions à $2k_F$. Cela entraîne que l'ouverture du gap dans la surface de Fermi est seulement partiel et que le système recouvre un comportement de type métallique à basse température. Seule une petite partie de la surface de Fermi participe donc à la supraconductivité, et la vitesse de refroidissement permet d'en contrôler la proportion. Au vu des résultats de rayons-X, en 1989, Tomić et al reprennent des mesures de résistivité sur $(TMTSF)_2ReO_4$ avec un cyclage pression-température particulier afin de mieux comprendre la relation entre l'ordre anionique et l'état fondamental. Ils recherchent l'état fondamental "authentique" du gaz d'électrons caché par le couplage anion-électron fort à $2k_F$ de l'ordre (1/2,1/2,1/2). Pour éviter la transition métal-isolant à haute température, ils contournent cette ligne de transition du 1er ordre par une augmentation de la pression à haute température puis par un refroidissement et finalement la diminution de la pression à basse température (figure 1.14). Ils retrouvent à basse température les même instabilités électroniques que celles développées dans la famille des conducteurs moléculaires $(TMTSF)_2X$. En particulier, la dépendance en pression de la phase Onde de densité de spin est la même que pour celles des composés $(TMTSF)_2X$ avec un anion centrosymétrique. Il semble donc que les interactions électroniques responsables de la stabilisation des états fondamentaux (AF et SC) dépendent essentiellement des chaînes organiques et sont peu affectées par le sous-réseau des anions (à l'exception des ordres d'anions qui donnent lieu au potentiel $2k_F$ le long de l'axe d'empilement avec ouverture concomitante d'un gap au niveau de Fermi).

En résumé, dans le composé $(TMTSF)_2ReO_4$ nous sommes en présence d'une coexistence en pression de deux ordres anioniques aux effets drastiquement différents puisque l'un (q_2=(1/2,1/2,1/2)) donne lieu à une transition métal-semiconducteur tandis que l'autre (q_3=(0,1/2,1/2)) conserve le caractère métallique. Dans le domaine de pression où les deux transitions se superposent en température, les instabilités électroniques liées à l'ordre q_3 (ODS et SC) sont visibles et coexistent avec l'état semi-conducteur lié à l'ordre q_2. On peut se poser maintenant la question de savoir sous quelle forme ces deux ordres coexistent - Y a t'il une texture ou au moins une orientation préférentielle des domaines ? Quelle est la taille de ces domaines ? - et de rechercher quelle est l'influence de cette coexistence sur l'état supraconducteur. C'est à ses questions que nous avons essayé de répondre au cours de cette thèse. Dans les chapitres 3 et 4, nous réinvestiguons le diagramme de phase température-pression du $(TMTSF)_2ReO_4$ par des mesures de transport et de RMN, ce qui nous permettra de tenter une explication de texture de l'échantillon en régime de coexistence et pour finir

analogie au comportement ($\rho - T$) dans $(TMTSF)_2PF_6$

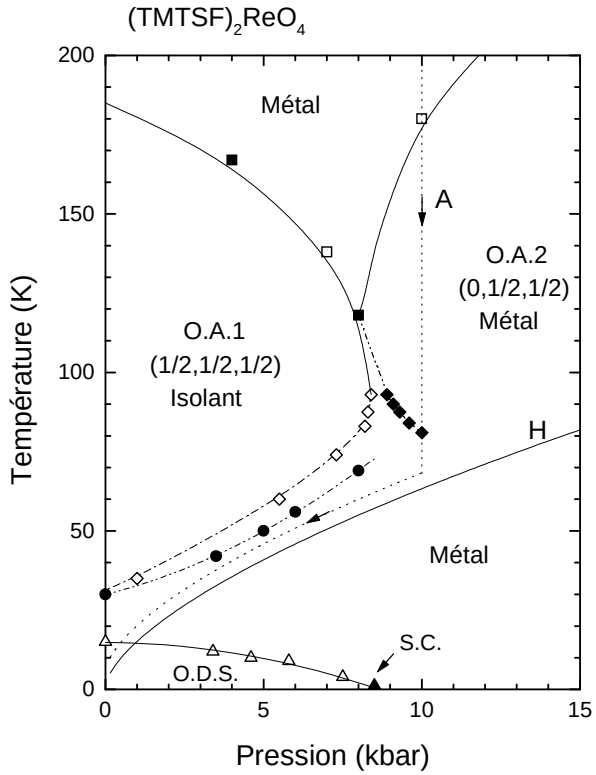

FIG. *1.14: Diagramme de phase pression-température de $(TMTSF)_2ReO_4$. Les carrés ouverts et pleins correspondent respectivement au refroidissement et chauffage. En suivant le chemin de cyclage A : triangles ouverts pour le refroidissement, triangles, cercles et carrés pleins pour le chauffage, hexagones ouverts et fermés pour respectivement la diminution et l'augmentation de la pression. La ligne H correspond à la ligne de solidification de l'Hélium.*

dans le chapitre 5, nous présentons l'étude de l'état supraconducteur dans ce régime.

Chapitre 2

Aspects expérimentaux

Nous abordons dans ce chapitre les techniques expérimentales utilisées au cours de cette thèse. Nous exposerons tout d'abord la préparation des échantillons puis nous verrons de manière assez brève les techniques de transport, de RMN et de cryogénie. Enfin, nous terminerons par un exposé des techniques de pressions avec un accent particulier du fait de leur relative originalité.

2.1 Les échantillons

Les échantillons de $(TMTSF)_2ReO_4$ sur lesquels nous avons réalisés les mesures sont des monocristaux préparés par électrocristallisation par K. Bechgaard. C'est une technique puissante pour l'assemblage d'ions moléculaires et donc pour la préparation de monocristaux de matériaux moléculaires. Son principe repose sur l'oxydation (la réduction) en solution d'une espèce électroactive en radical cation (radical anion). La solution contient un électrolyte support susceptible de co-cristalliser avec le radical ainsi formé. La cristallisation est régie par les paramètres suivants : le solvant, la température, la densité de courant, la concentration des espèces. La combinaison réussie de ces facteurs conduit à la synthèse de monocristaux de grand pureté.

Les monocristaux de $(TMTSF)_2ReO_4$ se présentent sous forme d'aiguilles de taille millimétrique. Les échantillons sont choisis tels que leurs faces soient brillantes et lisses et que l'anisotropie de forme des aiguilles soit bien marquée (reconnaissance facile des axes principaux).

Échantillon	Dimensions (μm)	Distance entre contacts tension (μm)
Mesure suivant a, pression ambiante	$25 \times 100 \times 3000$	10
Mesure suivant a, sous pression	$50 \times 125 \times 2500$	25
Mesure suivant c, sous pression	$63 \times 500 \times 2600$	63

TAB. *2.1: Dimensions et distance entre contacts de tension pour les différents échantillons mesurés en transport.*

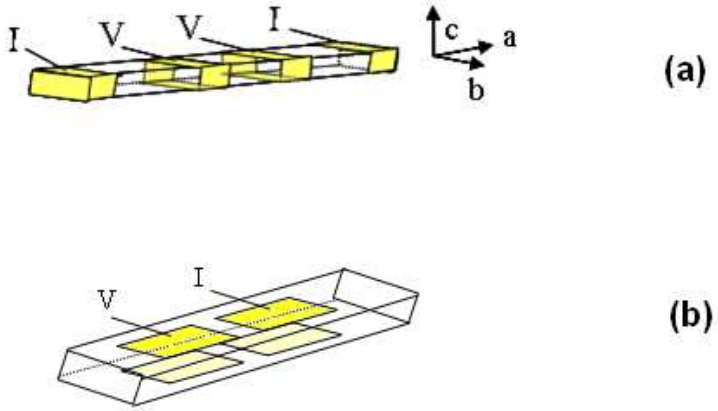

FIG. *2.1: (a) Configuration des contacts pour la mesure de résistivité suivant a.(b) Configuration des contacts pour la mesure de résistivité suivant c.*

2.2 Techniques expérimentales

2.2.1 Transport électrique

Toutes les mesures de transport ont été réalisées dans une configuration 4 points standard. Pour la mesure de résistivité suivant a, il s'agit de 4 contacts annulaires avec les faces bc courtcircuitées (Figure 2.1 (a)) tandis que pour la mesure suivant c, on utilise 2 contacts sur chaque face ab en vis-a-vis (Figure 2.1 (b)). Le tableau 2.1 résume les dimensions et la distance entre les contacts de tension pour les différents échantillons mesurés au cours de cette thèse. Les échantillons sont masqués par des bandes de mylar puis on évapore de l'or sous vide. La prise de contact s'effectue grâce à des fils d'or recuit de $17\mu m$ collés à la laque d'argent. Les résistances de contact n'excèdent pas 8Ω.

En régime linéaire, on mesure les résistances par la technique basse fréquence AC classique (Amplificateur à Détection Synchrone). Dans ce régime ohmique, nous avons

vérifié qu'il n'y a pas de dépendance au champ électrique appliqué ($I = 0.1$ à $10\mu A$). Pour les mesures des grandes résistances ($10G\Omega \geq R \geq 100k\Omega$), nous avons utilisé une mesure DC à très faibles courants ($I = 0.00005$ à $0.01\mu A$) avec le multimètre Keithley K2400. Les mesures de transport non-linéaires ont été faites en DC pulsé. Pour des impulsions de 10 μs et une période de répétition de $40ms$, on peut atteindre des courants de $100mA$ sans chauffage par effet Joule de l'échantillon. On peut le vérifier par la forme des pulses affichés sur l'oscilloscope.

2.2.2 Résonance Magnétique Nucléaire

N'ayant fait que peu d'expériences de RMN, nous nous limiterons dans cette section à un exposé succinct des principes et aspects théoriques qui nous intéresseront pour la compréhension des résultats. Pour approfondir, le lecteur pourra se reporter aux ouvrages de référence [42, 43].

Principe de la RMN

La RMN repose sur le fait que certains noyaux ont un spin non nul $\vec{I}$, c'est à dire qu'ils possèdent un moment magnétique $\vec{\mu} = \hbar\gamma_N \vec{I}$, où γ_N est le rapport gyromagnétique du noyau considéré. Si on place l'échantillon dans un champ magnétique extérieur statique et homogène $\vec{H}_0$, on lève la dégénérescence des niveaux d'énergie pour le spin d'un noyau par effet Zeeman :

$$\mathcal{H}_0 = -\hbar\gamma_N \vec{H}_0 \cdot \vec{I} = -\hbar\omega_0 I_Z \tag{2.1}$$

Pour des spins 1/2, indépendants les uns des autres, l'écart entre les populations des états $\langle + \rangle$ et $\langle - \rangle$ sera proportionnel à $\hbar\omega_0/k_B T$ à l'équilibre thermodynamique dans la limite des hautes températures. Le principe de la RMN est d'exciter les spins par une onde radio de fréquence $\omega_0 = \gamma_N H_0$ qui correspond à l'écart en énergie des deux niveaux Zeeman puis d'étudier le retour des spins vers l'équilibre thermodynamique. Ce retour à l'équilibre se fera sous l'effet des perturbations liées au réseau, la RMN va donc nous permettre d'obtenir des renseignements sur celui-ci.

Spins en perturbation/RMN par impulsion

Pour induire des transitions, il faut une perturbation résonante, c'est à dire que la fréquence de modulation du champ corresponde à ω_0. Si on considère un champ d'irradiation $\vec{H_1}$ dans la direction x (définie perpendiculaire à H_0), on a l'hamiltonien :

$$\mathcal{H}_1 = -\hbar\gamma_N \vec{H}_1 \,.\, \vec{I} \text{ avec } \vec{H}_1 = H_1 \cos(\omega_0 t)\, \vec{x} \tag{2.2}$$

Regardons l'effet de la perturbation sur les valeurs moyennes des observables M_x, M_y et M_z de l'aimantation du système de façon classique. $\vec{H}_1$ peut être vu comme la superposition de deux champs tournants autour de $\vec{H}_0$ en sens inverse l'un de l'autre. Seule la contribution dans le sens de la précession des spins (résonante) sera retenue tandis que l'autre (non résonante) sera négligée. On peut maintenant décrire la perturbation comme :

$$\vec{H}_1 = H_1(\cos(\omega t)\, \vec{u}_x + \sin(\omega t)\, \vec{u}_y) \tag{2.3}$$

Pour des raisons pratiques, on utilise un repère tournant autour de z à la pulsation ω, l'équation du mouvement devient :

$$\frac{d\,\vec{M}}{dt} = \vec{M} \times \gamma_N(\vec{H}_0 + \vec{H}_1) = \vec{M} \times \gamma_N \left[\left(H_0 - \frac{\omega_0}{\gamma_N} \right) \vec{u}_z + H_1\, \vec{u}_x \right] \tag{2.4}$$

Vu du repère tournant, quand on est à la résonance, le terme $H_0 - \omega_0/\gamma_N$ est nul et tout se passe comme s'il n'existait plus que la composante de perturbation H_1 qui est statique. L'application de la perturbation pendant un temps $t = \frac{\pi}{2}(\gamma H_1)^{-1}$ basculera l'aimantation dans le plan XOY. C'est ce qu'on appelle communément une impulsion $\pi/2$. Ceci est très utile en RMN puisque on mesure l'aimantation avec la même bobine que celle qui a servi à créer la perturbation. Du fait des interactions entre les spins et leur environnement (existence de champs locaux), l'aimantation ne précesse pas indéfiniment mais relaxe dans le plan XOY avec le temps caractéristique T_2.

Le spectre

Après l'impulsion $X(\frac{\pi}{2})$, le système de spin est dans un état représenté par l'opérateur densité $\mathcal{D}$ et son évolution est gouvernée par l'opérateur d'évolution $U(t) = exp\left(-\frac{i}{\hbar}\mathcal{H}t\right)$ où $\mathcal{H}$ est l'hamiltonien du système de spins.

$$\mathcal{D}(t) = U(t)\mathcal{D}U^{-1}(t) \tag{2.5}$$

On aboutit au signal de précession :

$$\langle I_y \rangle = Tr(I_y \mathcal{D}) = \frac{\hbar\omega_0}{2k_B T} \sum_{i,k} exp[i\hbar(\omega_k - \omega_i)] \left| \langle i \left| I_y \right| k \rangle \right|^2 \tag{2.6}$$

où ω_i et $|i\rangle$ correspondent aux valeurs et états propres de $\mathcal{H}$. Le spectre obtenu par transformée de Fourier de ce signal va donc présenter des raies aux fréquences de résonance $\omega = \omega_k - \omega_i$. L'intensité de chaque raie est donnée par le module au carré de l'élément de matrice de l'opérateur I_y correspondant.

Or l'hamiltonien du champ local correspond à l'hamiltonien Zeeman dû au champ statique et à l'hamiltonien du aux perturbations liées à l'environnement local :

$$\vec{H}_{loc} = \vec{H}_0 + \delta \vec{H}(t) \tag{2.7}$$

La RMN nous fournit des informations sur $\delta \vec{H}(t)$ et donc sur l'environnement nucléaire via deux mesures. D'une part, la position (le déplacement) de chaque raie nous donne accès à la valeur moyenne du champ local. D'autre part, le temps de relaxation spin-réseau, qui est le temps caractéristique de retour à l'équilibre du système, permet d'étudier les fluctuations du champ local.

Les déplacements en fréquence du spectre

La valeur moyenne du champ local peut avoir des origines diverses. Ici, nous nous limiterons au déplacement dû à l'environnement électronique. Ce déplacement est généralement décrit par deux contributions : le déplacement chimique (lié aux orbitales moléculaires) et le déplacement de Knight (lié aux électrons de conduction).

Le déplacement chimique Le déplacement chimique est un déplacement d'origine orbital, c'est à dire lié au mouvement des électrons. Le champ appliqué induit un courant électronique qui à son tour induit un champ sur le noyau. Ce déplacement est donc proportionnel au champ. En général, le déplacement chimique est anisotrope, en particulier dans nos systèmes où l'hybridation n'a pas la symétrie sphérique. Le déplacement chimique puisqu'il est uniquement lié aux orbitales moléculaires est indépendant de la température et de la pression.

Le déplacement de Knight Le déplacement de Knight est caractéristique des métaux et a pour origine le couplage du spin des électrons de conduction (qui sont polarisés par le champ) avec le spin du noyau. Le déplacement de Knight sera donc proportionnel au champ. Seuls les électrons de conduction proches du niveau de Fermi (non appariés) donneront une contribution. On s'attend donc à ce que le déplacement de Knight suive le comportement de la susceptibilité paramagnétique de spin (régie par la densité d'états au niveau de Fermi). Nous allons voir qu'on obtient une relation directe entre ces deux quantités. Le déplacement de Knight mesure la susceptibilité électronique locale.

Contribution dipolaire Cette contribution provient de l'interaction dipolaire entre le spin de l'électron et celui du noyau. Elle est donc très anisotrope. De manière générale, pour un angle θ entre l'axe et le champ, on trouvera pour la contribution dipolaire du déplacement de knight :

$$K_{dip} = (3cos^2\theta - 1)\frac{2}{5}\hbar\gamma_e \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle f\chi_p \tag{2.8}$$

où γ_e est le rapport gyromagnétique de l'électron. Le déplacement est donc proportionnel à la fraction f des électrons occupant l'orbitale en question et donc en lien direct avec la susceptibilité.

Contribution de contact L'interaction dipolaire se moyenne bien pour des orbitales ayant un 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 parce qu'il faut considérer la taille finie du noyau. Ces effets sont pris en compte dans l'interaction de contact. La contribution au déplacement de Knight qui en découle sera paramagnétique et isotrope :

$$K_c = \frac{8\pi}{3}\hbar\gamma_e \left\langle \left|\Psi_{\vec{k}}(0)\right|^2 \right\rangle_{E_F} f\chi_p \tag{2.9}$$

Du fait du terme $\left|\Psi_{\vec{k}}(0)\right|$, cette contribution existe en principe seulement pour les orbitales s et est également proportionnelle à la susceptibilité et à l'occupation de l'orbitale. Cependant, il existe même pour les orbitales autres que s une contribution isotrope par l'effet de polarisation de coeur [43].

Temps de relaxation spin-réseau

Nous avons vu qu'une fois dans le plan XOY, l'aimantation a tendance à disparaître avec le temps caractéristique T_2. Considérons maintenant ce qui se passe dans la direction perpendiculaire au plan. L'aimantation M_z a tendance à croître pour retrouver la valeur que l'on avait à l'équilibre, avant perturbation, avec le temps caractéristique T_1. Ce temps est dit de relaxation longitudinal. Cependant en raison des mécanismes responsables de la relaxation, ce temps est souvent dénommé temps de relaxation spin-réseau :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\gamma_N^2}{2} \int_{-\infty}^{\infty} d\tau e^{-i\omega_0 \tau} \overline{\langle \{\delta H^+(t), \delta H^-(t-\tau)\} \rangle_r} \tag{2.10}$$

On remarque que seules les composantes de champ fluctuant perpendiculaires au champ statique peuvent induire des transitions ($\delta H^{\pm} = \delta H_x \pm i\delta H_y$). Le T_1 est relié à la transformée de Fourier de la fonction de corrélation des champs fluctuants. C'est grâce à cette forme que l'on pourra avoir accès à la susceptibilité de spin électronique. Le champ fluctuant a diverses origines possibles, cependant une contribution importante dans les métaux est celle due aux spins électroniques. Cette contribution fera intervenir la fonction de corrélation des spins fluctuants dans l'expression de T_1. On sait que, par le théorème de fluctuation-dissipation, on peut relier la fonction de corrélation à la partie imaginaire de χ : $\chi"$. Si on regarde l'interaction hyperfine entre le noyau et les électrons environnants, on a :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\gamma_N^2}{\hbar^2 \gamma_e^2} k_B T \sum_{\vec{q}} \left| A(\vec{q}) \right|^2 \frac{\chi"_{+-}(\omega_0, \vec{q})}{\omega_0} \tag{2.11}$$

où le facteur de forme $A(\vec{q})$ est la transformée de Fourier du couplage hyperfin et $\chi"_{+-} \equiv \chi"_{xx} + \chi"_{yy}$ est la partie imaginaire de la susceptibilité de spin électronique. On trouve que la relaxation est déterminée par la capacité du système à absorber l'énergie que doit perdre le système de spins nucléaires et ce à la fréquence de résonance.

Si on considère maintenant le cas plus restrictif d'un métal simple (électrons s sans interactions), on aboutit à la célèbre loi de Korringa :

$$T_1 T K^2 = \left(\frac{\gamma_e}{\gamma_N} \right)^2 \frac{\hbar}{4\pi k_B} \tag{2.12}$$

Cette loi est souvent utilisée sous la forme $T_1 T = cte$ puisque dans un métal traditionnel le déplacement de Knight est indépendant de la température. En fait cette loi est plus générale et du moment que K et T_1 sont régis par la densité d'états du système, on obtient toujours $T_1 T K^2$ égal à une constante mais celle-ci a une valeur renormalisée.

Technique et montage RMN

Nous abordons brièvement ici la procédure et le montage expérimental.

RMN par impulsion Nous avons vu précédemment 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 (impulsion $\pi/2$) puis d'enregistrer le signal de précession libre. Pour la mesure du temps de relaxation spin-réseau, il faut procéder autrement puisque le montage ne nous permet pas une mesure directe et continue de $M_z(t)$. Nous avons utilisé deux méthodes : l'inversion et la saturation.

Inversion Dans cette méthode, on inverse l'aimantation par l'application d'une impulsion π. Le signal est donc à l'opposé de celui correspondant à l'équilibre. L'intensité mesurée en fonction du temps, t, d'attente sera donc :

$$I(t) = I_0 \left(1 - 2exp\left(\frac{-t}{T_1}\right)\right) \tag{2.13}$$

L'avantage de cette méthode est que T_1 est déterminé sur une variation $2I_0$ pour l'intensité du signal. L'inconvénient est qu'il faut attendre avant chaque accumulation que le système soit complètement relaxé ($\approx 5T_1$). Ceci limite cette méthode pour les T_1 longs.

Saturation Le principe ici est de tuer l'aimantation, c'est-à-dire d'égaliser les populations avant de laisser relaxer le système. C'est ce qu'on réalise en appliquant au système un peigne de saturation constitué d'une série d'impulsion $\pi/2$ rapprochées. Le signal immédiatement après le peigne sera nul et l'intensité mesurée en fonction du temps d'attente t sera :

$$I(t) = I_0 \left(1 - exp\left(-\frac{t}{T_1}\right)\right) \tag{2.14}$$

L'amplitude de variation du signal n'est plus que I_0 et la précision de T_1 est moins bonne. Cependant, on gagne en temps puisque le peigne de saturation peut être appliqué à tout moment et quelque soit l'état du système.

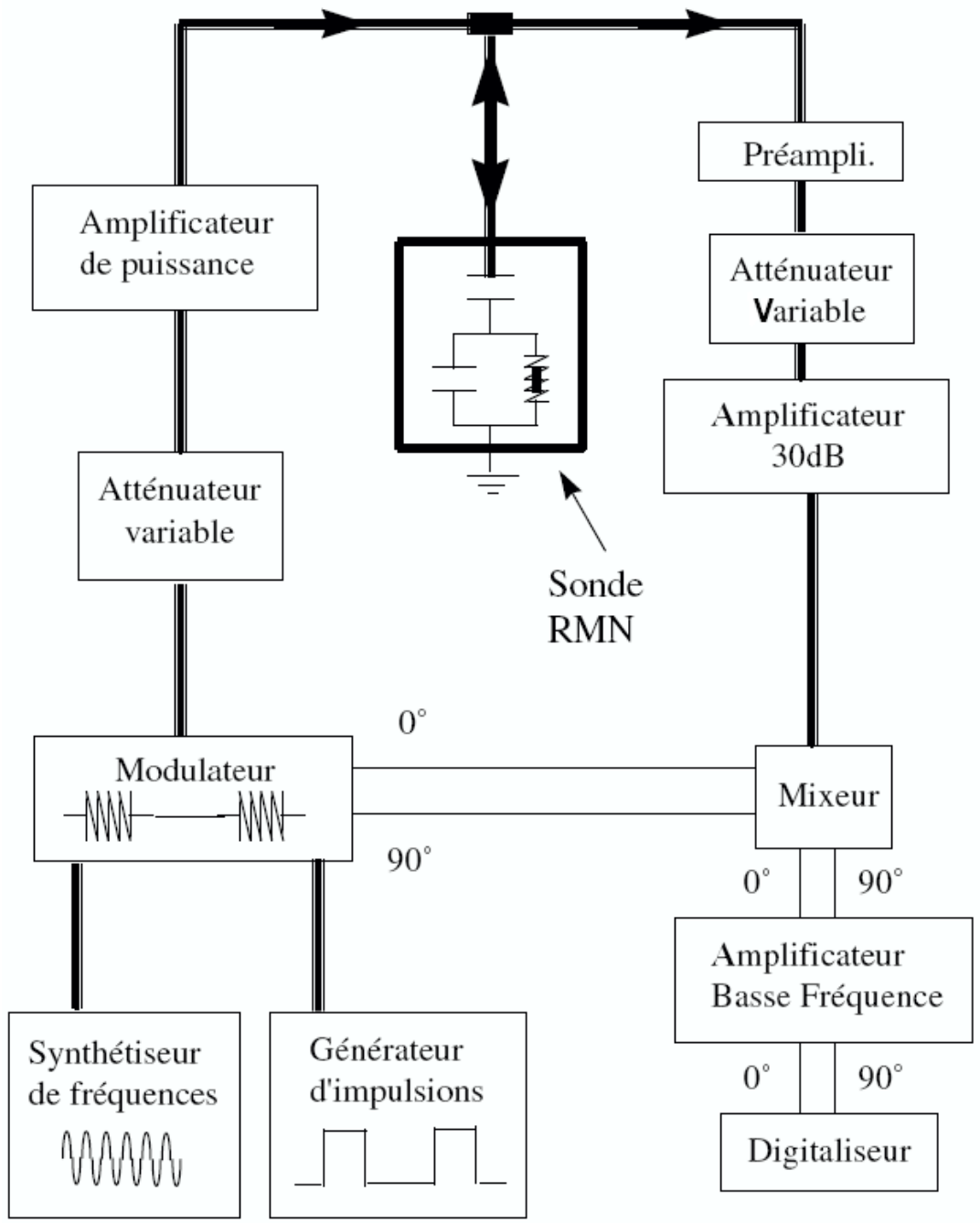

FIG. *2.2: Montage RMN*

Montage RMN Basiquement un spectromètre RMN (figure 2.2) consiste en trois parties : un transmetteur qui crée un courant alternatif radio fréquence (RF), un circuit résonant, contenant la bobine qui produit la champ oscillant H_1 et un récepteur qui amplifie la réponse du circuit et sépare l'onde RF du signal RMN. Le transmetteur consiste en un générateur RF et un générateur d'impulsions, qui en sortie sont mélangées par un mixeur, créant des impulsions de paquet RF. Grâce à un atténuateur, on peut régler l'amplitude des pulses de manière à obtenir un champ adéquat à la bobine ($\gamma H_1 \theta = \pi/2$). Après avoir été amplifié, les impulsions qui arrivent à la sonde sont typiquement de 100 V avec une durée d'environ $1s$. La puissance des pulses est limitée par le risque de décharge par arc électrique dans le circuit résonnant. Ce circuit est constitué d'une bobine contenant l'échantillon et de deux capacités servant à accorder le circuit à la fréquence de résonance et à l'adapter à l'impédance 50Ω de la ligne. Une fois la séquence de pulse terminée, on doit attendre une certain temps, appelé "temps mort", pour pouvoir faire la mesure. Puis le signal de réponse ($\approx \mu V$) est récupéré et amplifié (mV) puis démodulé par rapport à la référence. On obtient deux signaux basses fréquences en quadrature qui peuvent ensuite être digitalisés, puis échantillonnés.

2.2.3 Cryogénie

Au cours de cette thèse, nous avons travaillé avec trois systèmes de réfrigérateurs : un réfrigérateur à circulation d'Hélium 4, un réfrigérateur à Hélium 3 et enfin un réfrigérateur à dilution.

Réfrigérateur à circulation d'Hélium 4

Ce cryostat à circulation a été utilisé pour les mesures de RMN. Il s'agit tout simplement de faire circuler de l'Hélium liquide en créant une dépression. La température minimale est de 6K.

Réfrigérateur à Hélium 3

Le principe du réfrigérateur à Hélium est simple : on place un échantillon sur un support placé sur pot d'Hélium 3 plongé dans un cryostat dans lequel on peut introduire

de l'Hélium liquide. Ce bain d'Hélium 4 peut être pompé pour obtenir une température de base de 1,4K. A cette température, l'Hélium 3 se condense et on va pouvoir continuer de refroidir en pompant sur ce bain. Ceci nécessite deux pompes : une qui va pomper un volume d'Helium4 qui permettra d'obtenir le point intermédiaire à 1,4K et une sur l'Hélium3 qui permettra d'obtenir une température minimale de l'ordre de 300-400mK. Ce montage a été utilisé pour les mesures de transport.

Réfrigérateur à dilution

Le principe de fonctionnement du réfrigérateur à dilution à été originellement proposé par H. London en 1951. Quand un mélange des deux isotopes de l'hélium est refroidi en dessous d'une température critique (800mK), il se sépare en deux phases. La plus haute ("phase concentrée") est riche en ^{3}He et la plus lourde ("phase diluée") est riche en en ^{4}He. Comme les enthalpies de l'^{3}He dans les deux phases sont différentes, il est possible de refroidir en évaporant l'^{3}He de la phase concentrée dans la phase diluée. Ce processus fonctionne même à très basse température car la concentration à l'équilibre de l'^{3}He dans la phase diluée est toujours finie même quand la température approche le zéro absolu. Le volume dans lequel la démixion a lieu est appelée la chambre de mélange, figure 2.3. Le réfrigérateur à dilution fonctionne en cycle continu. Le mélange ^{3}He / ^{4}He est liquéfié dans le condenseur, qui est connecté via une impédance à la zone riche en ^{3}He de la chambre de mélange. Les atomes d'Hélium-3 migrent à travers la phase pauvre en ^{3}He, donnant du pouvoir frigorifique, puis dans le bouilleur où l'^{3}He liquide s'évapore. A l'extérieur du réfrigérateur, ce gaz est pompé à une pression supérieure puis purifié, et finalement réinjecté dans le condenseur pour un nouveau cycle. Ce montage a été utilisé pour les mesures de transport et permet d'atteindre 20mK. Notre pression de base a été de 200mK.

2.2.4 Techniques de pression

Introduction

La pression est une technique de choix pour l'exploration des propriétés physiques des matériaux organiques du fait de leur grande compressibilité (10 fois plus compressibles que les matériaux inorganiques). L'application d'une pression hydrostatique a pour effet

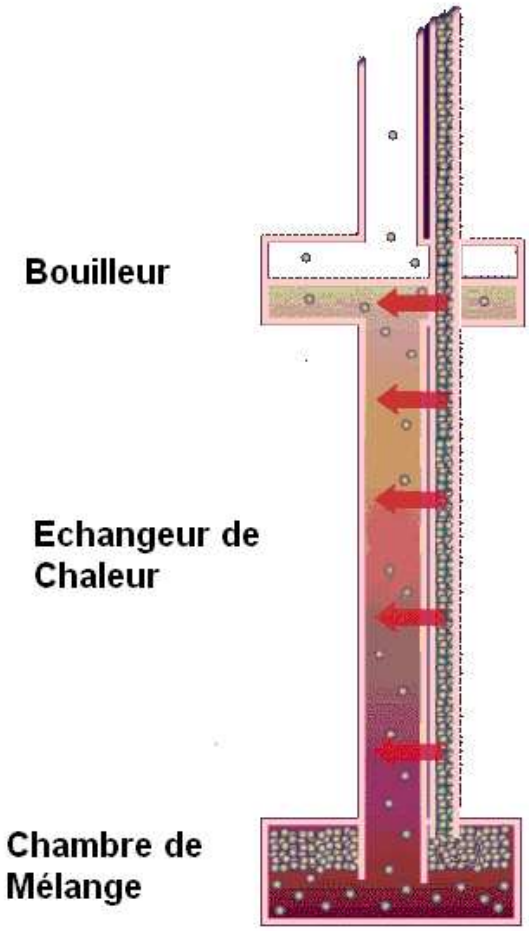

FIG. *2.3: Réfrigérateur à dilution. Les petits cercles représentent symboliquement les atomes d'^{3}He. Dans la chambre de mélange, on a deux phases en démixion, la phase riche en ^{3}He au dessus de la riche en ^{4}He.*

de réduire les distances inter-chaînes suivant b et c ainsi que de diminuer les distances inter-moléculaires à l'intérieur des chaînes elles-mêmes. Ainsi, on dispose d'un outil qui permet de modifier continuement le couplage entre chaînes ce qui favorise la stabilisation de nombreuses phases électroniques.

Le domaine de pression qui nous a intéressé est relativement bas, inférieur à 12 kbar. Nous présentons ici les deux montages qui nous ont permis d'obtenir ces pressions : le montage "clamp" utilisé pour les mesures de transport et le montage multiplicateur de pression utilisé pour les mesures de RMN.

Cellule clamp

Pour les mesures de transport, nous avons choisi le système de la cellule clamp car c'est une cellule autonome de taille réduite très maniable. Elle peut s'adapter sur les systèmes réfrigérateurs à Hélium 3 ou à dilution. Les inconvénients de ce type de montage est que d'une part l'on ne peut ni changer, ni réguler la pression à froid et que d'autre part, il y a une perte de pression au cours du refroidissement : perte quasi-complète pour les pressions inférieures à 5 kbar, de l'ordre de 1 à 2 kbar pour les pressions comprises entre 5 et 10 kbar et inférieure à 1 kbar pour les pressions supérieures à 10 kbar. Les valeurs de pression données dans cette thèse correspondent aux pressions établies à haute température.

Dans ce type de cellule, l'échantillon est placé dans une capsule en téflon, remplie du liquide transmetteur de pression[1], maintenue à l'intérieur d'un cylindre. La pression est établie à température ambiante au moyen d'une presse et d'un vérin hydraulique avec un fort coefficient de multiplication (environ x 300) puis bloquée par une vis avant que le clamp ne soit découplé de la presse. Le clamp comporte une enceinte frettée. La pression maximale est fonction du matériau utilisé pour la fabrication. Nous avons utilisé une cellule en Cu-Be qui supporte une pression maximale de 14 kbar sans déformation permanente. Nous avons travaillé avec des diamètres intérieurs de 6 mm à l'intérieur desquels est placée une cellule en téflon de 0,5 mm de parois. L'obturateur supportant l'échantillon et le piston maintenant la force sur la capsule téflon sont fabriqués en CuBe. La capsule est en fait un cylindre en téflon dans lequel s'insère un bouchon en CuBe. Dans ce cas la pression maximum n'est limitée que par la résistance du piston en WC. Des carbures faiblement magnétiques (nuance C17N de Sandvik) sont utilisés pour permettre des mesures en champ magnétique (figure 2.4).

[1]dans notre cas, il s'agit d'huile de silicone choisie parce qu'elle gèle sous haute pression (au delà de 20 kbar à température ambiante) et qu'elle gèle à basse température de manière amorphe.

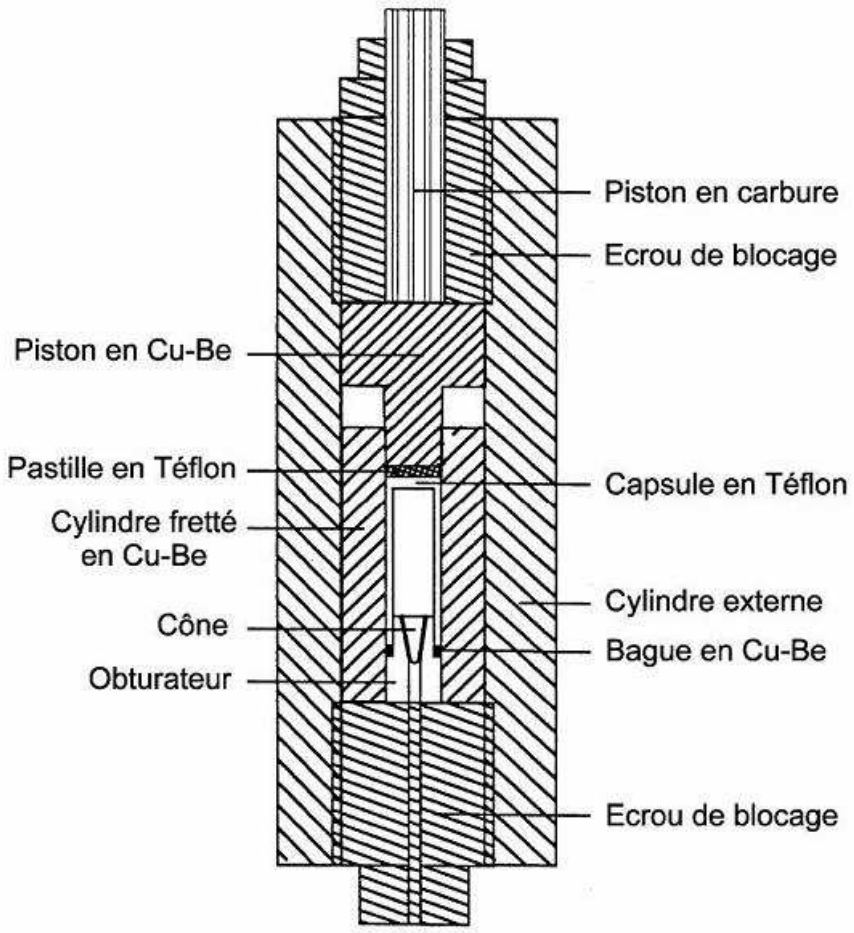

FIG. *2.4: Schéma de la cellule clamp utilisée pour les mesures de transport*

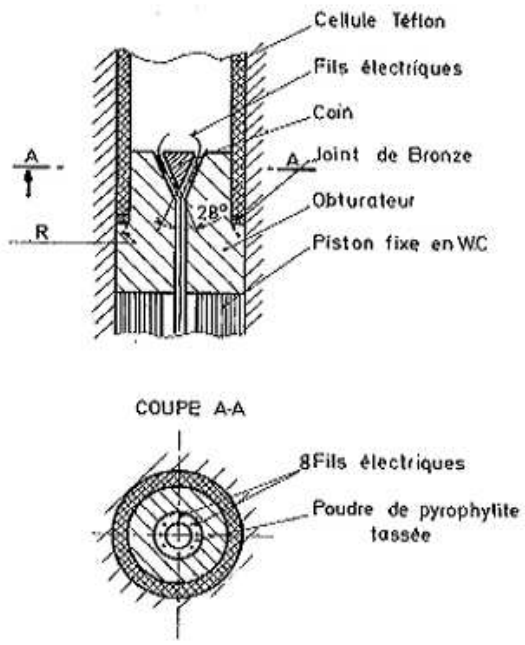

FIG. *2.5: Schéma d'un obturateur pyrophilite*

Les passages électriques étanches des fils de mesures pour le transport sont réalisés par des montages cône sur cône. Les 8 fils sont répartis dans le trou conique du corps de l'obturateur (figure 2.5). L'isolement électrique des fils entre eux et par rapport à la masse est assuré par une couche de poudre de pyrophylite tassée (non traitée thermiquement). Le cône mâle est inséré dans le corps de l'obturateur sous une pression équivalente à la pression maximum que supportera l'obturateur dans la cellule.

La mesure de la pression est obtenue par la mesure à température ambiante de la résistance d'un bobinage de fil de manganin placé dans la cellule (mesure en deux points). La résistance du manganin varie linéairement avec la pression ($2,48.10^{-3}\Omega/\Omega/$ kbar). La thermalisation de la cellule de pression et la mesure précise de la température de l'échantillon pressurisé sont souvent délicates en raison de la masse importante à refroidir et du fait que tous les thermomètres ne sont pas installés dans la cellule. Le seul thermomètre présent dans le volume sous pression est un thermocouple (la soudure chaude cuivre–constantan est installée à proximité de l'échantillon) qui a un domaine de température de 25K à 300K. A basse température, la mesure est assurée par une résistance cms ($2.2k\Omega$ à 300 K) et une RuO_2 placées en contact avec la cellule. Les fils assurent la thermalisation de l'échantillon.

Montage multiplicateur de pression

Pour les mesures de RMN, nous avons utilisé une capsule en téflon[2] jointe à un multiplicateur de pression. La cellule comprend deux parties (cellule double étage). La partie haute pression frettée retient une cellule téflon comprimée par un piston différentiel en carbure de tungstène (WC). La force nécessaire à la compression de la cellule téflon via le piston en WC, est produite dans la partie basse pression du multiplicateur de pression par le liquide transmetteur comprimé. La liaison entre le primaire (basse pression) et le pot de presse est effectuée par un tube capillaire en acier inox. Le taux de multiplication (rapport entre les deux sections du piston) étant de 4, une pression de 13 kbar réalisable dans le secondaire correspond à une pression primaire de 4 kbar (compte tenu des frottements dans le joint Bridgman glissant du primaire et au niveau de la cellule pression au total de l'ordre de 20%). La pression liquide de 10 kbar peut être aisément créée dans un pot de presse à l'aide d'un vérin hydraulique et d'un piston à joint glissant Bridgman. Le fluide transmetteur est identique dans le primaire et le secondaire, usuellement de l'isopentane. L'intérêt majeur de ce type de montage réside dans la possibilité de conserver une pression constante au niveau de l'échantillon lors du gel du fluide transmetteur pendant le refroidissement et ce, grâce au secondaire se solidifiant sous force constante vu que le primaire demeure liquide à la température de solidification du secondaire. Dans ce cas, stabiliser la pression primaire revient à maintenir constante la force appliquée sur la cellule en téflon.

[2]le liquide transmetteur de pression dans la cellule est le fluor inerte

Chapitre 3

Diagramme de phase (T-p) de $(TMTSF)_2ReO_4$: les apports de la RMN

Comme nous l'ont montré les mesures de rayons X [27], deux transitions de mises en ordre d'anions prennent place dans $(TMTSF)_2ReO_4$ en fonction de la pression. Pour déterminer ces deux lignes de transitions, nous avons fait des mesures de RMN sur les noyaux de Sélénium ($S = 1/2$) et de Rhénium ($S = 5/2$). Les atomes de sélénium appartiennent aux molécules TMTSF et vont nous permettre de sonder ce qui se joue dans les chaînes conductrices lors des mises en ordre des anions, tandis que les atomes de rhénium font partie des chaînes anioniques isolantes et nous permettrons d'avoir accès à des informations structurales. Nous allons tout d'abord expliciter plus avant les spécificités de la RMN du Rhénium puis dans une deuxième partie, nous considérerons les résultats obtenus sur les deux noyaux pour différentes pressions.

3.1 La RMN du ^{187}Re

Le ^{187}Re est un noyau de spin 5/2 qui possède un moment quadrupolaire. Nous allons tout d'abord introduire l'interaction quadrupolaire entre le noyau et la charge qui l'entoure, ce qui nous éclairera pour l'interprétation du spectre en rotation présenté ensuite.

3.1.1 Interaction quadrupolaire

L'extension spatiale de la charge nucléaire nous oblige à considérer l'interaction électrostatique de cette distribution avec le nuage électronique. Soit V(r) le potentiel électrostatique créé par les électrons en un point r du noyau. Le rayon nucléaire étant négligeable par rapport aux dimensions du nuage électronique, nous pouvons développer en série l'énergie d'interaction classique $E = \int \rho(r)V(r)d^3r$ au voisinage du point $r = 0$. $\rho(r)$ est la densité volumique de charge du noyau. L'expression de E développée au second ordre est donnée ci-dessous :

$$E = V(0) + \sum \left(\frac{\partial V}{\partial x_\alpha}\right)_{r=0} \int x_\alpha \rho dr + \frac{1}{2!} \sum_{\alpha,\beta} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_\alpha \partial x_\beta}\right)_{r=0} \int x_\alpha x_\beta \rho dr \tag{3.1}$$

Le terme d'ordre 1 est strictement égal à zéro car le centre de charge coïncide toujours avec le centre de masse. Le terme d'ordre deux est le terme quadrupolaire que nous pouvons écrire de manière plus explicite :

$$E^{(2)} = \frac{1}{2!} \sum_{\alpha,\beta} V_{\alpha\beta} Q_{\alpha\beta} \tag{3.2}$$

La grandeur tensorielle $Q_{\alpha\beta} = x_\alpha x_\beta - r^2\delta/3$ définit le moment quadrupolaire du noyau. Le couplage entre celui-ci et la dérivée seconde du potentiel, tenseur de gradient de champ électrique local, lève la dégénérescence des niveaux de moments angulaires I du noyau. Dans l'espace sous-tendu par les états propres $|I, I_z\rangle$, l'application du théorème de Wigner-Eckart nous permet d'exprimer l'opérateur $Q_{\alpha\beta}$ en fonction des opérateurs de moment angulaire. D'où l'expression :

$$Q_{\alpha\beta} = \frac{eQ}{6I(2I-1)} \left(\frac{3}{2}\left(I_\alpha I_\beta + I_\beta I_\alpha\right) - \delta_{\alpha\beta} I^2\right) \tag{3.3}$$

Les composantes $V_{\alpha\beta}$ sont les dérivées secondes du tenseur de gradient de champ électrique. Soit le repère (Oxyz) dans lequel le tenseur de gradient est diagonal. En choisissant $|V_{zz}| > |V_{yy}| > |V_{xx}|$, nous pouvons définir deux quantités dont la donnée suffit à caractériser le tenseur de gradient de champ électrique :

– La fréquence quadrupolaire ν_Q :

$$\nu_Q = \frac{3eV_{zz}Q}{4I(2I-1)h} \tag{3.4}$$

– L'asymétrie η :

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}, 0 \leq \eta \leq 1 \tag{3.5}$$

De la même façon que pour le moment quadruplaire, chacune des composantes $V_{\alpha\alpha}$ peut s'exprimer en fonction des opérateurs de moment angulaires, d'oû l'expression suivante pour l'Hamiltonien de couplage quadrupolaire :

$$\mathcal{H}_Q = \frac{1}{3}h\nu_Q\left(3I_z^2 - I(I+1) + \eta(I_+^2 + I_-^2)\right)$$

Il est plus pratique pour le problème de choisir la champ magnétique le long de l'axe z. De plus nous allons supposer que le gradient du quadrupole a une symétrie cylindrique et que η est négligeable. En traitant le problème au second-ordre en perturbation, on a :

$$\begin{aligned}
E_m^{(0)} &= -\gamma\hbar H m = h\nu_L m \\
E_m^{(1)} &= \frac{1}{4}h\nu_Q(3\mu^2 - 1)(m^2 - \frac{1}{3}a) \\
E_m^{(2)} &= h\left(\frac{\nu_Q^2}{12\nu_l}\right)\left[\frac{3}{2}\mu^2(1-\mu^2)(8m^2 - 4a + 1) + \frac{3}{8}(1-\mu^2)^2(-2m^2 + 2a - 1)\right]
\end{aligned} \tag{3.6}$$

avec $a = I(I+1)$, $\mu = cos\theta$ et $\nu_L = \frac{\gamma H}{2\pi}$.

La modification des niveaux d'énergie à l'ordre 1, $E_m^{(1)}$, et à l'ordre 2, $E_m^{(2)}$, impliquent une multitude de fréquences de résonance décalées par rapport à la fréquence de Larmor, ν_L) :

$$\nu_m = \frac{E_{m-1} - E_m}{h} = \nu_L + \nu_m^{(1)} + \nu_m^{(2)} + ...$$

et autant de lignes de résonance. Le déplacement de fréquence au premier ordre est donné par :

$$\nu_m^{(1)} = \frac{E_{m-1}^{(1)} - E_m^{(1)}}{h} = \nu_Q(m - \frac{1}{2})\frac{2\mu^2 - 1}{2} \tag{3.7}$$

Pour les spins demi-entiers, la fréquence de la transition centrale n'est pas modifiée par le premier ordre de l'interaction quadrupolaire. Les fréquences des autres lignes sont cependant déplacées et des lignes satellites correspondant aux transitions $m \leftrightarrow (m-1)$ pour $m \neq \frac{1}{2}$ apparaissent de chaque côté de la ligne centrale.

On obtient immédiatement le déplacement du second-ordre $\nu_m^{(2)} = (E_{m-1}^{(2)} - E_m^{(2)})/h$ de l'équation (3.6). En particulier, le déplacement de la ligne centrale $-\frac{1}{2} \rightarrow \frac{1}{2}$ est donné par :

$$\nu_{\frac{1}{2}}^{(2)} = \frac{-\nu_Q^2}{16\nu_L}(a - \frac{3}{4})(1-\mu^2)(9\mu^2 - 1) \tag{3.8}$$

$E_m^{(2)}$ est une fonction impaire de m. Par conséquent, les déplacements de second ordre $\nu_m^{(2)}$ et $\nu_{-m}^{(2)}$ sont égaux et leur différence $\Delta\nu^{(2)}$ est nulle. Donc l'équation du premier ordre :

$$\Delta\nu = \nu_Q(m - \frac{1}{2})(3\mu^2 - 1) \tag{3.9}$$

qui exprime la distance entre deux lignes satellites $(m-1) \leftrightarrow m$ et $-m \leftrightarrow -(m-1)$ est correcte également au second ordre.

3.1.2 Spectre en rotation à température et pression ambiantes

La figure 3.1 montre le déplacement de la raie centrale de ^{187}Re ($I = \frac{5}{2}$) dans (TMTSF)$_2$ReO$_4$ en fonction de l'angle entre le champ magnétique et les axes cristallins (H perpendiculaire à l'axe a). Les points expérimentaux représentent le déplacement mesuré $\nu_{\frac{1}{2}}^{(2)}$ (en MHz) en prenant comme zéro la fréquence 90.15 Mhz. D'après la forme de la courbe, on reconnaît un déplacement de second ordre qui suit l'équation (3.8). On ajuste ces données par la fonction $f(\theta) = A(1 - cos^2\theta)(1 - 9cos^2\theta)$ représentée sur la graphique par la ligne continue. La correspondance entre la théorie et l'expérience est assez bonne, l'écart entre les amplitudes est du au fait que l'on a négligé l'asymétrie η. Le paramètre d'ajustement A doit être égal, d'après l'équation (3.8) à $\nu_Q^2/2\nu_L$. La valeur expérimentale de ν_Q est de 10.87 MHz, une fraction importante de la fréquence de Zeeman $\nu_L \approx 90.15MHz$.

3.2 Les transitions de mise en ordre des anions vues pas RMN

3.2.1 Transition de mise en ordre d'anion métal-isolant selon q_2 : (1/2,1/2,1/2)

Vue par la RMN du Sélénium

La molécule TMTSF a été présentée dans le premier chapitre, elle contient quatre atomes de Sélénium. Il y a deux molécules de TMTSF dans la maille élémentaire soit huit

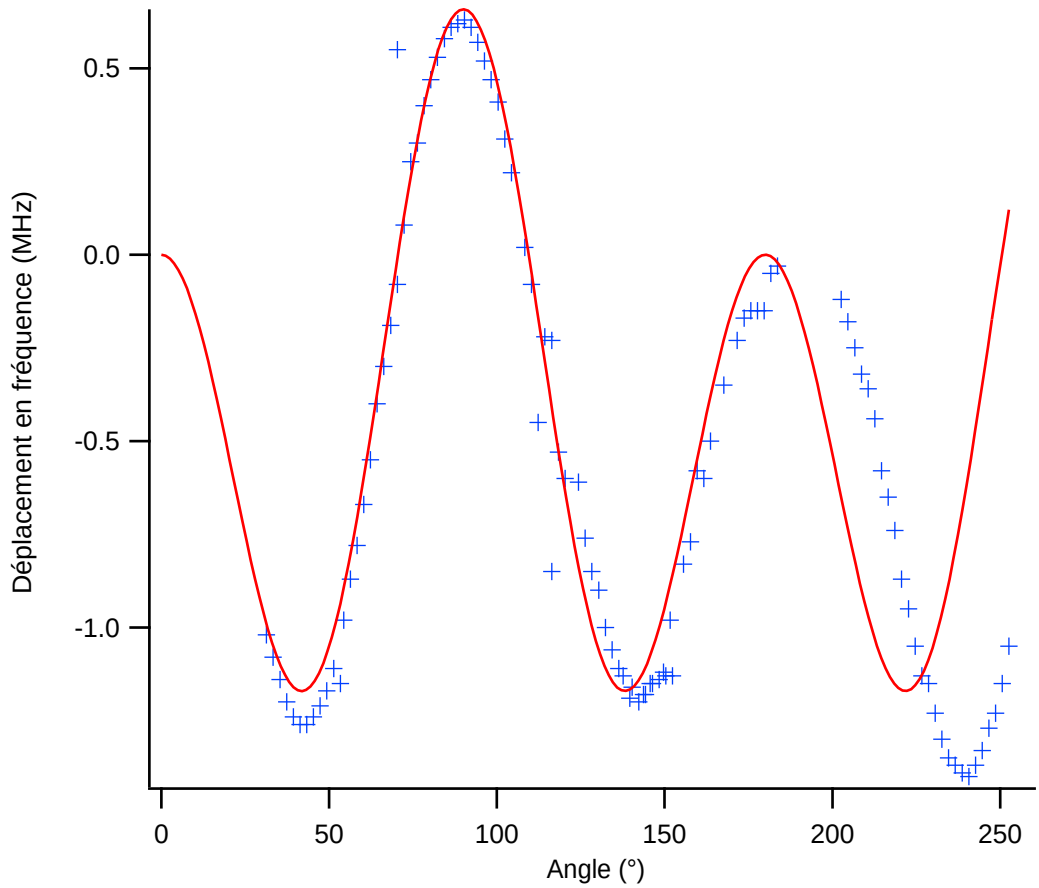

FIG. *3.1: Déplacement en fréquence en fonction de l'angle entre le champ magnétique ($H \| a$) et les axes du cristal pour la raie centrale de ^{187}Re (pression et température ambiantes).*

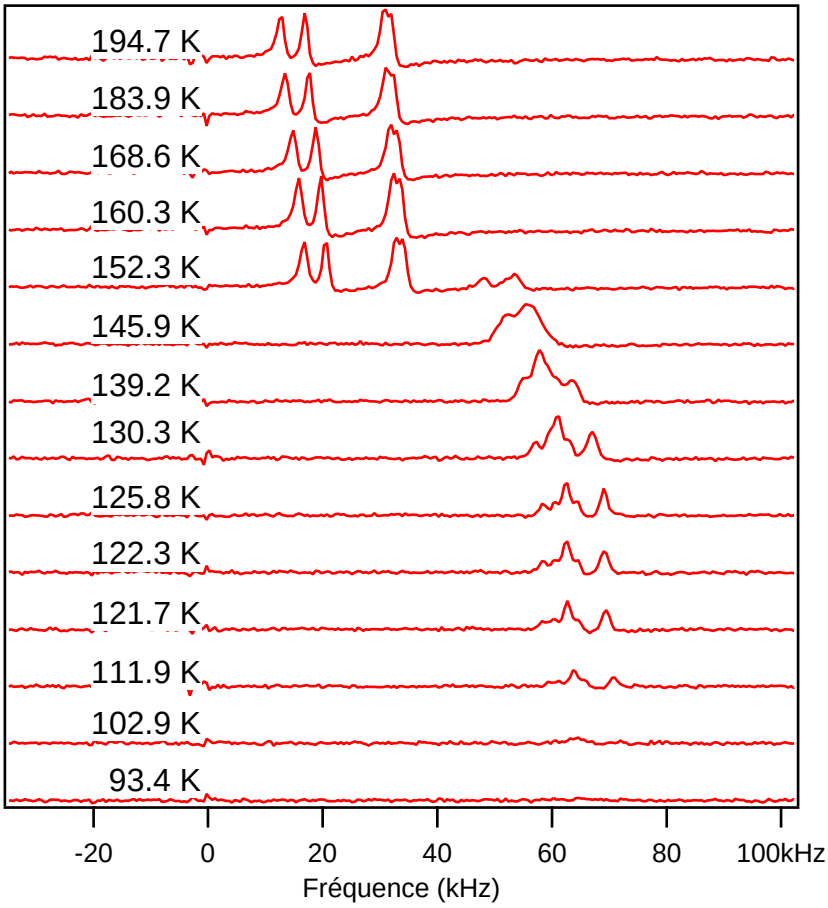

FIG. *3.2: Spectres de la RMN du ^{77}Se pour différentes températures pour une pression de 7kbar. Le zéro en fréquence correspond à 75.52 MHz.*

atomes de Sélénium. Cependant le centre d'inversion entre les molécules réduit le nombre de sites non-équivalents pour le Sélénium à quatre. C'est ce que nous observons dans le spectre où l'on voit quatre pics de résonance résolus correspondant à ces quatre sites non-équivalents. On peut attribuer cette résolution aux déplacements chimiques locaux comme le déplacement relié à χ_s s'atténue exponentiellement dans l'état semiconducteur [44]. La figure 3.2 montre la dépendance en température des spectres de $(TMTSF)_2ReO_4$ à 7kbar, elle est caractéristique de ce que l'on observe lors de la mise en ordre d'anion. On voit clairement autour de 150K un déplacement en fréquence des raies, déplacement de Knight, correspondant à la perte de densité de spin locale lors de la transition métal-semiconducteur. On perd le signal rapidement en dessous de la transition du fait que le temps de relaxation T_1 augmente de manière activée (voir la figure 3.4), nous sommes donc limités par le temps de la mesure.

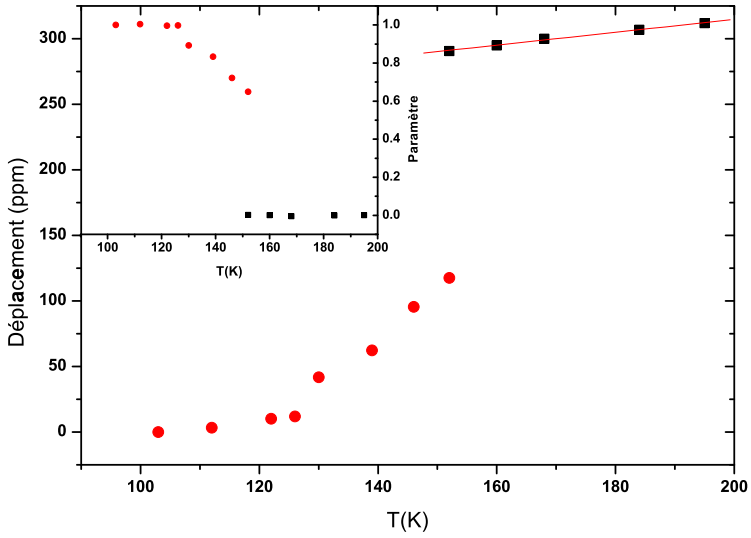

FIG. *3.3: Dépendance en température du déplacement de Knight pour le* ^{77}Se *à 7 kbar. En encart est représenté le paramètre d'ordre électronique de la transition en fonction de la température.*

La figure 3.3 montre la dépendance en température du déplacement de Knight (extrait à partir de la valeur moyenne des fréquences des raies). Le zéro en fréquence est défini arbitrairement comme la valeur moyenne des fréquences des raies de Se à 100K dans la phase semiconductrice. Le déplacement de Knight suit une dépendance linéaire en température au dessus de 152K. Lors de la transition, il y a un saut puis le déplacement diminue jusqu'à 120K où il retrouve un comportement linéaire. Le déplacement de Knight est directement lié à la densité d'états au niveau de Fermi. On peut extraire un paramètre lié à la densité d'états autour de la transition en soustrayant la dépendance linéaire en température puis en normalisant de manière à ce que ce paramètre vaille 0 dans la phase haute température désordonnée et 1 dans la phase ordonnée basse température. La dépendance en température de ce paramètre est représentée dans l'encart de la figure 3.3.

La densité d'états a une valeur discontinue au voisinage de la transition, cela suggère qu'il s'agit d'une transition du premier ordre comme cela a été précédemment établi [36, 30]. Cependant comme la densité d'états continue d'évoluer notablement après ce saut de manière similaire à une transition du second ordre, il est plus correct de définir cette transition comme faiblement du premier ordre.

Le temps de relaxation spin-réseau a été mesuré entre 120 et 260K. La figure 3.4 montre la dépendance de T_1^{-1}. À la transition, la susceptibilité est thermiquement activée, ce

qui mène à un saut étroit de T_1^{-1}. Si, à partir des spectres en température et des valeurs de T_1, on remonte à l'intensité absolue de toutes les raies de Se, on obtient le graphique 3.5. Aux incertitudes près dues aux erreurs de détermination de T_1, on observe que la totalité de l'intensité des raies métalliques des spectres est transformée en partie isolante, la transition est donc complète. D'autre part, la transition a une largeur finie en température de l'ordre de 3K.

Vue par la RMN du Rhénium

La figure 3.6 représente les spectres en fonction de la température du ^{187}Re à pression ambiante, pour un échantillon orienté tel que le déplacement quadrupolaire du second ordre soit presque nul. Le spectre présente deux raies résolues sans satellites. Nous n'avons pas d'explication pour la présence de deux raies (on s'attendrait à une seule raie, c'est ce que nous observons pour d'autres échantillons) mais pouvons supposer que l'échantillon est maclé. En ce qui concerne les satellites, ils sont trop éloignés en fréquence pour les mesurer, car si on considère l'équation 3.9, on a $\Delta\nu = 4\nu_Q \approx 43.5MHz$.

On remarque que le shift du Re au dessus de la transition n'est pas relié à la densité électronique, en effet l'évolution de ce shift en fonction de la température est non monotone et diffère de celle observée sur le Se (figure 3.2).

A la transition (vers 180K), le spectre se déplace en fréquence. La RMN du ^{187}Re sonde l'environnement local des Re, c'est-à-dire les chaînes isolantes, on n'est donc pas sensible à la densité électronique mais bien à la structure. Ce déplacement est quadrupolaire et est lié à la distortion du réseau. On peut lier le déplacement quadrupolaire autour de la transition au paramètre d'ordre structural. La figure 3.7 montre son évolution en fonction de la température. Il y a un saut brusque du paramètre d'ordre structural à la transition, ce qui en montre le caractère premier ordre. Après ce saut, sur une plage d'environ 10K, le paramètre continue d'augmenter de manière continue puis vers 168K, le paramètre n'évolue plus, la transition est finie. Ces résultats corroborent les résultats du paramètre d'ordre électronique obtenu grâce aux spectres de Se, la transition est faiblement du premier ordre.

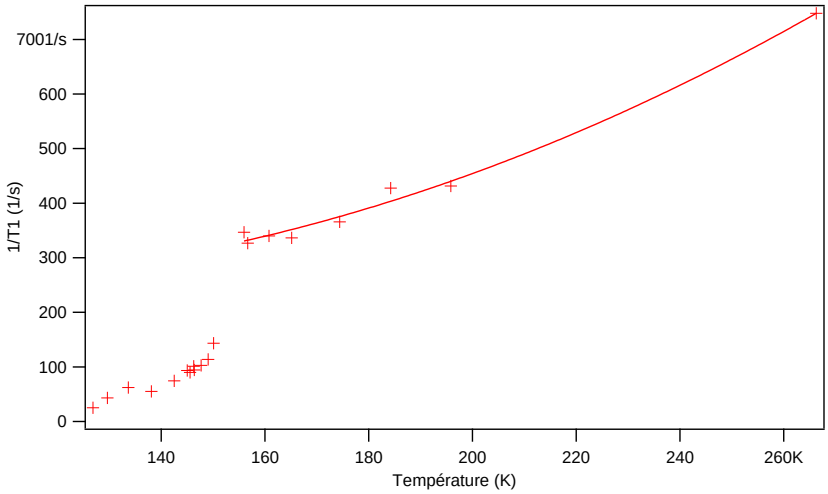

FIG. *3.4: Dépendance en température de T_1^{-1} pour le Se à 7 kbar. La ligne continue est un guide pour les yeux.*

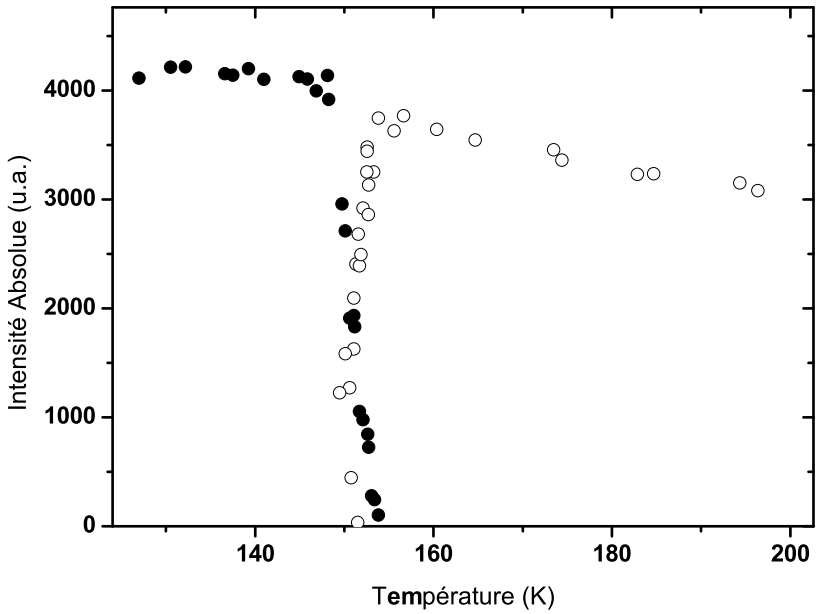

FIG. *3.5: Dépendance en température des intensités absolues des raies de la partie métallique (ronds ouverts) et de la partie isolante (ronds pleins) du spectre de Se à travers la transition à 7 kbar.*

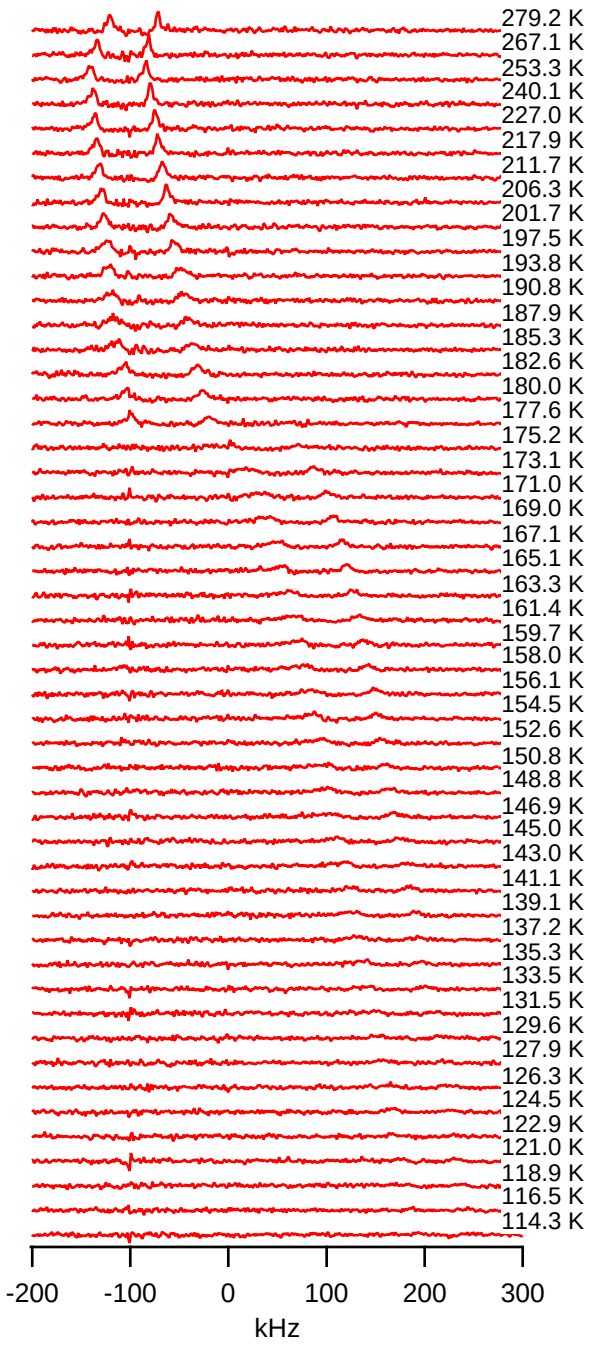

FIG. *3.6: Dépendance en température des spectres du* ^{187}Re *à pression ambiante. Le zéro en fréquence correspond à 90MHz.*

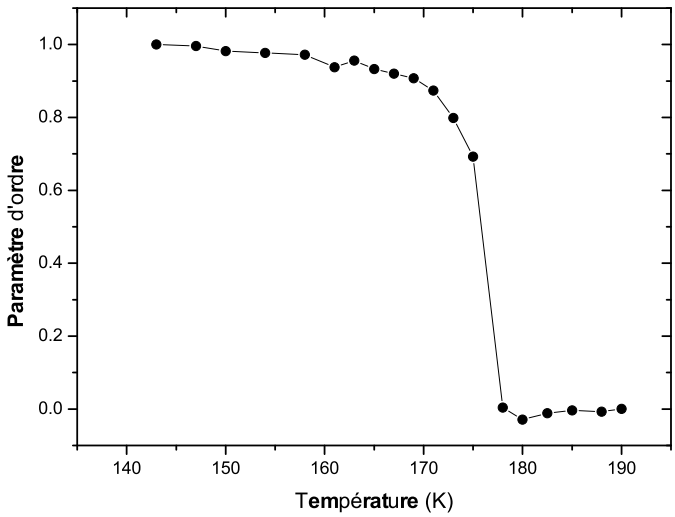

FIG. *3.7: Dépendance en température du paramètre d'ordre structural de la transition q_2.*

3.2.2 Transition de mise en ordre d'anion selon q_3 : (0,1/2,1/2)

Vue par la RMN du Sélénium

Comme nous l'avons vu dans le chapitre un, la transition de mise en ordre des anions selon q_3 conserve le caractère métallique de $(TMTSF)_2ReO_4$. On ne s'attend donc pas à observer de déplacement de Knight comme pour la transition selon q_2. Cependant, la surstructure liée à q_3 fait perdre un centre d'inversion. La figure 3.8 montre les spectres de ^{77}Se pour différentes températures. Les quatre pics que l'on retrouve à haute température se dédoublent en huit pendant la transition car le nombre de sites de Se inéquivalents dans la maille double.

Si on représente les déplacements en fréquence de chacune des raies en fonction de la température, on aboutit à la figure 3.9. À haute température, les quatre raies suivant une évolution linéaire faiblement dépendante de la température, puis sur une plage d'une quinzaine de degrés, le dédoublement se met en place progressivement. En dessous de 160K, la transition est terminée et la position de chacune des huit raies évolue linéairement en fonction de la température. Si on grossit le déplacement d'une des raies à la transition, on obtient ce qui est représenté sur la figure 3.10. On remarque que ce déplacement évolue de manière continue entre l'état haute température et l'état basse température. Cela suggère qu'il s'agit d'une transition de second ordre, ce qui confirme les mesures de Moret et al [27]

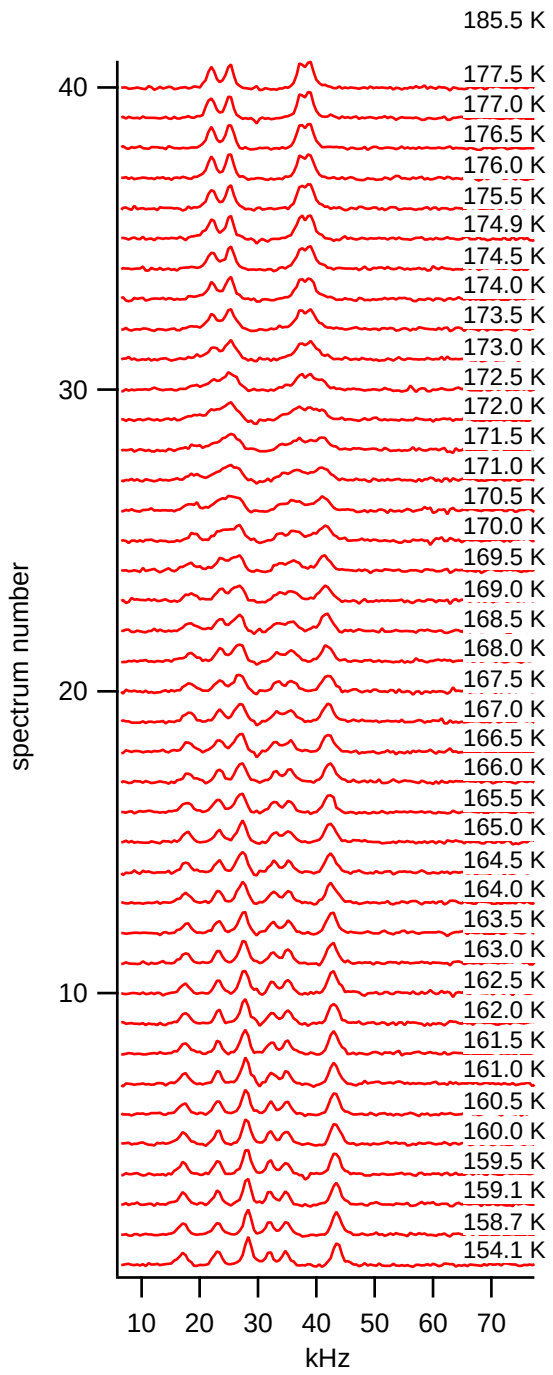

FIG. *3.8: Dépendance en température des spectres du Se à 9.5kbar*

qui ont mesuré une dépendance en température continue de l'intensité du pic d'une réflection de type q_3 à 17 kbar (L'intensité du pic est proportionnelle au carré du paramètre d'ordre).

Vue par la RMN du Rhénium

Nous n'avons pas réussi à enregistrer de spectre du Re dans la zone de température de la transition, par manque de signal dans cette zone et ce quelle que soit la pression. Le signal du Re disparaît entre 90 et 130K à pression ambiante, entre 150 et 200K à 10 kbar et entre 160 et 215K à 11kbar. Une explication probable pour cette perte de signal est que l'on soit dans ces zones de température en présence d'un T_1 trop court pour nous permettre la mesure. Il faut remarquer qu'un pic de $1/T_1$ a été observé dans $(TMTSF)_2PF_6$, pic associé au gel des rotations des groupes méthyles [45]. Comme nous n'avons effectué de mesures de T_1 qu'à haute température et à pression ambiante, nous ne pouvons pas affirmer que l'origine de cette perte de signal serait due à des T_1 trop courts. Cependant, la valeur de T_1 mesurée à l'ambiante étant très faible ($\approx 10\mu s$), cette explication est raisonnable. On aurait donc à faire au gel des rotations des anions ReO_4. Cependant, nous avons les spectres de part et d'autre de la transition à 10kbar. À haute température (figure 3.11), au dessus de la transition, le spectre présente une seule raie à 90.03 MHz (L'échantillon est différent de celui avec lequel nous avons fait les mesures à pression ambiante). En dessous, le spectre se compose d'une raie centrale avec deux satellites. Nous ne comprenons pas encore la forme de ce spectre : il ne peut pas s'agir du spectre quadrupolaire avec la raie centrale 1/2 et les satellites correspondant aux transitions 3/2 puisque dans ce cas nous devrions observer également observer des satellites correspondant aux transitions 5/2.

3.2.3 Dans la zone de pression de superposition des lignes : entre 8 et 11kar

Vue par la RMN du Sélénium

La figure 3.12 représente la dépendance en température des spectres de ^{77}Se à 9 kbar. À température ambiante, on retrouve les quatre raies décrites précédemment correspondant aux quatre sites inéquivalents du $(TMTSF)_2ReO_4$ avec les anions désordonnés. Entre 171 et 156K, on observe le dédoublement des raies lié à la première mise en ordre d'anion

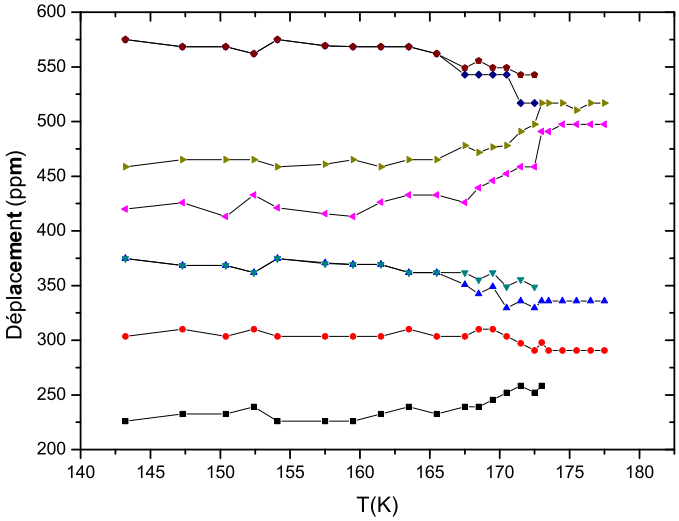

FIG. *3.9: Dépendance en température des déplacements en fréquence de chacune des raies du spectre* ^{77}Se *à 9.5kbar(le zéro est arbitrairement fixé à 75.52 MHz).*

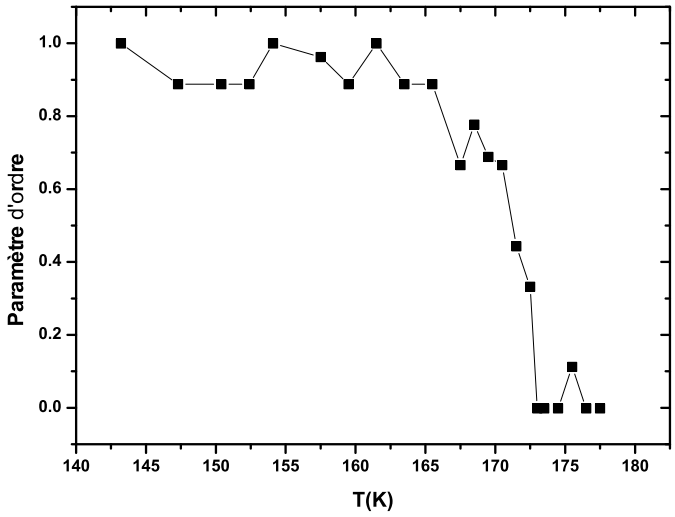

FIG. *3.10: Paramètre d'ordre structural de la transition de mise en ordre d'anion* q_3 *en fonction de la température à 9.5kbar.*

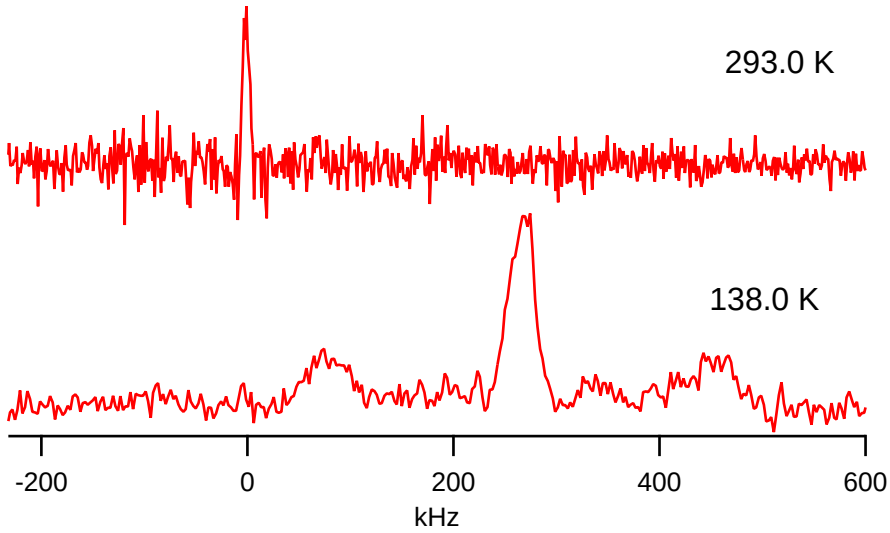

FIG. *3.11: Spectres du* ^{187}Re *à 10 kbar à 293K et 138K. Le zéro en fréquence correspond à 90MHz.*

selon q_3. La position de ces huit raies, dont certaines sont confondues, évolue continuement jusqu'à la température de 100K, où l'on observe un déplacement en fréquence brusque lié à la seconde mise en ordre des anions selon q_2. En dessous de la transition, on retrouve un spectre constitué de quatre raies puisque grâce à l'ordre (1/2,1/2,1/2), on récupère un centre d'inversion.

Comme à 9kbar, nous sommes dans la zone de coexistence des deux ordres d'anion à basse température, on s'attend donc à observer conjointement les signaux métallique et isolant. C'est ce que l'on observe sur une plage d'une dizaine de degrés juste en dessous de la seconde mise en ordre d'anion où un faible signal métallique persiste. En dessous, on ne détecte plus de partie métallique. Ces résultats sont en accord avec les mesures de rayon X à 9.5 kbar de Moret et al [27] où il y a un "échange" d'intensité entre les deux phases, avec la phase métallique qui se transforme dans l'autre progressivement sur une zone d'une quarantaine de Kelvin en dessous de la transition.

Vue par la RMN du Rhénium

La figure 3.13 montre la dépendance en température des spectres du ^{187}Re à 10kbar. Nous retrouvons ce spectre constitué d'une raie centrale et de deux satellites à la fois dans la phase ordonnée selon q_3 (comme vu précédemment) mais aussi dans la phase selon q_2.

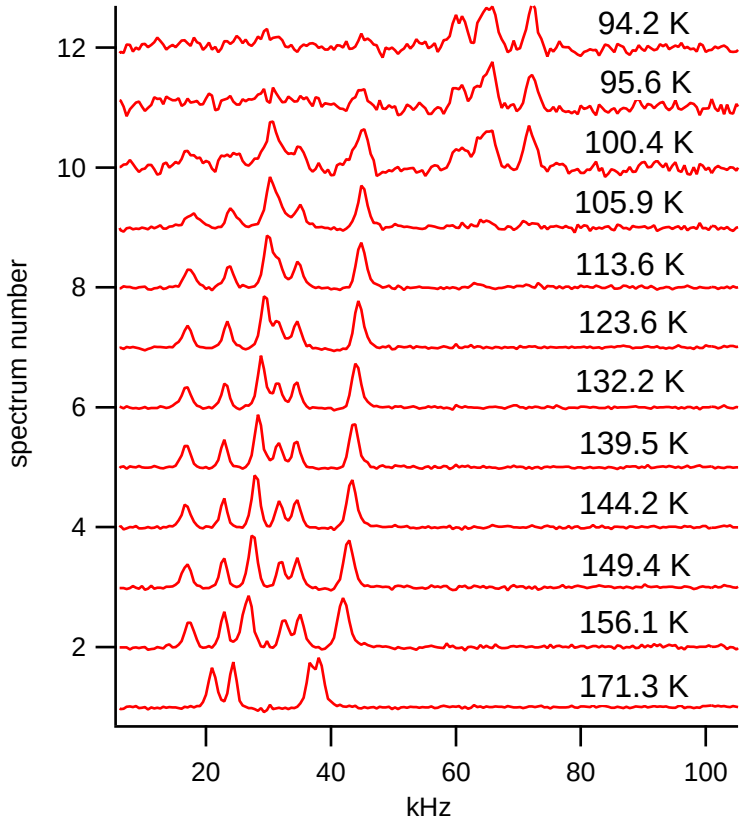

FIG. *3.12: Dépendance en température des spectres du Se à 9 kbar.*

A noter que nous avons enregistré les spectres du ^{77}Se sur ce même échantillon à cette pression et que l'on observe les spectres habituels précédemment décrits. Bien que nous ne comprenions pas la forme de ces spectres qui sont probablement dus à un artefact de la mesure, nous pouvons tirer quelques renseignements sur la transition q_3 vers q_2. A la transition, les raies se déplacent en fréquence, mais une partie du signal haute température persiste sous la transition. Le satellite à gauche en fréquence est plus développé que le satellite droit, il semble donc qu'il reste une contribution du signal de la phase q_3 sous la transition q_3 vers q_2. Cette disproportion est présente jusqu'à la température la plus basse que nous ayons mesurée $T = 33K$.

3.3 Conclusions

Cette étude par RMN du ^{77}Se et du ^{187}Re du composé $(TMTSF)_2ReO_4$, bien que non systématique (nous nous sommes limité à l'exploration de quelques pressions), nous a permis d'étudier les transitions de mise en ordre d'anions. En particulier, nous avons montré le caractère premier ordre faible de la transition métal-isolant (q_2) et ce à la fois par une vue électronique et structurale, puis nous avons confirmé que la transition q_3 est du second ordre. D'autre part, ces mesures confirment ce qui avait été observé par les mesures de rayons X dans le domaine où les deux transitions se superposent :

- A 9kbar, nous observons un échange entre les phases (0,1/2,1/2) et (1/2,1/2,1/2) progressif qui s'étale sur une dizaine de Kelvins en dessous de la transition q_2, et il y a donc coexistence de ces deux ordres dans cette plage de température.
- A 10 kbar, les mesures sur le Re montrent que seule une partie de la phase (0,1/2,1/2) se transforme en (1/2,1/2,1/2) et que la coexistence persiste jusqu'à basse température.

Les lignes de transitions de mises en ordre d'anion déterminées par les mesures de RMN sont représentées sur la figure 3.14. Ces mesures ne sont qu'une petite partie de ce que pourrait apporter la RMN à l'étude du diagramme de phase de $(TMTSF)_2ReO_4$. En particulier, il serait très intéressant de faire une étude plus systématique en pression dans le régime de coexistence (entre 8 et 11kbar) pour regarder l'étendue de la coexistence et déterminer les proportions de chacune des phases en analogie avec ce qui a été réalisé dans κ-$(BEDT\text{-}TTF)_2Cu[N(CN)_2]Cl$ sous pression où l'antiferromagnétisme et la supraconductivité coexistent [5].

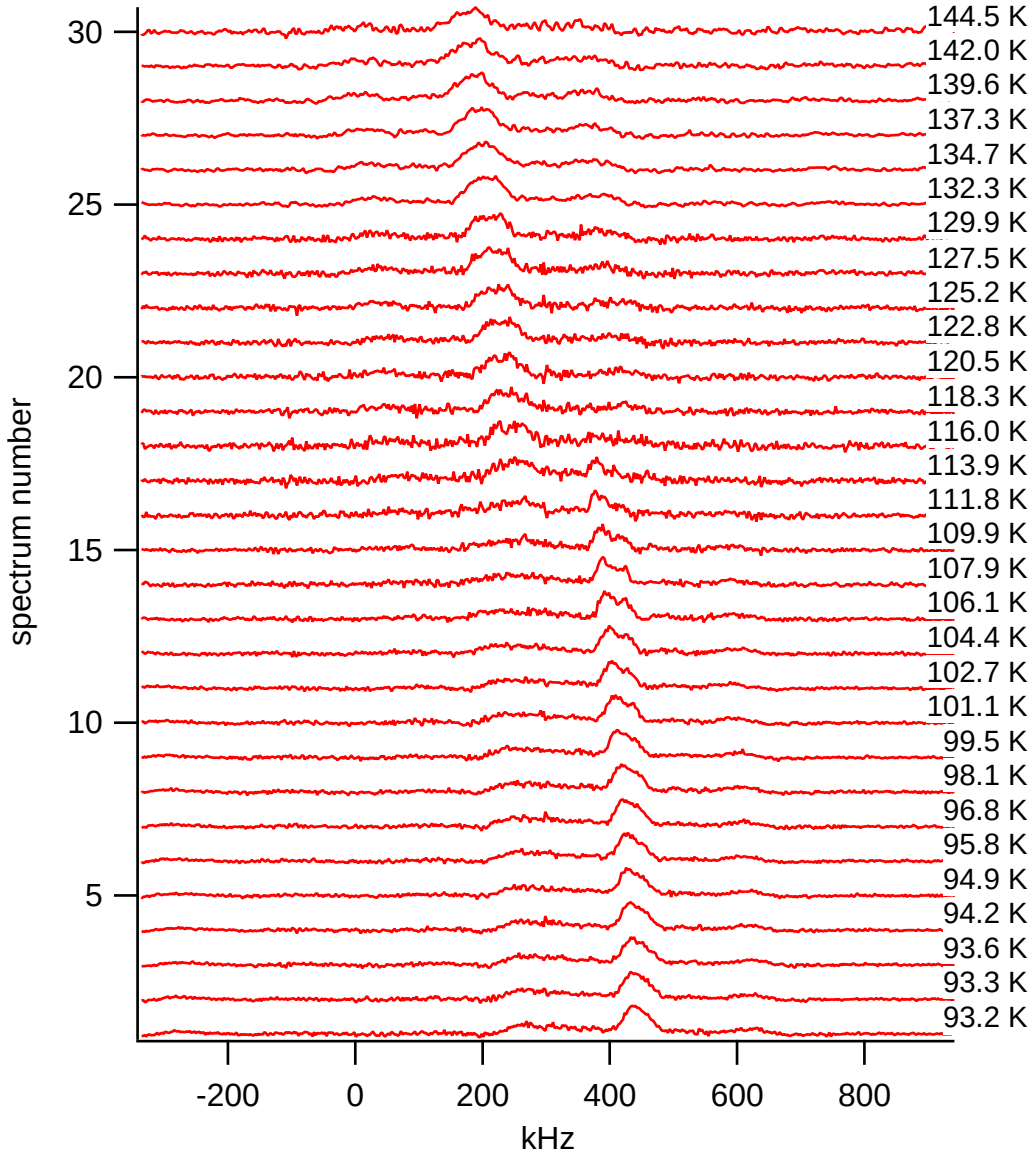

FIG. *3.13: Dépendance en température des spectres du Re à 10 kbar.*

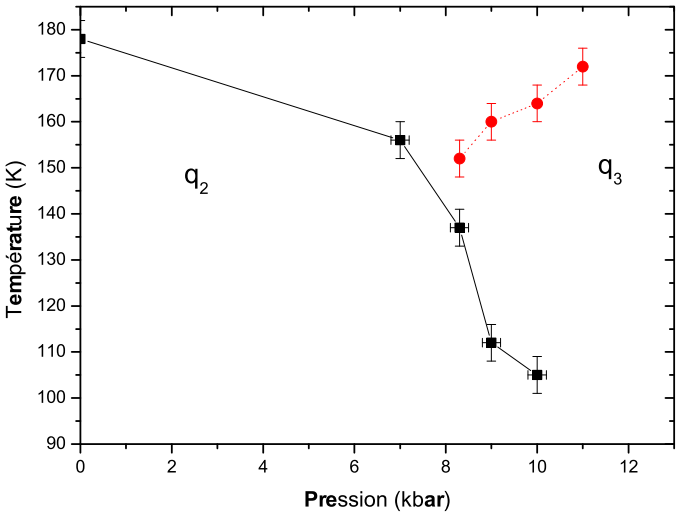

FIG. *3.14: Diagramme de phase (T-p) établi par les mesures de RMN.*

Chapitre 4

Le diagramme de phase $(TMTSF)_2ReO_4$ sondé par les mesures de transport

Dans ce chapitre, nous revisitons le diagramme de phase température-pression de $(TMTSF)_2ReO_4$ par des mesures de transport linéaire et non-linéaire. Nous allons présenter successivement les différents domaines de ce diagramme, numérotés sur la figure 4.1. Nous nous intéresserons tout d'abord à la phase haute température (I), puis nous regarderons les transitions de mise en ordres des anions. Ensuite, nous nous intéresserons au comportement électronique de notre composé sous les mises en ordre : phase isolante sous la transition de mise en ordre des anions q_2 (II), phase métallique (III) sous la transition de mise en ordre q_3 en s'intéressant plus particulièrement à ces instabilités (ODS et SC). Enfin nous traiterons le régime de coexistence des deux ordres d'anions (IV).

4.1 Phase haute température "normale" de $(TMTSF)_2ReO_4$

Nous allons tout d'abord étudier la phase haute température (au-dessus des transitions de mise en ordre des anions) par des mesures de transport DC transverses et longitudinales. Les valeurs de résistivité suivant a trouvées sont de $44\ m\Omega.cm$ à pression et température ambiantes, elles sont nettement supérieures à celle mesurées par Korin-Hamzić *et al* [46] ($1.45\ m\Omega.cm$). La valeur que nous obtenons ne peut être considérée

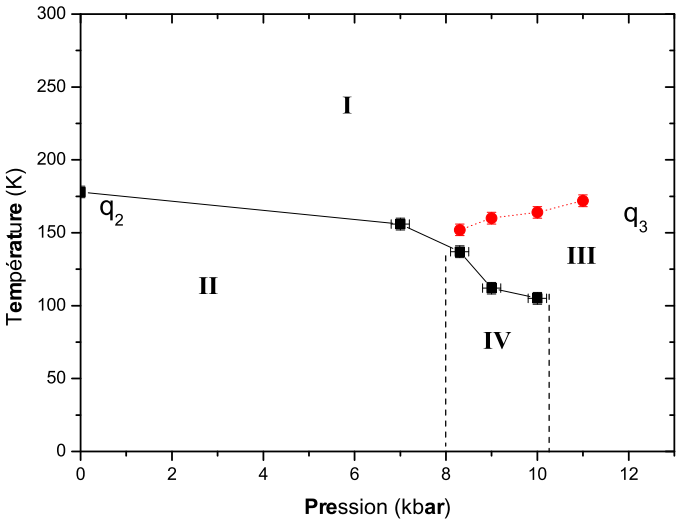

FIG. *4.1: Diagramme de Phase (T,p) de $(TMTSF)_2ReO_4$. Les lignes de transition de mise en ordre d'anions [les carrés (ronds) correspondent à l'ordre q_2 (q_3)] ont été établies par les mesures RMN (Chapitre 3).*

comme absolue du fait de la géométrie des contacts que nous avons utilisés : contacts larges ($\approx$ $500\mu m$) séparés d'une distance l de l'ordre de $25\mu m$. En réalité, on ne peut pas calculer la résistivité directement avec cette valeur l mais il faut plutôt considérer la distance entre le milieu des contacts, soit environ 500 μm, ce qui change la valeur de la résistivité d'un facteur 20 et nous donne une valeur correcte. La valeur de la résistivité suivant c (47 $\Omega.cm$ à 1.5 kbar) est par contre en accord avec leur détermination (44 $\Omega.cm$ à 1 bar). La figure 4.2 représente les résistances le long de a et de c pour différentes pressions dans ce régime de température. On remarque la dépendance en température opposée des résistances transverses et longitudinales à basse pression. La résistivité dans la direction de plus fort couplage (axe a) a un comportement métallique quelle que soit la pression, tandis que à faible pression, les données suivant la direction de plus faible couplage (axe c) présentent un comportement activé. Pour des pressions intermédiaires, la résistance transverse montre un maximum dans la résistance indiqué sur les figures par T^* (on a reporté ces points sur les courbes de résistivité longitudinale pour comparaison). En dessous de cette température, le transport transverse prend un caractère métallique. T^* se déplace vers les hautes températures quand la pression augmente avec une forte dépendance en pression. L'augmentation est de l'ordre de $15\% kbar^{-1}$. Le maximum de R_c devient très large vers 8.5 kbar et le comportement de R_c s'approche alors de celui observé sur $(TMTSF)_2ClO_4$[47] à pression ambiante. L'existence de ce maximum est typique de la famille des composés $(TM)_2X$ et a déja été observé dans $(TMTTF)_2PF_6$[48, 49] et $(TMTSF)_2PF_6$ [50]. A noter

cependant que dans $(TMTSF)_2PF_6$, on n'observe pas de comportement activé à pression ambiante, ce qui suggère que $(TMTSF)_2ReO_4$ se situe à "gauche" de $(TMTSF)_2PF_6$ dans le diagramme de phase générique (figure 1.6, page 21).

La compréhension globale du comportement de l'état métallique reste un sujet très controversé. Plusieurs interprétations différentes ont été proposées. Il est évident que le $(TMTSF)_2ReO_4$ n'est pas le composé idéal pour étudier ce type de physique. On se contentera d'exposer brièvement une possibilité parmi d'autres. Selon Moser et al [50], la température à laquelle le transport transverse change d'une dépendance en température isolante à métallique correspond à un cross-over entre deux régimes. La région au dessus de T^* correspond à un régime avec des chaînes isolées et un comportement liquide de Luttinger. En-dessous de T^*, on tend à stabiliser un état liquide 2D à basse température.

4.2 Transitions de mise en ordre des anions

4.2.1 La transition de mise en ordre des anions selon q_2

La figure 4.3 (haut) représente la résistance le long de l'axe a, R_a, en fonction de la température et ce pour différentes pressions. Le saut dans la résistance lié à la mise en ordre des anions selon q_2 est clairement visible. La température de cette transition décroît quand on augmente la pression. Cette décroissance s'accompagne d'un élargissement de la transition. Comme on peut le voir sur la figure 4.3 (bas), la résistance le long de l'axe c, R_c, suit le même comportement température-pression. On peut extraire la ligne de transition entre l'état métallique et la phase isolante où l'ordre q_2 est présent, à la fois des données de R_a et de R_c. Cette ligne est représentée sur la figure 4.4 conjointement à cette même ligne déterminée par les mesures de RMN. Il y a un bon accord entre les déterminations par ces deux mesures. La température de transition est définie comme la température où $\frac{dln\rho}{d\frac{1}{T}}$ est maximale. La barre d'erreur tient compte de l'imprécision de la détermination de la température de transition par ce critère surtout à haute pression. Vers 11kbar, on ne détecte plus de transition métal-isolant.

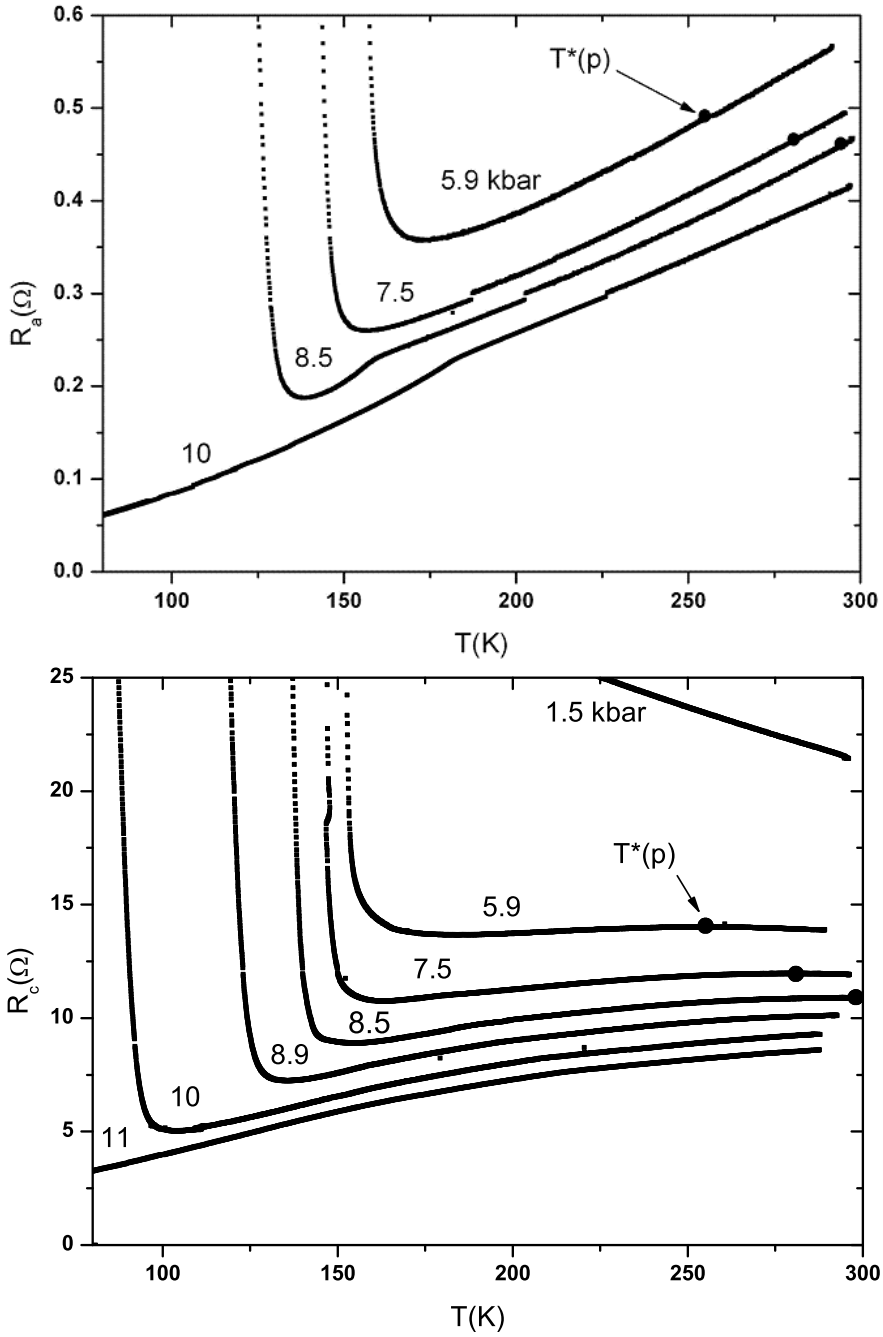

FIG. *4.2: Dépendance des résistances longitudinales (haut) et transverses (bas) en fonction de la température pour différentes pressions.*

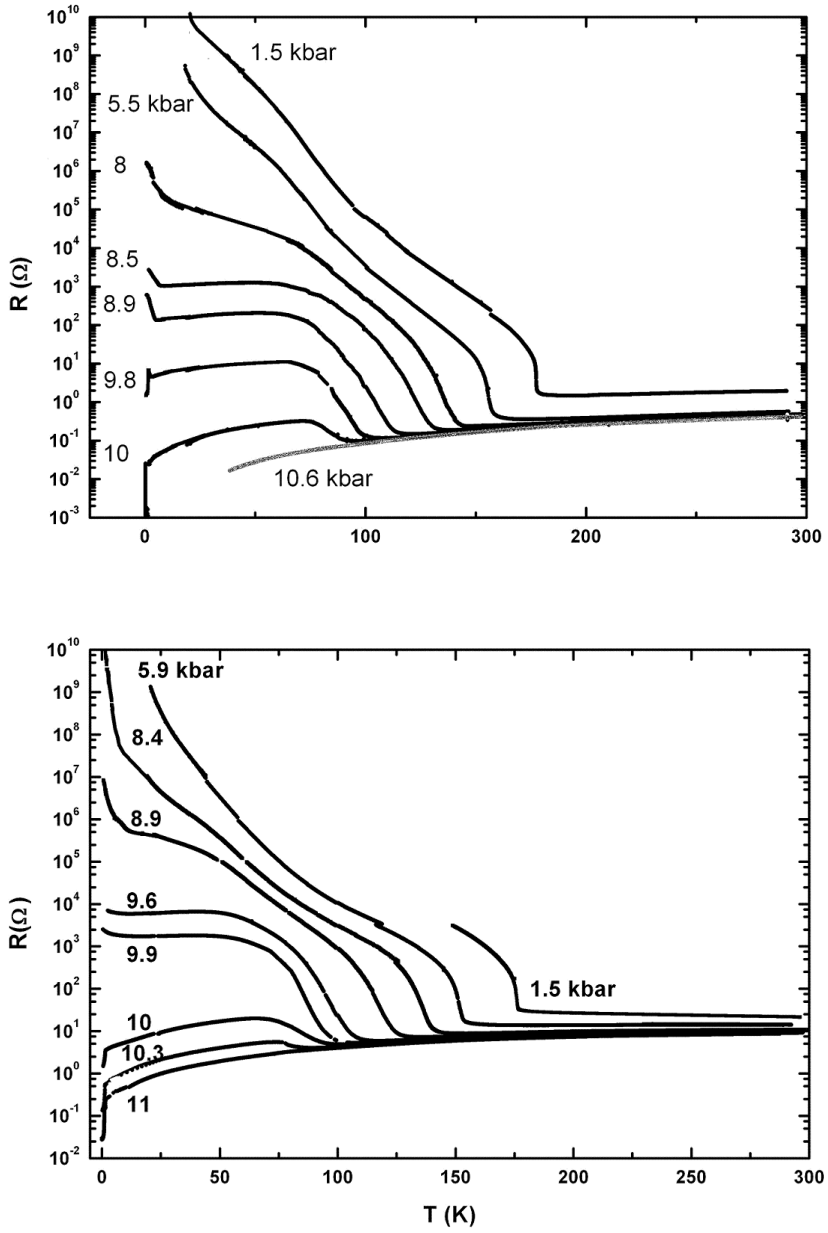

FIG. *4.3: Dépendance en température de la résistance longitudinale (R_a) et transverse (R_c) pour différentes pressions enregistrées au refroidissement.*

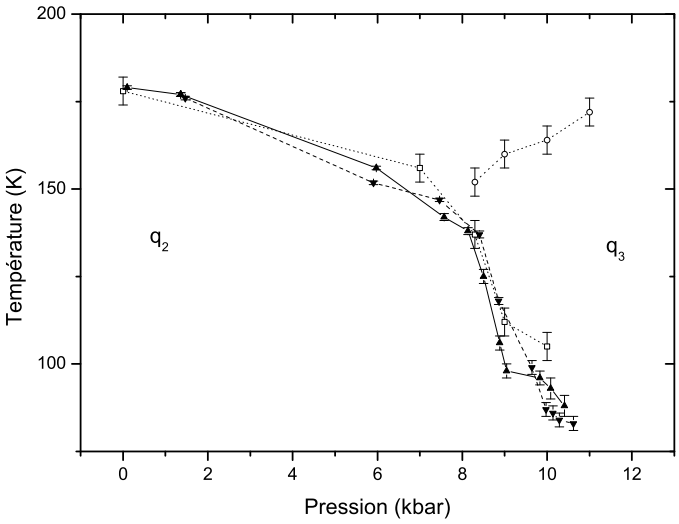

FIG. *4.4: Diagramme de phase (T,p). Les symboles pleins correspondent à la détermination de la ligne de transition q_2 par les mesures de transport (mesures suivant a (c), triangles vers le haut (bas) respectivement), les symboles creux à la détermination par RMN.*

4.2.2 La transition de mise en ordre d'anion selon q_3

Comme on peut le voir sur la figure 4.5, pour des pressions supérieures à 7.5 kbar, on observe des cassures dans la pente de la résistivité suivant a à haute température. Par comparaison avec les données rayons-X de Moret et al [27], on associe ce changement de pente à l'entrée dans la phase métallique de mise en ordre d'anion q_3. Cette ligne de transition est reportée sur le diagramme de phase en figure 4.6. Ici encore on observe un accord assez bon avec les mesures de RMN. Cette anomalie avait été détectée la première fois par Brossard et al [40]. On peut remarquer que la manifestation de cette transition est similaire à celle observée dans $(TMTSF)_2ClO_4$ à la mise en ordre d'anion (0,1/2,0) à 24K [26]. Cependant, contrairement à $(TMTSF)_2ClO_4$, on n'observe pas de cassure nette mais plutôt un changement de pente mou dans la résistivité le long de c aux alentours de ces températures et ce quelque soit la pression comme on peut le voir sur la figure 4.5. Cela semble indiquer que le transport le long de c est faiblement affecté par le transport le long des chaînes dans la gamme de température 150-200K. Ces résultats rejoignent ceux de Jo et al [51] bien qu'ils identifient la transition suivant c comme une augmentation de la résistance ce que nous n'observons pas.

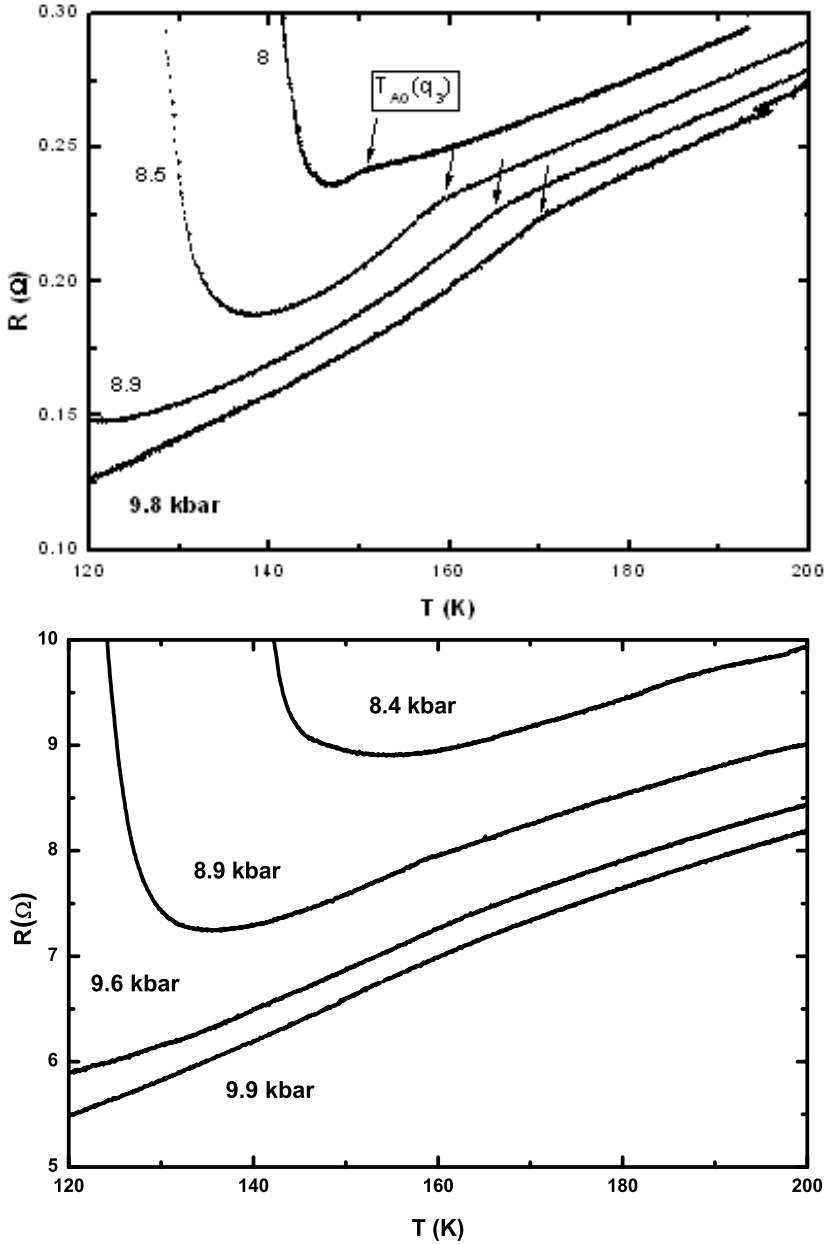

FIG. *4.5: Transport transverse (bas) et longitudinal (haut) de $(TMTSF)_2ReO_4$ pour différentes pressions. Les flèches indiquent les cassures de la résistivité liées aux transitions de mise en ordre d'anion selon q_3 (seulement visible en transport longitudinal).*

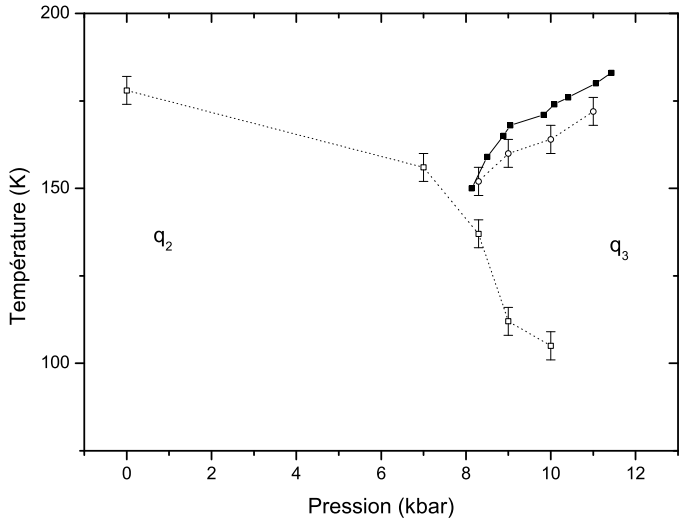

FIG. *4.6: Diagramme de phase (T,p). Les carrés pleins correspondent à la détermination de la ligne de transition q_3 par les mesures de transport suivant a, les symboles creux à la détermination par RMN.*

4.3 Sous les transitions de mise en ordre

4.3.1 Résultats expérimentaux

Regardons maintenant les caractéristiques des courbes de résistivités longitudinales pour des températures inférieures aux transitions de mises en ordre d'anion (figure 4.3). Pour les pressions les plus basses, nous sommes dans la phase semiconductrice liée à l'ordre q_2, les courbes de résistivité présentent un comportement en loi d'activation sous la transition. Aux alentours de 60K, on peut observer une anomalie avec une accélération de l'augmentation de la résistivité (dans une représentation linéaire), comme par exemple à 1.5 et 5.5 kbar. Vers 7.5 kbar, la pente à basse température diminue et on observe un comportement plus "métallique", inhabituel sous la transition métal-isolant. Cette tendance à un retour vers un comportement métallique aux alentours de 80K augmente lorsque la pression croit, ce qui est la signature d'une coexistence de phase entre les phases métalliques et isolantes[1]. A 8.5kbar, la pente change de signe et à très basse température, on observe une instabilité électronique liée à la phase métallique : la phase onde densité de spin (ODS). Cet état est caractérisé par l'augmentation de la résistivité en dessous de la transition (7K à 8.5 kbar).

[1]La transition q_2 est du premier ordre, il est donc logique d'avoir de la coexistence de phase (cf eau/glace).

Rappelons que cette augmentation de la résistivité a été observée par S. Tomiç *et al* [28] lors de mesures de transport qui suppriment la phase semiconductrice en contournant le point critique de la ligne de premier ordre (transition métal-isolant selon q_2). Ils proposent que cette phase isolante basse température est la phase onde densité de spin par analogie avec le composé(TMTSF)$_2$PF$_6$. Nos mesures de transport à pression constante ne permettent pas d'affirmer que cette phase est effectivement une phase onde de densité de spin mais par comparaison avec les résultats de Tomiç *et al* et avec le diagramme de phase générique, cette hypothèse est fortement probable. Il faut noter que nous n'avons pas réussi à la mettre en évidence par des mesures de RMN à 8.5kbar, ce résultat est discuté dans la section 4.3.4. La température de la transition des parties métalliques vers l'état onde de densité de spin baisse lorsque le pression augmente. A 9.8 kbar, la température de transition ODS est de 3K et juste en dessous, à 1.3K, la supraconductivité apparaît. Ces deux instabilités des parties métalliques coexistent avec la phase isolante. Cette juxtaposition ODS et SC est similaire à celle observée dans (TMTSF)$_2$PF$_6$ sous pression [8]. A 10 kbar, seule reste la transition supraconductrice et cette transition perdure jusqu'à la plus haute pression mesurée (12 kbar). La température de la transition supraconductrice ne change quasiment pas dans cette gamme de pression.

Les caractéristiques des courbes de résistivité transverse suivent grossièrement le comportement des résistivités longitudinales. Cependant, quelques différences sont à souligner. D'une part, on remarque un décalage en pression dans l'apparition des phénomènes observés suivant a. Notamment, la pression à laquelle le changement de pente de la résistivité (vers un comportement "métallique") apparaît est plus grande suivant c que suivant a ($\approx 9.5kbar$ suivant c et $\approx 8.5kbar$ suivant a). Ces phénomènes disparaissent à la même pression ($\approx 10.7kbar$) quelque soit la direction sondée. D'autre part, l'augmentation de la résistivité en dessous de 10K, associée à une transition onde de densité de spin des parties métalliques, est plus "molle" suivant c. Nous verrons l'importance de ces différences dans l'interprétation de la coexistence de phases.

4.3.2 Régime isolant

La transition de mise en ordre d'anions selon q_2 aboutit à un état isolant de bande à basse température. Ce régime peut être ajusté comme pour un semi-conducteur classique par une loi d'activation :

$$\rho(T) = cste \times exp\left(\left(\frac{\Delta}{2k_B}\right)\frac{1}{T}\right)$$

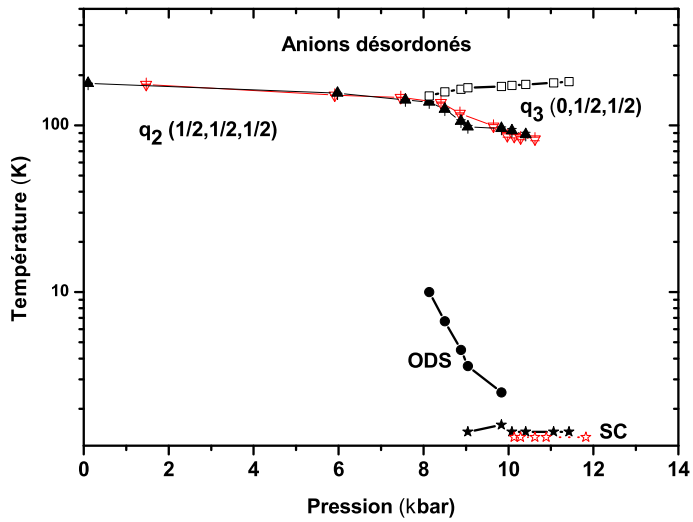

FIG. *4.7: Diagramme de phase température pression de $(TMTSF)_2ReO_4$. Les symboles pleins (vides) correspondent aux transitions vues suivant a (c).*

Les tables 4.1 et 4.2 rapportent les valeurs de l'énergie d'activation ($E_a = \Delta/2$) pour la résistivité suivant a et c (Figure 4.8 et 4.9). Comme on s'y attend, la valeur de l'énergie d'activation diminue quand la pression augmente. Pour des pressions supérieures à environ 9 kbar, il devient impossible d'ajuster les courbes par cette loi, la transition devient très large et le comportement métallique se développe consécutivement. Nous trouvons un gap différent selon la direction a et la direction c et ce quelque soit la pression. Ce n'est pas surprenant en première approche pour un matériau intrinsèquement anisotrope mais, contrairement à l'intuition, la gap est plus petit selon c que selon a. Ceci indique que le gap d'anion est anisotrope. Il n'y a pas de raison fondamentale que le potentiel d'anion soit le même dans toutes les directions. Le tableau 4.2 indique d'ailleurs que cette anisotropie diminue avec la pression. On peut remarquer que le rapport $2\Delta_a/k_BT_{AO}$ et $2\Delta_c/k_BT_{AO}$ est inférieur à 20 dans toute la gamme de pression et est loin du rapport BCS 3.52, ce qui est attendu dans un système unidimensionnel. Quand la pression augmente, le rapport $2\Delta/k_BT_{AO}$ diminue car la dimensionnalité du système augmente.

Pour des pressions faibles ($P < 6kbar$), les résistivités basse température ne sont plus ajustables par la simple loi d'activation, nous observons une augmentation de la résistivité plus petite que la dépendance exponentielle en T en-dessous de environ 70K. Nous allons développer successivement deux approches. La première consiste à dire que l'ordre (1/2,1/2,1/2) correspond à un état semiconducteur : nous allons donc appliquer une vision de semiconducteur "classique" type Silicium. La deuxième approche repose sur le transport

P(kbar)	T_{AO}	$\Delta_a/2k_B$ (K)	Température(K)	$\Delta_a/2k_BT_{AO}$
10^{-3}	179	920	80 -150	5.1
1.5	177	750	100 -150	4.2
5.9	156	500	90 -140	3.2
7.5	142	440	80 - 120	3.1
8	138	400	70 -110	2.9
8.5	125	320	80 -100	2.6

TAB. *4.1: Énergies d'activation mesurées sur la résistivité suivant a pour différentes pressions, la colonne Température indique la plage de température sur laquelle a été pratiqué l'ajustement.*

P(kbar)	T_{AO}	$\Delta_c/2k_B$ (K)	Température(K)	$\Delta_c/2k_BT_{AO}$	Δ_c/Δ_a
1.5	176	417	120 -150	2.4	1.8
5.9	152	295	60 -120	1.9	1.7
7.5	147	264	60 -110	1.8	1.67
8.4	136	238	60 -100	1.8	1.35
8.9	120	227	60 -90	1.9	

TAB. *4.2: Énergies d'activation mesurées sur la résistivité suivant c pour différentes pression, la colonne Température indique la plage de température sur laquelle a été pratiqué l'ajustement. L'anisotropie du gap semiconducteur est indiquée dans la colonne Δ_c/Δ_a*

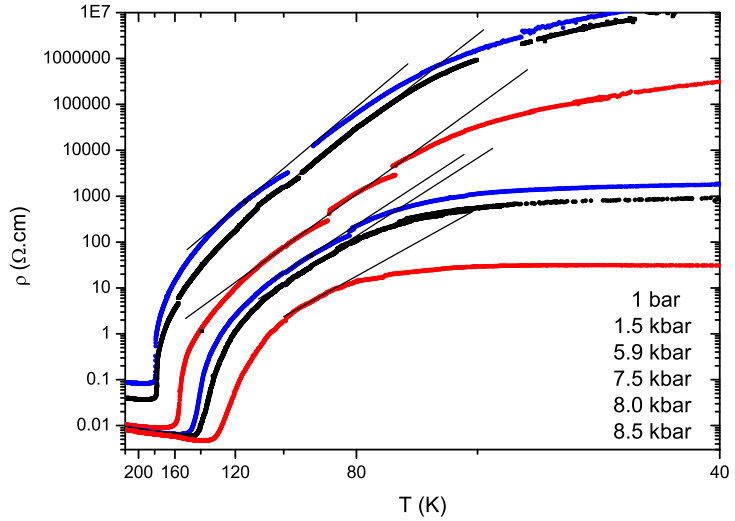

FIG. *4.8: Dépendance en température des résistivités longitudinales pour différentes pressions représentées en échelle log-réciproque.*

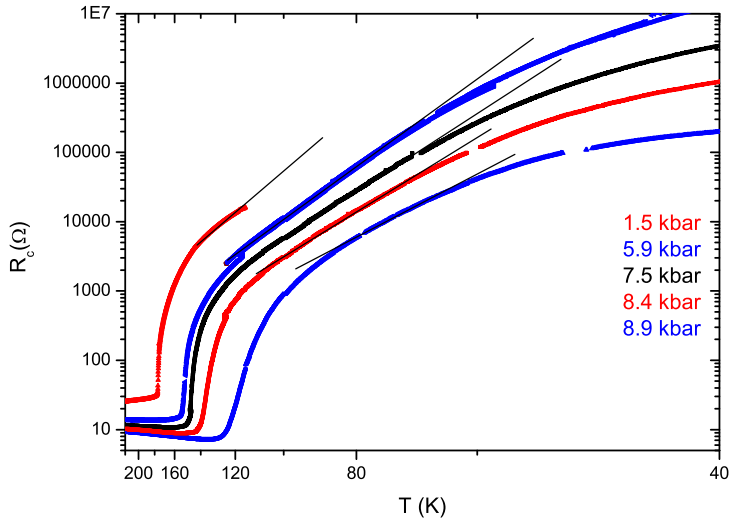

FIG. *4.9: Dépendance en température des résistances transverses pour différentes pressions représentées en échelle log-réciproque.*

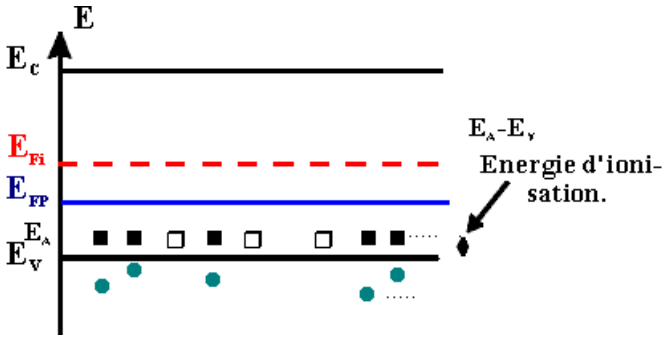

FIG. *4.10: Représentation schématique des niveaux d'énergie dans un semiconducteur dopé p.* E_{FI} *(*E_{FP}*) est le niveau de Fermi intrinsèque (dans le cas dopé).*

dans les isolants en utilisant une vision de sauts entre "impuretés" métalliques. Ces deux approches ne sont d'ailleurs pas incompatibles.

Approche semiconducteur "classique"

Pour un semiconducteur classique dopé p par exemple [52], la densité d'accepteurs (N_a) est très supérieure à celle des donneurs (N_d). Pour une densité d'accepteurs N_a tous à un niveau E_a, la densité d'accepteurs ionisés est donnée par la relation :

$$N_a^+ = \frac{N_a}{1 + 2exp\left(\frac{E_a - E_F}{kT}\right)}$$

Les états électroniques correspondants à ces impuretés sont répartis de façon discrète dans la bande interdite. Pour une densité de N_a atomes accepteurs, il existe N_a états dans la bande interdite situés à une énergie voisine de E_a (figure 4.10). A l'équilibre thermodynamique, la densité des porteurs libres d'un semiconducteur dopé par N_a atomes accepteurs (supposés tous ionisés) est $n \approx N_a^+$.

La densité intrinsèque de porteurs du semiconducteur est donnée par :

$$n_i^2 = N_C N_V \, e^{-E_g/k_B T}$$

où N_C et N_V (densité de porteurs dans les bandes de conduction et de valence) dépendent de $T^{3/2}$ et de la masse effective des porteurs et E_g est le gap semiconducteur. L'évolution de la densité des porteurs positifs (p) représentée sur la figure 4.11 en fonction de la température montre les caractéristiques suivantes :

1. Pour les très basses températures, $k_BT << E_a - E_V$ (régime de gel), les impuretés ne sont pas toutes ionisées et la densité des porteurs positifs augmente très rapidement.
2. Dans une large gamme de températures, $E_a - E_V < k_BT < E_g/10$ (régime d'épuisement des donneurs), la densité des porteurs positifs est égale à la densité des impuretés : $p = N_a \approx cst$.
3. Pour les températures supérieures, $k_BT > E_g/10$, l'agitation thermique engendre plus de paires électron-trou qu'il y a d'impuretés accepteuses, c'est le régime intrinsèque : $n = p = n_i$.

.

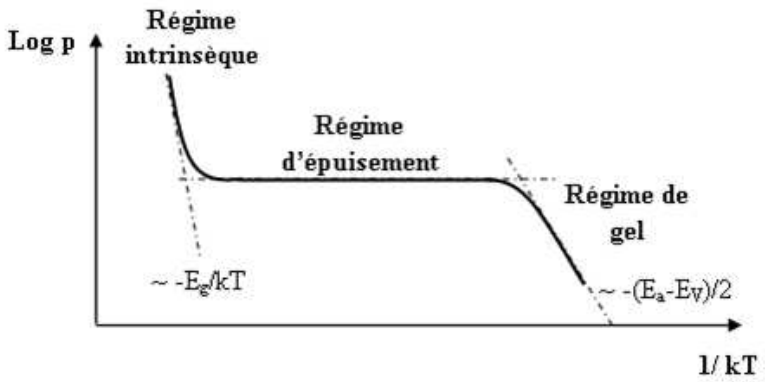

FIG. *4.11: Densité de porteurs pour un semiconducteur classique dopé p en fonction de la température.*

L'expression de la conductivité devient :

$$\sigma(T) = qp(T)\ \mu_p(T)$$

Quelle que soit la variation de $\mu_p(T)$ (polynomiale en général), la courbe de la conductivité sera dominée par les exponentielles dans la courbe $p(T)$.

Nous pouvons essayer maintenant d'appliquer cela à notre composé. (TMTSF)$_2$ReO$_4$ est un semiconducteur non dopé à priori hormis par quelques impuretés, donc N_a est inconnu et nous devons le déterminer. Le fait que le pouvoir thermoélectrique soit positif [32] indique des charges positives. Nous sommes donc vraisemblablement en présence d'un semiconducteur dopé p naturellement, comme la plupart des semiconducteurs organiques (acènes ou thiophènes par exemple). À partir de la masse effective que l'on supposera indépendante de la pression, on peut calculer n_i. À pression ambiante, pour T=

60K, on a $n_i \approx 10^{14} cm^{-3}$ et pour T=30K, $n_i \approx 10^{11} cm^{-3}$. Nous avons déjà souligné que la courbe R(T) (en logR vs 1/T) présente un changement de pente vers 60K avec une dépendance moins forte en température. Ce comportement ressemble donc à celui de la figure 4.11 avec un régime d'épuisement pour T<60K. On peut alors assimiler la fin du régime activé haute température comme la transition entre le régime intrinsèque et le régime d'épuisement où $T \approx E_g/10 = \Delta_a/5$. On remarque que ceci n'est pas réalisé car $\Delta_a/5 \approx 200K$ à basse pression, ce qui est trois fois supérieur à la température attendue. Cependant, il est évident que nous ne sommes pas en présence d'un semiconducteur dopé et que N_a doit être très faible. En réalité, on s'attend donc pour un semiconducteur intrinsèque à passer assez rapidement du régime intrinsèque au régime de gel, la température de changement correspondant à $n_i \approx N_d$. Comme ce changement se produit vers 60K quelque soit la pression, à basse pression on en déduit $N_a \leq 10^{14} cm^{-3}$. La valeur obtenue est voisine du taux d'impureté du meilleur Silicium et correspond à une densité de défauts d'environ 10^{-10}, ce qui est exceptionnel pour un cristal naturel mais pas aberrant pour les composés organiques synthétisés par electrocristallisation.

Le régime le plus intéressant est le régime basse température qui correspond au moment où le niveau de Fermi passe du milieu de la bande interdite dans la bande d'impuretés. On s'attend d'après le modèle de nouveau à un comportement activé. Nous ne pouvons pas ajuster la résistivité sur cette gamme de température faute de mesures à très basse température à cause de la valeur de la résistivité trop élevée. Ce type d'études a été effectué dans le silicium dopé au Phosphore où on observe une transition vers un état isolant de Mott à cause de la répulsion Coulombienne aux basses densités d'impuretés [53, 54]. Dans notre cas, nous ne pouvons étudier la résistivité à très basse température que pour des pressions relativement élevées et il est vraisemblable que nous ayons franchi pour ces pressions la densité critique d'impuretés pour sortir d'un isolant de Mott. La figure 4.12 présente des mesures I(V) en deux points à pression ambiante dans $(TMTSF)_2ReO_4$. On remarque une anomalie dans les caractéristiques vers 35K avec un changement brutal de comportement attendu pour une transition du premier ordre du type métal-isolant de Mott. Comme ces mesures sont effectuées en deux points, on peut se demander si cette anomalie vient des contacts ou non. Dans une image de semiconducteur organique, le régime ohmique est suivi à plus forte tension d'un "claquage" [55] ce que l'on observe sur nos courbes. Le changement brutal à 35K peut correspondre à une transition de Mott dans la bande d'impuretés. Néanmoins, il est difficile de la prouver de manière certaine à cause des difficultés expérimentales.

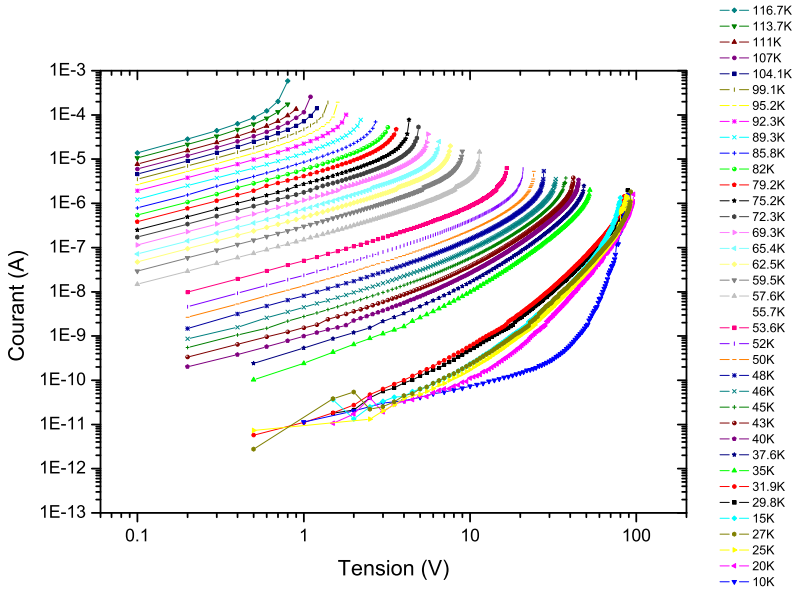

FIG. *4.12: Mesures I(V) dans (TMTSF)$_2$ReO$_4$ à pression ambiante pour différentes températures.*

Approche "Transport à portée variable"

Dans un semiconducteur dopé, à très basse température, la conductivité électrique dépend de la densité d'états proche de l'énergie de Fermi. Pour des concentrations d'impuretés en-dessous de la transition métal-isolant de Mott, les porteurs sont localisés sur les sites dopés et le transport de charge se fait par sauts. Les sauts sont définis comme le transfert inélastique par effet tunnel d'un électron entre deux états électroniques localisés en différents endroits. C'est un processus tunnel activé thermiquement, qui peut se produire sur un domaine de distances entre sites dopés : ce processus est connu sous le nom de "Variable Range Hopping" (VRH) et aboutit à une dépendance de la conductivité plus lente que la dépendance exponentielle en 1/T [56, 57]. C'est le cas notamment du Silicium dopé au Phosphore (Si :P) où l'atome de Phosphore a un électron de plus que le Silicium. La transition métal-isolant a été interprétée comme l'accroissement du recouvrement des fonctions d'onde des donneurs dérivés du Phosphore [58, 59, 60]. La dépendance de la conductivité observée suit une loi de VRH $\sigma(T) \approx \sigma_0 exp\left[-(T_0/T)^m\right]$ où la prédiction pour m est de $1/4$ selon Mott [61] et de $1/2$ selon Efros et Skhlovskii [62] si on inclut les interactions électron-électron. $m = 1/4$ a été mesuré dans le semiconducteur de type-n Si :P [53, 54] tandis que $m = 1/2$ a été mesuré dans Ge :As [63].

Fogler *et al* [64] ont discuté récemment du processus de conduction VRH dans les cristaux électroniques quasi-unidimensionnels. En particulier pour un réseau 3D de chaînes avec une petite concentration d'impuretés, ils aboutissent à un exposant 2/5 pour la conductivité VRH :

$$\sigma = \sigma_0 exp\left[-\left(\frac{T_1}{T}\right)^{\frac{2}{5}}\right] \tag{4.1}$$

où le paramètre T_1 est donné par

$$T_1 = C_3 \frac{e^2 r_s^{1/4}}{\kappa l_s} \frac{a_\perp}{\xi_\perp} \tag{4.2}$$

où C_3 est une constante numérique de l'ordre de l'unité, $r_s \equiv a/2a_B$ est un paramètre sans dimension avec a la distance moyenne entre électrons le long de la chaîne et a_B le rayon de Bohr effectif, κ est la constante diélectrique du milieu, $l_s = a_\perp/\sqrt{\alpha}$ où α est l'anisotropie, $a_\perp$ la distance entre chaînes et $\xi_\perp$ la longueur de localisation transverse. Ceci est obtenu dans l'hypothèse où le tunneling dans la direction transverse n'est pas négligeable ($\xi_\perp$ n'est pas trop petit) et que le VRH a un caractère 3D. Cependant, si les chaînes conductrices sont relativement distantes les unes des autres dans les directions y ou z, cette hypothèse est caduque. Le régime des sauts 3D est alors repoussé à très basse température, tandis que le transport à température intermédiaire peut être soit 2D soit 1D. En généralisant la formule standard pour des sauts dans un système de dimension d et une densité d'états en loi de puissance $g(\epsilon) \propto \epsilon^\mu$, Fogler *et al* obtiennent une conductivité de la forme :

$$\sigma = \sigma_0 exp\left[-\left(\frac{T_1}{T}\right)^{\lambda}\right], \quad \lambda = \frac{\mu+1}{\mu+d+1} \tag{4.3}$$

Estimons T_1 dans notre composé : $a_\perp = \sqrt{bc} \approx 10$ *Å*, $\sqrt{\alpha} \approx 1/100$ (racine carrée du rapport des résistivités) soit $l_s \approx 50$ *Å*, $r_s = 10$, $\xi_\perp = a_\perp/ln(e^2/4\pi\epsilon_0\epsilon a t_\perp) \approx 3$ *Å* avec $t_\perp \approx 150K$ et $\kappa = 4\pi\epsilon_0\epsilon$ avec $\epsilon \approx 4$. Nous obtenons une valeur de T_1 approximativement égale à 2500 K. Nous avons ajusté la résistivité suivant a aux pressions de 5.9 kbar et 7.5 kbar dans la gamme de température 20 -40K. La figure 4.13 montre le meilleur ajustement que nous avons obtenu. Pour 5.9 kbar, λ prend la valeur 1/2, ce qui serait en faveur d'un régime

Mott 1D et la valeur de T_1 obtenue est de 2116K. Pour 7.5 kbar, λ prend la valeur 1/3, ce qui correspond à un régime Mott 2D, la valeur de T_1 obtenue est de 1918K. Ces résultats sont en accord avec la valeur de T_1 attendue, d'autre part le fait de passer d'un régime 1D à 2D en augmentant la pression ne semble pas illogique puisque la pression augmente le couplage entre les chaînes. T_1 baisse avec la pression puisque l_s augment car l'anisotropie diminue en principe avec la pression.

Nous venons de proposer un modèle de transition métal-isolant de Mott dans la bande d'impuretés du semiconducteur (TMTSF)$_2$ReO$_4$ pour expliquer l'origine du régime de conductivité basse température. Cette question reste ouverte puisqu'il faudrait des expériences supplémentaires pour mesurer la densité de porteurs pour conclure.

4.3.3 Métastabilités

Dans la zone où les deux transitions de mise en ordre d'anions se superposent (entre environ 8kbar et 11 kbar) et pour des températures inférieures à 80K, la valeur de la résistance stabilisée dépend énormément de la vitesse de refroidissement. Ces métastabilités peuvent atteindre plusieurs ordres de grandeurs comme on le voit sur la figure 4.14 où plusieurs trempes ont été effectuées à 10kbar pour des vitesses comprises entre $-0.1K/mn$ et $-1.7K/mn$ à la transition. De manière générale, c'est la vitesse de refroidissement à la transition métal-isolant qui contrôle la valeur de la résistivité stabilisée à basse température. La dynamique de cet état métastable dépend de la pression. Ainsi, pour les pressions basses (8 kbar) de cette zone de coexistence, on assiste à des sauts brusques de la résistivité tandis que pour de plus fortes pressions (P>9 kbar), il n'y a pas de relaxation du système pendant le temps de la mesure.

Tomić [65] a analysé longuement l'influence de la vitesse de refroidissement sur l'état fondamental. Elle associe un refroidissement rapide à la limitation du développement de l'ordre q_2 à $2k_F$ au profit d'un ordre uniforme compatible avec la supraconductivité (elle n'avait pas encore connaissance de l'existence de la transition de mise en ordre des anions (0,1/2,1/2)) et non pas vers un état d'anions désordonnés comme dans (TMTSF)$_2$ClO$_4$[26]. L'hypothèse du désordre est exclue puisqu'il n'y a pas de dépendance de la largeur de la transition supraconductrice avec la vitesse de refroidissement. Aujourd'hui, nous pouvons interpréter ces métastabilités comme la transformation partielle de l'ordre (0,1/2,1/2) métallique en ordre (1/2,1/2,1/2) isolant (ce qui est corroboré par les mesures de rayons

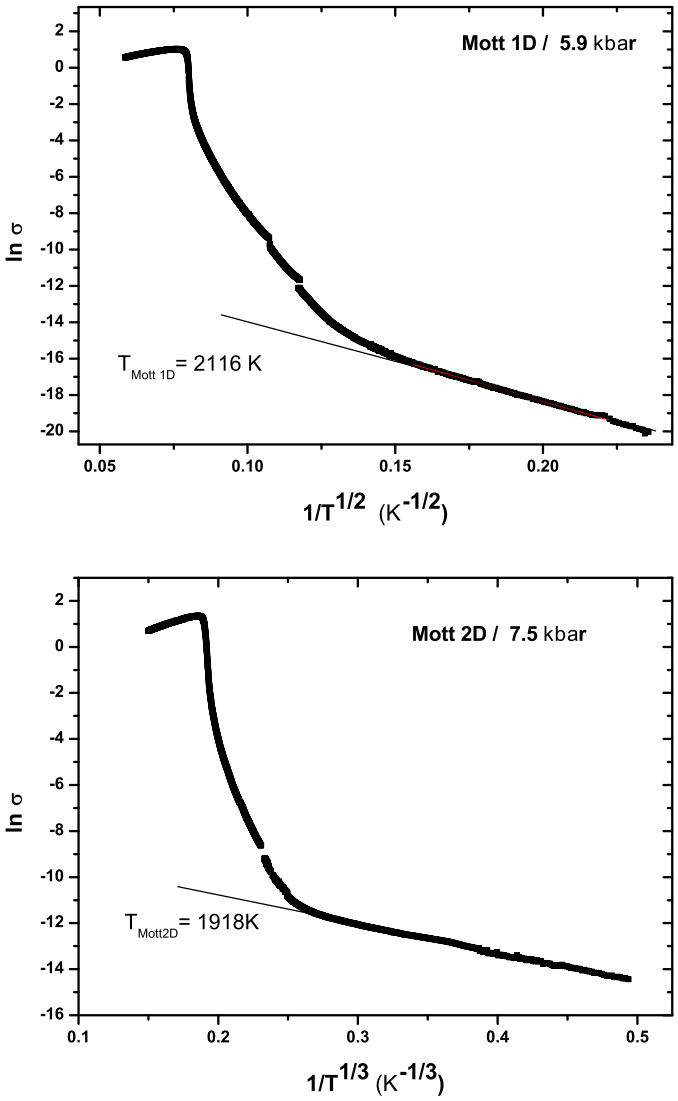

FIG. *4.13: Logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température à la puissance 1/2 et 1/3 pour les pressions 5.9 et 7.5 kbar*

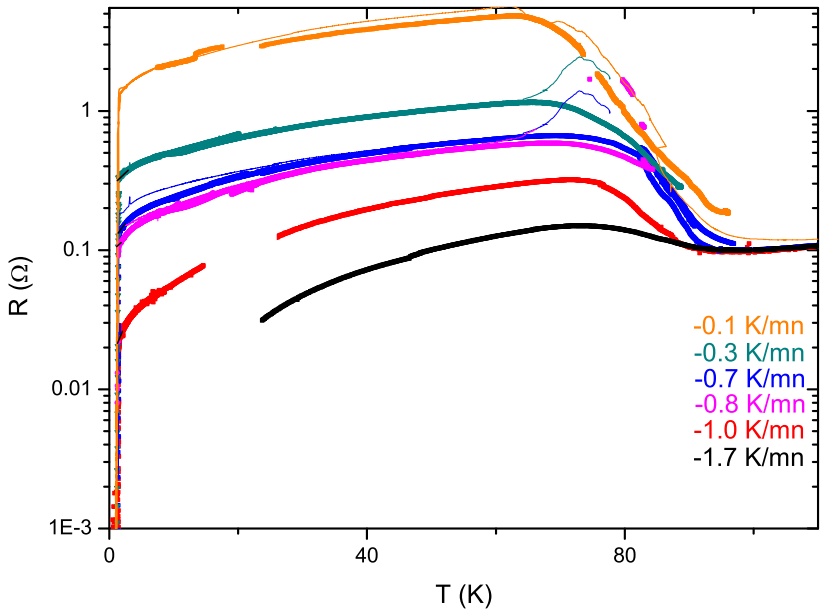

FIG. *4.14: Dépendance en température de la résistance longitudinale de $(TMTSF)_2ReO_4$ à 10kbar. Les différentes courbes correspondent à différentes vitesses de refroidissement comprises entre 0.1 K/mn à 1.7 K/mn. En trait gras, la descente en température, en trait fin la remontée (toujours lente <0.5 K /min).*

X [27]). On peut donc contrôler la proportion de phase métallique qui est stabilisée à basse température par la vitesse de refroidissement.

Il est important de noter que l'apparition des métastabilités de la résistivité mesurées suivant c présente le même décalage en pression que celui souligné précédemment. Elles se développent suivant a pour des pressions comprises entre $\approx 8kbar$ et $\approx 10.3kbar$ tandis que suivant c elles se développent entre $\approx 9kbar$ et $\approx 10.3kbar$. Cela indique que même à basse température, ρ_c peut rester très indépendant des modifications de transport suivant a.

4.3.4 Phases onde de densité de spin et supraconductivité

Les instabilités basse température de la phase métallique (onde de densité de spin et supraconductivité) ont été étudiées plus en détail. Nous avons fait des mesures de transport linéaire et non linéaires sous champ magnétique dans le régime supraconducteur qui seront exposées dans le chapitre 5. En ce qui concerne la phase ODS, rappelons qu'elle n'a jamais

été mise en évidence directe par des mesures magnétiques. Ce sont Tomić et al [41] qui les premiers associent l'accroissement de la résistivité à basse température avec une onde de densité de spin par analogie aux composés de la famille $(TM)_2X$. Nous avons essayé de le vérifier par RMN. Cependant, cette phase ODS apparaît pour P>10kbar à très basse température en dessous de nos possibilités de mesures. Pour P<10kbar, les températures de transition de la phase ODS sont accessibles mais dans ce domaine de pression, la proportion de phase métallique est très faible et, comme nous l'avons vu au chapitre précédent, le signal "métallique" n'est plus détecté en dessous d'une dizaine de Kelvins sous la transition q_2.

Depuis la première mesure de transport non-linéaire dans la phase onde de densité de spin des $(TMTSF)_2X$[28], beaucoup des propriétés générales du transport collectif des ODS ont été établies. Dans la plupart des cas, elles suivent de près celles du transport collectif des ondes de densité de charge (ODC) et peuvent être décrites dans la théorie du transport collectif des ondes de densité (OD). Les OD interagissent avec les défauts et les excitations du réseau sous-jacent. Ces interactions ont deux conséquences : l'onde de densité est accrochée au réseau par les défauts cristallins ; quand elle est décrochée par un champ électrique, le courant dû au mode collectif est fortement amorti[66]. Le décrochage et l'amortissement peuvent être étudiés par transport électrique. Les caractéristiques non-linéaires du transport de l'ODS ont été largement étudiées [28, 67, 68, 69, 70, 71]. A très bas champ ($E << E_T$), comme on l'attend pour un semiconducteur usuel, on observe un comportement ohmique le long des chaînes. Pour des champs supérieurs à un champ caractéristique, dit champ seuil (E_T), on attend une contribution supplémentaire due au glissement des ondes de densité de spin, ce qui est observé expérimentalement. E_T est typiquement dans la gamme 3-8 mV / cm dans les échantillons très purs [66] et de l'ordre de 50 mV/cm dans la plupart des échantillons organiques, avec un facteur d'augmentation de la conductivité de l'ordre de deux sous champ plusieurs fois supérieurs à E_T.

La figure 4.15 montre les caractéristiques V(I) que nous avons obtenues pour différentes températures à 8 kbar, la transition ODS est assez large avec une $T_{ODS} \approx 12K$. À haute température, les caractéristiques sont ohmiques. En dessous de 17K, les V(I) présentent des non-linéarités. Pour des courants forts, les V(I) redeviennent linéaires. La figure 4.16 représente la dépendance en champ de la conductivité normalisée à la conductivité ohmique bas-champ ($\sigma(E \rightarrow 0)$) en fonction du champ électrique pour 51 et 1.7K. À 51K, la conductivité reste constante ($\sigma = \sigma_0$), alors qu'à 1.7K, σ reste constante jusqu'à l'atteinte d'un champ seuil, au-dessus duquel elle augmente. Ces observations qualitatives tendent à prouver qu'on a bien une phase ODS. Cependant l'augmentation de la conductivité normalisée est assez molle et la valeur du champ seuil est de $\approx 10000mV/cm$ au moins 1000 fois supérieur aux valeurs attendues de quelques dizaines de mV/cm. Ce désaccord provient

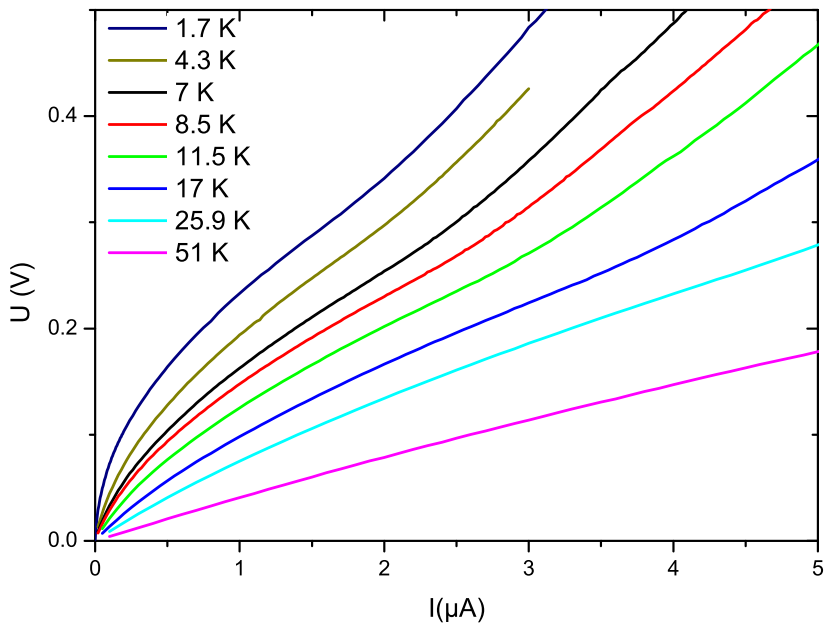

FIG. *4.15: Caractéristiques V(I) de $(TMTSF)_2ReO_4$ sous une pression de 8 kbar pour différentes températures.*

très vraisemblablement du fait qu'à 8kbar l'échantillon est en régime de coexistence et que la phase ODS n'est présente que sur une tout petite partie de l'échantillon.

Un champ seuil de quelques V/cm a déjà été observé dans les composés inorganiques à ondes de densité de charge ($NbSe_4$ I [72], $NbSe_3$ [73], $KMoO_3$ [74]) mais jamais dans les organiques. Ceci n'est donc pas habituel dans nos composés et est vraisemblablement à exclure. Néanmoins, comme nous sommes à 8 kbar dans le régime de coexistence où la densité de parties métalliques est faible et où même ρ_c n'a toujours pas "vu" la coexistence, il est très vraisemblable que les parties ODS sont très peu nombreuses et/ou de petites tailles. L'onde de densité de spin habituellement piégée par des impuretés l'est très certainement bien plus par les "bords" des grains métalliques et il est vraisemblable que ce phénomène augmente fortement le champ seuil. Ceci relèverait plutôt de la physique des ondes de densité de spin mésoscopiques où il n'existe pas de résultats expérimentaux à notre connaissance.

Une explication plus plausible est que le champ seuil extrait de la figure 4.16 n'a rien à voir avec un champ seuil et sachant que les caractéristiques V(I) ressemblent plus à des caractéristiques d'effet tunnel, on est en présence d'effet tunnel d'un îlot métallique/ODS vers un autre. La figure 4.17 représente les courbes dI/dV=f(V) obtenues par dérivation des

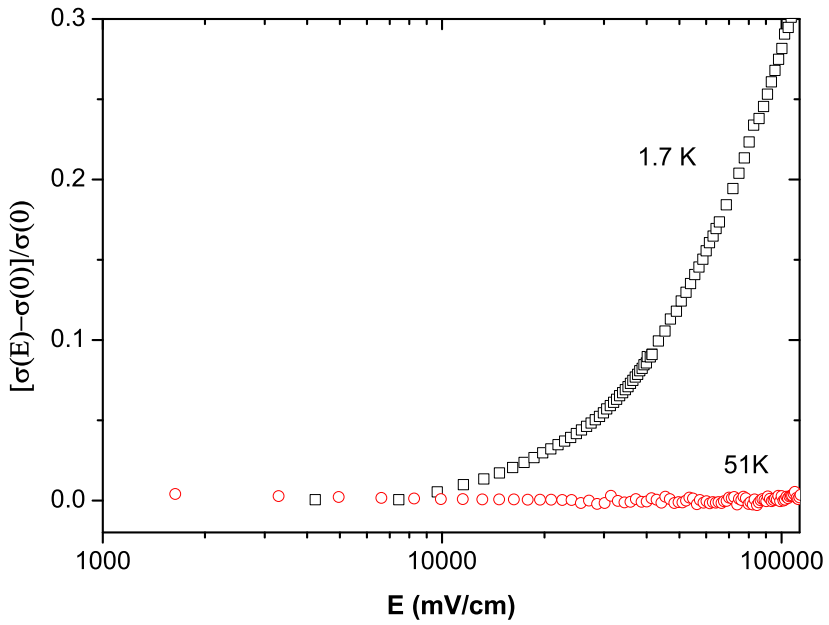

FIG. *4.16: Conductivité non-ohmique* $[\sigma(E) - \sigma(E \to 0)]/\sigma(E \to 0)$ *en fonction du champ électrique* (E) *dans (TMTSF)$_2$ReO$_4$ sous une pression de 8 kbar à 51K et 1.7 K.*

courbes de la figure 4.15. Cette courbe ressemble effectivement à une caractéristique d'effet tunnel, avec un pic pour une certaine énergie caractéristique qui est de l'ordre de 0.28eV soit 2800K à 1.7K. Cette tension caractéristique varie peu avec la température et à 26K, la V(I) n'est toujours pas linéaire. À 51K on n'observe plus de pic. Il est évident qu'il faut considérer non pas une seule jonction tunnel mais un ensemble de jonctions tunnel en série (quelques dizaines) pour réconcilier l'échelle de température et l'échelle d'énergie de la caractéristique V(I). On est en présence d'un effet tunnel non pas de type Métal-Isolant-Matériau à étudier mais dans une configuration Matériau à étudier-Isolant-Matériau à étudier. L'explication la plus probable est alors l'apparition de fluctuations ODS vers 30K prévues théoriquement pas Duprat et Bourbonnais [75] et mise en évidence dans (TMTTF)$_2$PF$_6$ sous très hautes pressions [76]. Ces fluctuations créent un léger creux dans la densité d'états qui s'amplifie à basse température. Si $T_{ODS} = 12K$, $2\Delta = 2.4k_BT_{ODS} = 29K$ en utilisant la déviation à la relation BCS mesurée dans (TMTSF)$_2$PF$_6$ [8], le nombre de jonctions en série serait alors de l'ordre de 100. Cette explication nous semble plus réaliste pour expliquer la non-linéarité de la V(I) qu'un piégeage très fort d'une ODS "mésoscopique" par les bords des grains.

À plus hautes pressions, ces non-linéarités restent observables mais ont tendance à disparaître car il faut mettre plus de courant induisant un effet de chauffage plus important. La figure 4.18 montre les caractéristiques V(I) à 9.2kbar, $T_{ODS} \approx 3.5K$, où la non linéarité

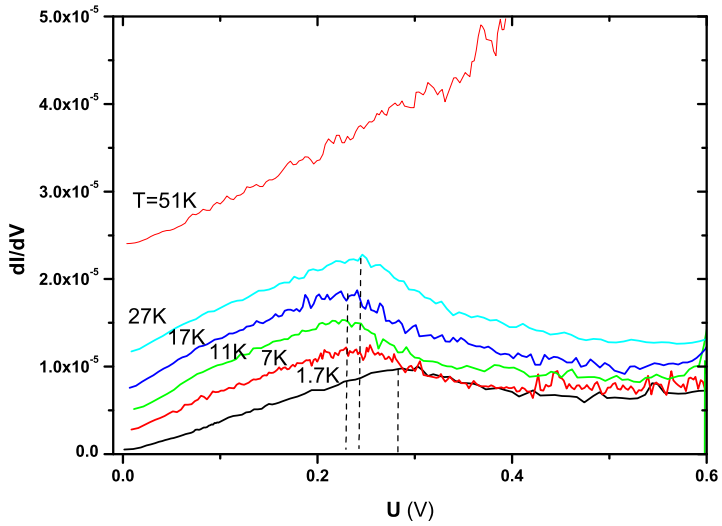

FIG. *4.17: Dérivées des caractéristiques courant-tension de la figure 4.15 en fonction de la tension.*

est faible.

4.4 Régime de coexistence

Les preuves de la coexistence sont établies : les résultats de rayons X [27] et de RMN (chapitre 3) ont montré que les deux ordres d'anions q_2 et q_3 coexistent en dessous de la transition métal-isolant pour des pressions comprises entre environ 8 kbar et 10.7 kbar. D'autre part, les résultats sur les résistivités transverse et longitudinale présentés en section 4.3 montrent que se développent sous la transition selon q_2 à la fois les états électroniques liés à l'ordre q_2 (état semiconducteur) et les instabilités électroniques liées à q_3 (onde de densité de spin et supraconductivité). Enfin, la forte dépendance de la valeur de la résistivité stabilisée à basse température à la vitesse de refroidissement montre que cette coexistence a un caractère métastable et que l'on peut contrôler la proportion des deux phases par la vitesse de trempe. Bien entendu la proportion relative des deux phases évolue également avec la pression : de P<8kbar - où on a affaire vraisemblablement à basse température à une phase homogène ordonnée suivant le vecteur d'onde d'anion isolant- à P>10.8 kbar, où les anions sont ordonnés de manière homogène selon q_3, on s'attend a une solution solide des deux ordres.

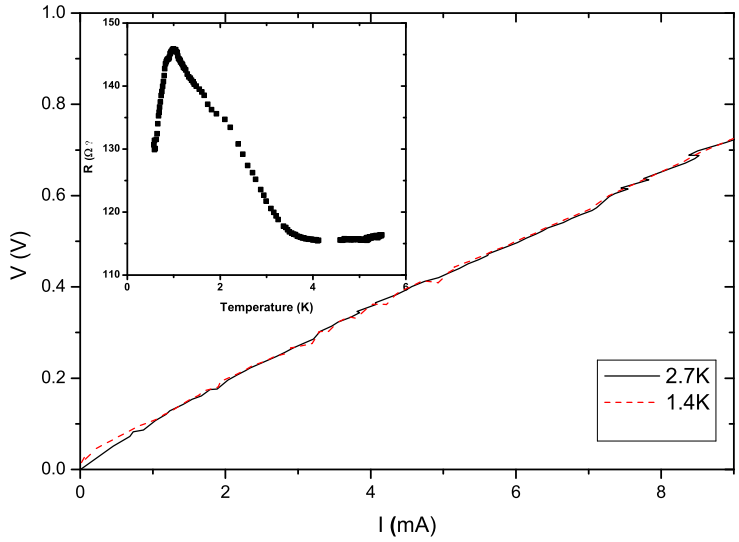

FIG. *4.18: Caractéristiques V(I) à 2.7 et 1.4K pour une pression de 9.2kbar. En encart la dépendance en température de la résistivité à cette même pression.*

La question est maintenant d'interpréter les résultats en essayant de proposer une texture pour cette coexistence de phase. C'est ce que nous proposons par la suite en développant un modèle d'auto-organisation des deux phases ce qui parait intuitivement logique vu le fort caractère unidimensionnel de $(TMTSF)_2ReO_4$.

4.4.1 Anisotropie

Nous avons souligné précédemment le retard en pression observé suivant c sur l'apparition des évènements observés suivant a. Ils sont particulièrement mis en évidence par une représentation du rapport ρ_c/ρ_a, c'est à dire de l'anisotropie. La figure 4.19 présente la dépendance en température de l'anisotropie pour différentes pressions en échelle logarithmique. On remarque tout d'abord que selon la pression et la température, l'anisotropie peut varier de plus de six décades. C'est exceptionnellement grand comparé par exemple à l'anisotropie mesurée dans les composés à haute T_C LaSrCuO et YBaCuO [77] qui présentent difficilement une variation d'un facteur 2,6. À haute température, au-dessus de la transition métal-isolant, l'anisotropie demeure quasiment constante quelle que soit la pression. Sa valeur diminue légèrement avec l'augmentation de pression. Pour les pressions 10.7 et 11 kbar, l'anisotropie évolue linéairement (en échelle log) jusqu'à basse température sans que l'on remarque d'accidents. Par contre, pour les pressions

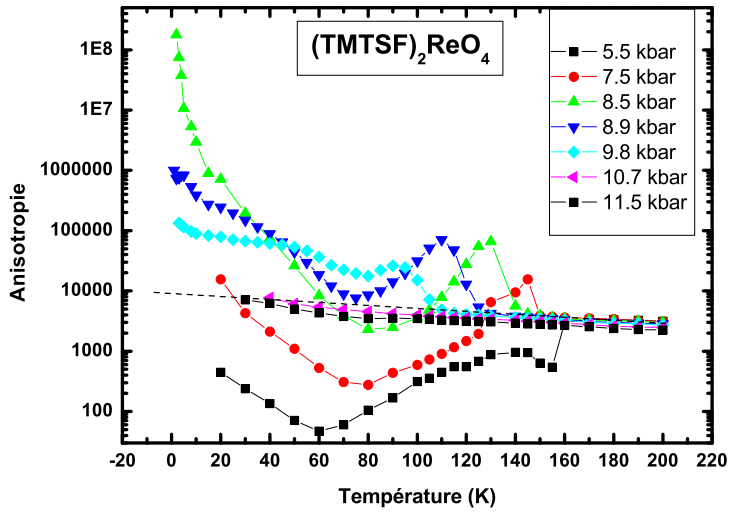

FIG. *4.19: Dépendance en température du rapport d'anisotropie (ρ_c/ρ_a) pour différentes pressions.*

inférieures à 10.6 kbar, on observe un saut au voisinage de la transition métal-isolant, vraisemblablement lié à la distortion du réseau cristallin. Quand la température baisse, l'anisotropie diminue. Ceci se comprend bien puisque la conduction est naturellement anisotrope dans ce composé (conduction principalement suivant a), or la transition métal-isolant va affecter essentiellement la densité d'états au niveau de Fermi et $\rho_a \propto N(E_F)^{-1}$, tandis que pour ρ_c l'effet est moins dramatique. De plus, nous avons remarqué que le gap d'anion suivant c était plus petit que suivant a, le comportement est donc logique. Enfin, en-dessous de 60-80K, la pente de l'anisotropie change et on assiste à une augmentation de plusieurs ordres de grandeur qui dépend fortement de la pression. On remarque que cette température caractéristique correspond à celle vue précédemment où la conduction change de régime. À basse pression, cette augmentation est relativement faible, par contre dans le régime de coexistence, elle est particulièrement forte (jusqu'à 4 ordres de grandeur pour 8.5 kbar). Cette conductivité beaucoup plus importante suivant a que suivant c laisse penser qu'il y a une organisation préférentielle des domaines métalliques dans la direction a.

4.4.2 Modèle d'auto-organisation

Considérons maintenant un modèle simple de texture dans la région de coexistence, on peut penser à une organisation par plans conducteurs ou bien en filaments conducteurs dans une matrice isolante. Les différents cas de figures sont :

- Plans perpendiculaires à c : cette configuration est possible car ρ_c est beaucoup plus grand que ρ_a.
- Plans perpendiculaires à b : cette configuration est impossible puisque ρ_a et ρ_c devraient avoir des comportements similaires ce que nous n'observons pas (décalage en pression à l'apparition des événements suivant a et c et anisotropie très grande).
- Plans perpendiculaires à a : cette configuration est bien entendu impossible puisque ρ_a est plus métallique que ρ_c.
- Filaments parallèles à c : impossible pour la même raison que précédemment.
- Filaments parallèles à b : cette configuration est possible.
- Filaments parallèles à a : c'est la configuration la plus logique, elle est compatible avec les résultats de transport.

Finalement, il reste trois cas de figures compatibles avec les résultats de transport exposés dans ce chapitre : plans conducteurs perpendiculaires à c, filaments conducteurs parallèles à b et à a. Les deux derniers cas sont en quelque sorte inclus dans le premier.

Si on considère le cas de plans conducteurs perpendiculaires à c, la résistance suivant c est alors la somme d'une résistivité "vierge" suivant c et d'une résistivité qui dépend de ρ_a dans les régions métalliques prises en sandwich. Cela veut dire que ρ_c suit essentiellement la résistivité "vierge" et qu'on ne voit pas vraiment la métallicité de ρ_a. Ce comportement permet d'expliquer le "retard" dans les observations de ρ_c par rapport à ρ_a. Cependant, on ne devrait jamais voir les parties métalliques sur ρ_c ce qui n'est pas le cas. Cette observation exclut donc l'image des plans conducteurs perpendiculaires à c ce que nous confirmerons au chapitre suivant. Une autre façon de voir les choses est de considérer que le transport s'effectue essentiellement suivant c mais que les électrons parcourent de longs chemins selon a lorsqu'ils sont dans les régions métalliques : cela revient à dire que la conduction suivant c contient la résistivité "vierge" suivant c et une certaine fraction de la résistivité dans les chaînes selon a (Figure 4.20)[78] :

$$\rho_c^0 \propto exp\left(\frac{\Delta}{k_B T}\right) \tag{4.4}$$

$$\rho_c = \left(\frac{1}{\rho_c^0} + \frac{\alpha}{\rho_a}\right)^{-1} \tag{4.5}$$

La figure 4.21 montre le meilleur ajustement trouvé pour la résistivité suivant c à 8.9 kbar, $\alpha = 10^{-4}$. Nous observons qu'à basse température, il y a un écart entre cette loi de modélisation équation 4.5 et la valeur de ρ_c réelle. Cette vision simple de plans conducteurs perpendiculaires à c n'est donc pas satisfaisante. Néanmoins cette image mixte permet de comprendre qualitativement ce qui se passe.

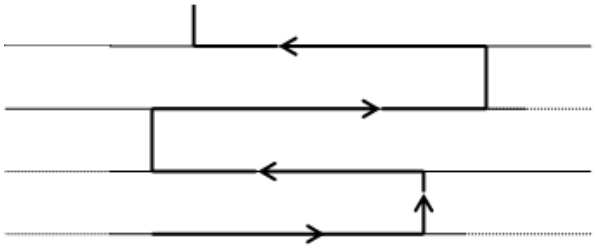

FIG. *4.20: Représentation schématique du transport perpendiculairement à des plans conducteurs. Les plans ne sont pas continus à travers l'échantillon, en trait fin les régions métalliques le long des chaînes, en pointillés les régions isolantes.*

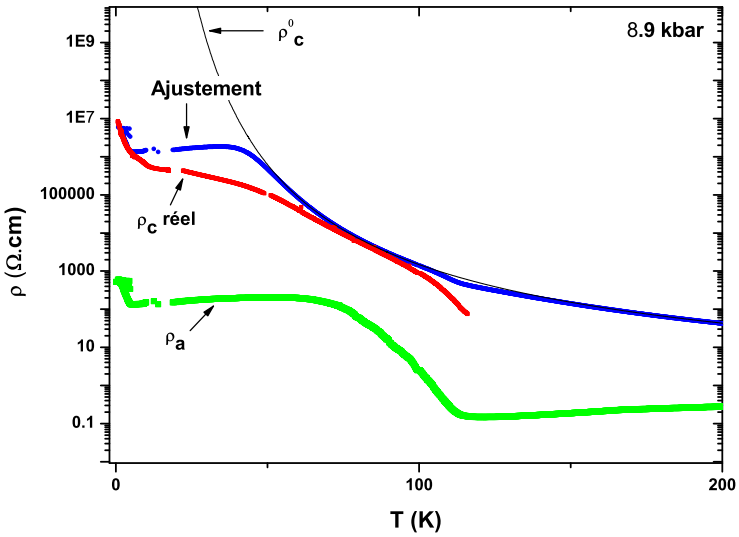

FIG. *4.21: Dépendance en température des résistivités de $(TMTSF)_2ReO_4$ suivant a et c à 8.9 kbar. La résistivité transverse "vierge" (équation 4.4) et l'ajustement par la loi 4.5 sont également représentées.*

Si l'on considère qu'on a des filaments suivant a ou b, on peut avoir accès à une estimation de la concentration en fonction de la pression en considérant que le transport suivant a correspond à deux chemins de conductivité en parallèle, l'un formé par des filaments métalliques en concentration c et l'autre par des régions isolantes en concentration (1-c) (modèle inspiré de Vuletiċ *et al* [8]). Ce modèle de chemins en parallèle est équivalent au précédent en supposant c«1. On a :

$$\rho_a = \left(\frac{1-c}{\rho_I} + \frac{c}{\rho_M} \right)^{-1} \tag{4.6}$$

où ρ_M correspond à la résistivité des régions métalliques et ρ_I à celle des régions isolantes. Pour T tendant vers 0, on a $\rho_a \approx \rho_M/c$ et donc c s'obtient comme le rapport entre la résistance à la pression donnée et la résistance à haute pression en l'absence de phase semiconductrice. La figure 4.22 présente c en fonction de la pression. On comprend alors mieux pourquoi en RMN il est difficile de mesurer la phase métallique à basse température pour P<10kbar car la proportion de phase y est très faible. À 10 kbar, nous avons indiqué les différentes valeurs de la proportion de phase c obtenues pour les différentes vitesses de trempe.

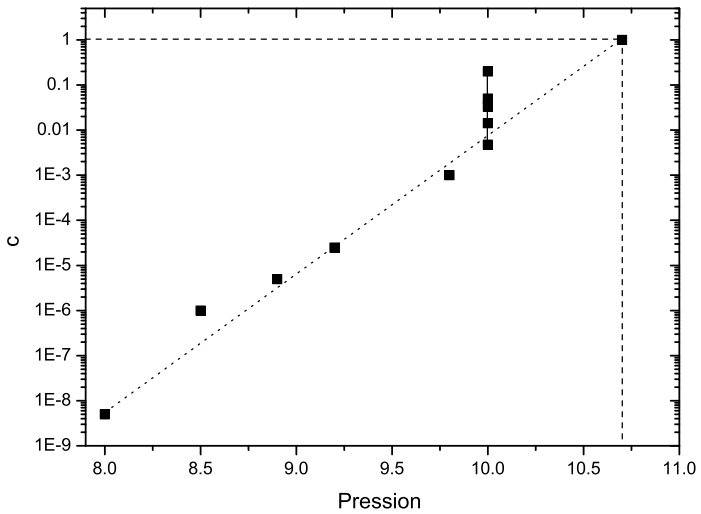

FIG. *4.22: Concentration des régions métalliques en fonction de la température et de la pression. Les lignes pointillées horizontale et verticale délimitent la région de coexistence. La ligne en biais est un guide pour les yeux indiquant l'évolution générale de c avec la pression. Les carrés pleins représentent les points expérimentaux. À 10kbar, la barre verticale indique l'amplitude accessible en jouant sur la vitesse de refroidissement.*

Ce modèle est faux à c élevé puisqu'il suppose deux chemins découplés en parallèles. Néanmoins, un modèle complet de type réseau comme celui utilisé dans les manganites [4] est difficile a développer.

4.5 Conclusions

4.5.1 $(TMTSF)_2ReO_4$: un conducteur 1D classique de la famille $(TMTSF)_2X$?

Le $(TMTSF)_2ReO_4$ a un diagramme de phase complexe du fait de ses deux mises en ordre d'anion, diagramme qui diffère fortement du diagramme généralisé de la famille $(TMTSF)_2X$. Cependant, on peut aussi considérer que ce composé est un conducteur classique de cette famille $(TMTSF)_2X$ qui est en quelque sorte masqué par la mise en ordre des anions. La transition selon q_3 (métal 1- métal 2) aux grandes pressions n'a que peu d'incidence sur les états fondamentaux stabilisés habituellement, en effet elle conserve la métallicité. En revanche, la transition selon q_2 (métal-isolant) a un fort impact du fait de l'ouverture du gap dans la surface de Fermi ce qui entraîne des bouleversements dans les états électroniques attendus à basse température. Les résultats de Tomić et al obtenus sur $(TMTSF)_2ReO_4$ lors des mesures selon la "procédure d'Orsay"[2] [28] suggéraient qu'on pouvait décrire les états fondamentaux obtenus (ODS, SC) dans le même cadre que les composés avec des anions centrosymétriques. Nous avons vu que même sans recourir à la "procédure d'Orsay", nous stabilisons les états fondamentaux liés au caractère conducteur 1D "classique" des composés $(TMTSF)_2X$ génériques. En particulier, si nous comparons le composé $(TMTSF)_2ReO_4$ à $(TMTSF)_2PF_6$, nous trouvons que le décalage des pressions pour lesquelles apparaît la supraconductivité (environ 9 kbar pour $(TMTSF)_2PF_6$ [11, 8] et environ 10 kbar pour $(TMTSF)_2ReO_4$) est cohérent avec le décalage trouvé pour les mesures haute température discutées dans la section 4.1. D'autre part, nous observons dans $(TMTSF)_2ReO_4$ l'apparition successive des transitions métal vers ODS et ODS vers SC au refroidissement de manière similaire au composé $(TMTSF)_2PF_6$ [79, 80].

Nos résultats sur la phase haute température confirment donc la vision de Tomić et al [28] et placent le composé $(TMTSF)_2ReO_4$ à environ 1kbar à "gauche" de $(TMTSF)_2PF_6$ dans le diagramme de phase générique.

[2] Cette procédure consiste en un cyclage température-pression qui permet de contourner le point critique de la transition de mise en ordre d'anion q_2 du premier ordre.

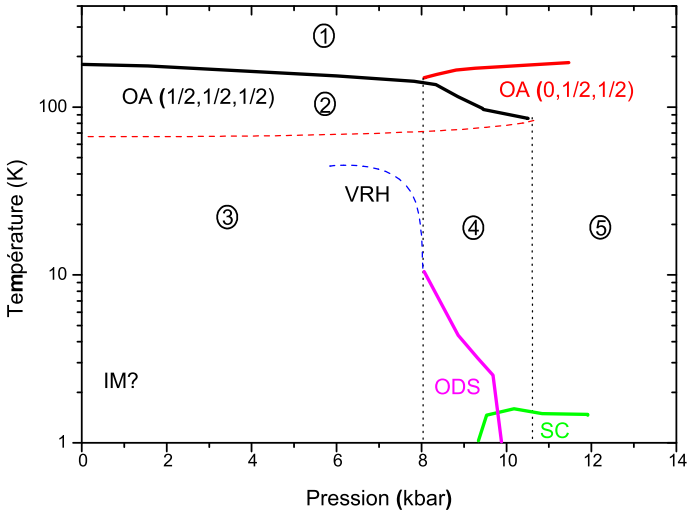

FIG. *4.23: Diagramme de phase schématique (T-p) de $(TMTSF)_2ReO_4$. OA signifie ordre d'anions, VRH "Variable Range Hopping", IM isolant de Mott, ODS onde de densité de spin et SC supraconductivité.*

4.5.2 Proposition d'un diagramme

Pour résumer, nous proposons un nouveau diagramme de phase pour $(TMTSF)_2ReO_4$. La figure 4.23 présente la vision en température et pression des caractéristiques électroniques du composé. Les transitions en traits gras sont celles déterminées précédemment : les deux transitions de mise en ordre des anions, les transitions ODS et SC. Les lignes pointillées délimitent les zones de variations de comportement.

La zone haute température (zone 1) correspond à un régime où $(TMTSF)_2ReO_4$ peut être considéré comme un conducteur quasi-unidimensionnel classique de la famille $(TMTSF)_2X$.

La zone 2 correspond au régime activé, elle est délimitée par la transition métal-isolant et par la ligne pointillée qui indique la température où l'on a décelé une anomalie (tendance à un retour avec un comportement plus métallique). Dans ce régime la résistivité suit une loi en exponentielle de Δ sur k_BT.

La zone 3 correspond à l'augmentation inhabituelle de la résistivité à basse température pour des pressions allant de l'ambiante à environ 8 kbar. Dans cette zone la température n'est plus suffisante pour permettre un saut par dessus les barrières et on a une

localisation : nous sommes dans le régime de Variable Range Hopping. La détermination de la température à laquelle ce comportement apparaît n'est pas aisée quand on se déplace vers les hautes pressions, en particulier on ne sait pas si ce régime disparaît complètement avant l'apparition de l'ODS où si ces deux lignes se rejoignent vers 8 kbar et si les deux phénomènes coexistent sur une petite gamme de pression. Cette zone semble cacher dans sa partie basse température, basse pression une transition métal-isolant de Mott dans la bande d'impuretés résiduelles du composé.

A partir de 8kbar, la coexistence apparaît, la transition métal-isolant est incomplète et il reste des îlots d'ordre d'anions q_3 métalliques dans la matrice d'ordre isolante q_2. Nous sommes dans la zone 4 d'auto-organisation des parties métalliques. Ce sont ces îlots qui sont responsables de la chute de la résistivité juste en dessous de la zone faiblement activée et ils transitent vers un état ODS à basse température. Quand la pression augmente, la proportion de phase métallique stabilisée grandit et à partir d'environ 10kbar, les parties métalliques sont soit sous la forme de filaments alignés le long de a ou encore le long de b. Ces parties métalliques transitent à basse température vers un état supraconducteur. Le nombre ou la taille de ces régions métalliques augmentent avec la pression jusqu'à environ 10.8kbar où on ne détecte plus la transition isolante suivant c.

Pour les pressions supérieures à 10.8-10.9kbar, on ne passe plus par la transition de mise en ordre des anions métal-isolant et on peut considérer que l'échantillon est uniformément ordonné suivant q_3. La transition supraconductrice est toujours présente à basse température (zone 5).

Dans le chapitre suivant, nous allons considérer les résultats concernant la phase supraconductrice dans le régime de coexistence de phase, en particulier nous regarderons si ces résultats sont compatibles avec les modèles d'auto-organisation présentés.

Chapitre 5

La supraconductivité de $(TMTSF)_2ReO_4$ en régime de coexistence

Dans ce chapitre, nous introduirons tout d'abord de manière théorique la supraconductivité anisotrope avec un accent particulier sur la supraconductivité lamellaire et filamentaire. Ensuite, nous récapitulerons les résultats expérimentaux obtenus dans les supraconducteurs $(TMTSF)_2ClO_4$ et $(TMTSF)_2PF_6$. Dans une deuxième partie, nous exposerons les résultats expérimentaux obtenus pour la supraconductivité dans le régime de coexistence dans $(TMTSF)_2ReO_4$. Enfin, nous discuterons ces résultats dans le cadre d'une supraconductivité anisotrope.

5.1 Supraconducteurs anisotropes

5.1.1 Introduction

La supraconductivité dans les conducteurs organiques a été découverte au Laboratoire de Physique des Solides en 1979 [11]. Si l'origine de cette supraconductivité n'est pas encore connue, les fluctuations de spin jouent très certainement un rôle moteur dans cette supraconductivité, au moins dans les conducteurs organiques quasi-unidimensionnels

des séries $(TMTTF)_2X$ et $(TMTSF)_2X$ [20, 81]. Ces idées de la supraconductivité non-phononique sont aussi à l'ordre du jour dans les supraconducteurs à "haute température critique" à base d'oxyde de cuivre dont les températures critiques varient selon le nombre de plans CuO_2 par maille élémentaire (de 10 à 20K pour les systèmes à un plan à 120 à 160K pour les systèmes à trois plans). Tous ces matériaux organiques ou inorganiques présentent des structures cristallines très voisines fortement anisotropes qui contrastent avec les "supraconducteurs conventionnels" qui cristallisent dans des systèmes cristallins de haute symétrie (cubique en général).

Cette structure anisotrope entraîne une modification profonde des propriétés physiques de l'état supraconducteur par rapport à un supraconducteur isotrope. D'une part, l'anisotropie de structure cristalline va conduire à une nouvelle structure de vortex. Au lieu des cylindres relativement rigides d'un supraconducteur isotrope, l'affaiblissement de la supraconductivité entre les plans CuO_2 ou les molécules organiques va entraîner une bien meilleure pénétration du champ magnétique dans ces régions faiblement conductrices (voire isolantes). Les vortex sont ainsi constitués d'un empilement de vortex individuels dit "crêpes" qui interagissent faiblement entre eux. D'autre part, la structure anisotrope peut avoir des conséquences sur la structure même des vortex selon l'orientation du champ magnétique. Dans un supraconducteur conventionnel, un vortex est constitué par un coeur normal de rayon ξ dans lequel peut pénétrer le champ magnétique. Autour de ce vortex, des courants d'écrantage circulent et ce sur un rayon caractéristique qu'est la longueur de pénétration du champ magnétique, λ (voir par exemple Tinkham [82]). Dans un supraconducteur anisotrope, lorsque le champ se retrouve parallèle aux plans ou chaînes supraconductrices, le champ magnétique va pénétrer le matériau entre les plans supraconducteurs sans créer de régions normales ce qui est un gain d'énergie pour le système : les vortex ainsi créés sont dits Josephson et ne possèdent pas de coeur constitué d'électrons normaux [83]. Ceci conduit également à une forte augmentation du champ critique supérieur pour cette orientation du champ magnétique.

5.1.2 Description théorique de la phase supraconductrice

Modèle de Ginzburg-Landau

Ginzburg et Landau présentent en 1950 une description phénoménologique de la supraconductivité issue directement de la théorie générale des transitions de phase du second

ordre établie par Landau. Ils ont postulé l'existence d'un paramètre d'ordre supraconducteur complexe

$$\Psi(r,t) = |\Psi(r,t)| \exp(i\varphi(r,t)), \tag{5.1}$$

où $|\Psi(r,t)|$ représente l'amplitude et $\varphi(r,t)$ la phase de $\Psi(r,t)$ au point r et au temps t. $\Psi(r,t)$ est aussi appelé la fonction d'onde supraconductrice. En particulier, $|\Psi(r,t)|^2$ peut être identifié avec la densité d'électrons supraconducteurs. L'énergie libre du système F, qui est une fonction continue de $|\Psi|^2$, peut être développée en série de puissances de $|\Psi|^2$. En présence d'un champ magnétique, on peut ainsi écrire l'énergie libre du système

$$F = F_{n0} + \int d^3r \left[\alpha |\Psi|^2 + \frac{\beta}{2} |\Psi|^4 + ... + \frac{1}{2m^*} \left| \left(\frac{\hbar}{i}\nabla - \frac{2e}{c}A \right) \Psi \right|^2 + \frac{h^2}{8\pi} \right], \tag{5.2}$$

où F_{n0} est l'énergie libre dans l'état normal, m^* la masse effective d'un électron, c la vitesse de la lumière, h la densité de champ magnétique à l'échelle microscopique ($\nabla \times A = h$), et α et β les facteurs du développement, qui s'écrivent $\alpha = \alpha_0(T/T_c - 1)$ et $\beta = cste > 0$. La solution pour Ψ s'obtient en minimisant l'énergie libre (la formule 5.2). On en déduit les équations de Ginzburg-Landau :

$$\alpha\Psi + \beta |\Psi|^2 \Psi + \frac{1}{2m^*} \left(\frac{\hbar}{i}\nabla - \frac{2e}{c}A \right)^2 \Psi = 0 \tag{5.3}$$

$$J_s = \frac{2e}{m^*} |\Psi|^2 \left(\hbar\nabla\varphi - \frac{2e}{c}A \right), \tag{5.4}$$

où J_s représente le supracourant. Les formules 5.3 et 5.4 sont des équations différentielles couplées qui ne peuvent etre résolues analytiquement que dans des cas particuliers. On s'aperçoit facilement, que $\Psi = 0$ est une solution des deux équations. Celle-ci représente l'état normal.

On peut définir deux longueurs caractéristiques représentant l'état supraconducteur :

$$\xi = \hbar \sqrt{\frac{1}{2m^* |\alpha(T)|}} \tag{5.5}$$

et

$$\lambda = \sqrt{\frac{m^* c^2 \beta(T)}{8\pi e^2 |\alpha(T)|}}. \tag{5.6}$$

ξ est la longueur sur laquelle le paramètre d'ordre peut varier sans augmentation considérable de l'énergie libre, et λ est la longueur sur laquelle le champ est écranté par des courants

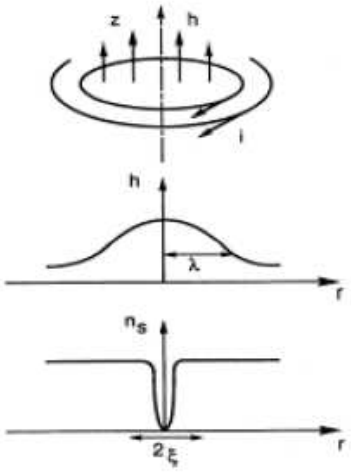

FIG. *5.1: Variation spatiale du champ magnétique local h et du paramètre d'ordre supraconducteur $n_s = |\psi|^2$ autour d'un vortex cylindrique isolé.*

supraconducteurs. Ils sont appelés donc *longueur de cohérence* et *longueur de pénétration*, respectivement. Leur rapport, $\kappa = \lambda/\xi$, est sans dimension et appelé paramètre de Ginzburg-Landau ; il permet de distinguer les deux types de supraconducteurs : on trouve qu'il est énergétiquement favorable de ne pas créer des vortex pour un supraconducteur ayant $\kappa < 1/\sqrt{2}$, il est donc de type I. Par contre, pour $\kappa > 1/\sqrt{2}$, le supraconducteur est de type II, et des vortex sont créés en champ élevé. λ et ξ peuvent aussi être utilisés pour schématiser un vortex (figure 5.1) : le coeur normal du vortex a un diamètre de l'ordre de ξ. A la distance λ, le champ ne pénètre plus dans la région supraconductrice. Par conséquent, les supracourants d'écrantage courent aux distances entre ξ et λ du centre de vortex.

Les champs critiques peuvent être exprimés en fonction de λ et ξ. On trouve pour le champ critique inférieur

$$H_{c1} = \frac{\Phi_0}{4\pi\lambda^2} \ln \kappa, \tag{5.7}$$

et pour le champ critique supérieur

$$H_{c2} = \frac{\Phi_0}{2\pi\xi^2}. \tag{5.8}$$

Modèle 3D anisotrope

Pour adapter le modèle de Ginzburg-Landau à des supraconducteurs présentant une anisotropie, on peut introduire cette anisotropie au niveau de la masse effective m^* des

porteurs. On définit un tenseur de masse effective diagonal

$$\begin{pmatrix} m_a^* & 0 & 0 \\ 0 & m_b^* & 0 \\ 0 & 0 & m_c^* \end{pmatrix},$$

En récrivant l'énergie libre (formule 5.2) avec ce tenseur de masse effective, on obtient des solutions similaires au cas isotrope. On trouve pour la longueur de cohérence et la longueur de pénétration :

$$\xi_i = \hbar\sqrt{\frac{1}{2m_i^* \left|\alpha(T)\right|}} \text{ et } \lambda_i = \sqrt{\frac{m_i^* c^2 \beta(T)}{8\pi e^2 \left|\alpha(T)\right|}}, \tag{5.9}$$

où i est un axe principal.

Pratiquement, on utilise le paramètre sans dimension γ_{ij} :

$$\gamma_{ij} = \sqrt{\frac{m_j^*}{m_i^*}} = \frac{\xi_i}{\xi_j} = \frac{\lambda_j}{\lambda_i} \tag{5.10}$$

appelé paramètre d'anisotropie. On trouve également pour les champs critiques supérieurs parallèles à chacune des directions :

$$H_{c2\|i} = \gamma_{ij} H_{c2\|j}, \tag{5.11}$$

Ce modèle peut être utilisé pour décrire des supraconducteurs présentant une anisotropie faible et intermédiaire où le paramètre d'ordre ne varie pas beaucoup à l'échelle de la maille, c'est à dire si la longueur de cohérence est plus grande que le paramètre de maille. Ces limitations apparaissent pour des supraconducteurs avec une anisotropie élevée notamment pour ceux lamellaires où le paramètre de maille dans la direction de l'axe c du cristal peut être beaucoup plus grand que la longueur de cohérence ξ_c. Néanmoins, dans ce cas, le modèle 3D anisotrope permet toujours de décrire la réalité phénoménologiquement. Pour tenir compte exactement de la structure lamellaire, il faut discrétiser la formule 5.2, c'est le modèle de Lawrence et Doniach.

Modèle de Lawrence et Doniach

Ce modèle a été développé en 1970 [84] pour décrire des multicouches artificielles de supraconducteurs conventionnels. Évidemment, il peut s'appliquer aussi aux supraconducteurs à haute T_c intrinsèquement lamellaires ou bien à notre composé $(TMTSF)_2ReO_4$

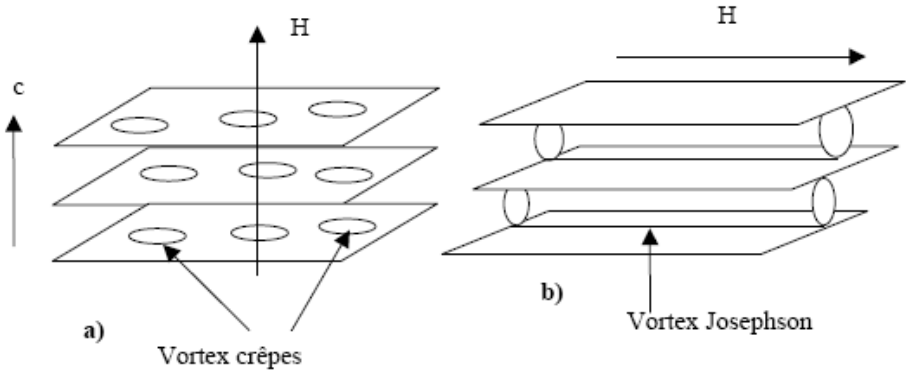

FIG. *5.2: (a)Vortex crêpes dans les plans supraconducteurs bidimensionnels sous champ magnétique perpendiculaire.(b) Sous champ magnétique parallèle, des vortex Josephson sont créés entre les plans supraconducteurs*

dans le régime de coexistence si on considère une texture de plans conducteurs dans une matrice isolante. Dans ce modèle, le composé lamellaire est considéré comme un empilement de monocouches bidimensionnelles (avec un paramètre d'ordre $\Psi_n(x,y)$ dans chaque plan supraconducteur n) qui sont couplées par effet Josephson. Le paramètre d'ordre est donc modulé périodiquement avec la structure lamellaire : il est élevé dans les couches supraconductrices et très faible entre ces plans, dans les régions isolantes de la structure cristalline. L'énergie libre s'écrit

$$F = F_{n0} + d\sum_n \int d^2r[\alpha\left|\Psi_n\right|^2 + \frac{\beta}{2}\left|\Psi_n\right|^4 + \frac{1}{2m^*_{ab}}\left|\left(\frac{\hbar}{i}\nabla_\parallel - \frac{2e}{c}A_\parallel\right)\Psi_n\right|^2$$

$$+\frac{\hbar^2}{2m^*_c d^2}\left|\Psi_{n+1} - \Psi_n \exp\left(\frac{2\pi i}{\Phi_0}\int_{nd}^{(n+1)d} A_z d_z\right)\right|^2] + \int d^3r\frac{h^2}{8\pi}, \qquad (5.12)$$

où d est la distance inter-plans. Sur la première ligne, on retrouve les termes de l'énergie libre du modèle de Ginzburg-Landau (formule 5.2) à deux dimensions. Le premier terme sur la deuxième ligne est dû au couplage Josephson entre deux plans voisins.

Dans le cadre de ce modèle, on trouve des formes différentes pour les vortex selon la direction du champ magnétique par rapport aux plans supraconducteurs[1] :

– Pour un champ appliqué perpendiculairement aux plans, le champ pénètre les plans sous la forme de vortex bidimensionnels, dits vortex crêpes ou "pancakes" (figure 5.2(a)). L'interaction des vortex 2D entre couches différentes se fait

[1]Nous nous conterons dans ce chapitre de considérer les directions parallèles aux axes principaux

par couplage Josephson et par interaction électromagnétique (les vortex crêpes constituent des dipôles magnétiques).

– Pour un champ appliqué parallèlement aux plans supraconducteurs, les vortex induits par le champ extérieur sont situés *entre* les plans supraconducteurs, car leur création y est énergétiquement favorable (figure 5.2(b)) : grâce à un paramètre d'ordre réduit, la perte d'énergie libre due à la création des coeurs non-supraconducteurs de vortex est plus faible pour des vortex placés entre les plans. Les courants d'écrantage de ces vortex dits Josephson sont dus aux courants Josephson entre les plans et aux supracourants "ordinaires" dans les plans supraconducteurs.

Sous l'influence d'une force extérieure, par exemple la force de Lorentz, le mouvement de ces deux types de vortex (vortex crêpe ou vortex Josephson) sera différent. Sans piégeage extrinsèque, les vortex crêpes peuvent se déplacer librement dans les plans supraconducteurs. Par contre, les vortex Josephson sont piégés *intrinsèquement* entre les plans [85] [86] [87], car faire entrer un vortex Josephson dans un plan supraconducteur est énergétiquement trop défavorable.

5.1.3 Champ critique supérieur dans un supraconducteur lamellaire

Pour un supraconducteur lamellaire, quand un champ magnétique est appliqué perpendiculairement aux plans supraconducteurs, nous avons vu que les coeurs normaux des vortex pénétraient dans les plans. Le champ critique supérieur $H_{c2\perp}$ est essentiellement celui d'un supraconducteur en volume.

Quand, cependant, le champ est appliqué parallèlement aux plans, il y a une différence de phase entre les plans et le système se comporte comme une série de jonctions Josephson couplées. Le champ critique $H_{c2\parallel}$ nécessaire pour supprimer la supraconductivité dans les plans est grandement supérieur à celui d'un supraconducteur en volume. Quand on réduit la température en dessous de T_c, la longueur de cohérence entre les plans $\xi_\perp$ diminue et à une température T^* donnée par :

$$\xi_\perp(T^*) = \frac{s}{\sqrt{2}}$$

où s est la distance entre les plans, Klemm *et al* [88] prévoient une divergence de $H_{c2\perp}$ dans l'hypothèse où d ("épaisseur" du plan supraconducteur) est quasi nul et en négligeant le couplage spin-orbite (appelé également effet orbital) et les effets paramagnétiques (ou

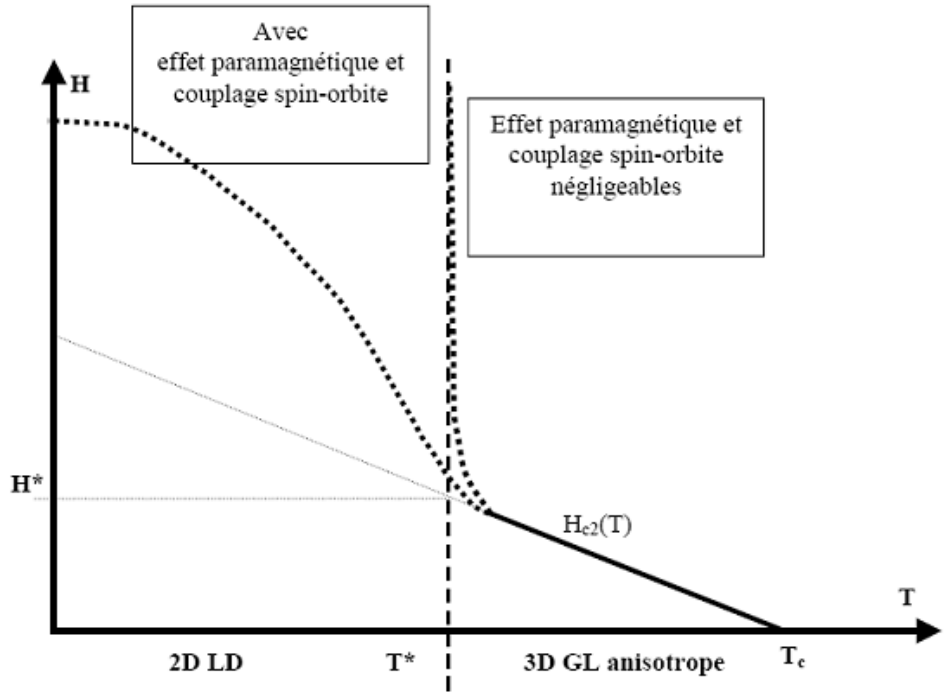

FIG. *5.3: Diagramme de phase schématique pour un supraconducteur anisotrope avec H strictement parallèle aux plans. Les deux cas d'évolution de la ligne de champ critique sont présentés. Le modèle bidimensionnel de Lawrence-Doniach (LD) s'applique pour $T < T^*$, le modèle tridimensionnel de Ginzburg-Landau (GL) s'applique pour $T^* < T < T_c$. D'après [91].*

limitation de Pauli)[2]. Ces résultats initiaux ont ensuite été adaptés à des cas plus réalistes ($d \neq 0$) [89] et aux supraconducteurs à haute température critique [90]. Ces modèles prévoient ainsi différents régimes pour la ligne $H_{c2}(T)$ qui peuvent être schématisés sur la figure 5.3.

Dans les supraconducteurs à haute température critique, $\xi_\perp(0) << c$ et donc T^* est très proche de T_c. On ne voit donc sur les mesures de champ critique supérieur que le régime 2D en $(T_c - T)^{1/2}$. Ceci est également le cas dans le composé organique bidimensionnel κ-$(ET)_2Cu[N(CN)_2]Br$ [92].

[2]Le champ magnétique détruit en effet l'état supraconducteur par deux mécanismes indépendants. Il y a un effet Zeeman qui restreint le champ critique pour un supraconducteur singulet de spin à la limite de Pauli ($\sqrt{2}\mu_B H_P = 1.76kT_c$) et il y a un effet orbital associé aux courants induits générés pour écranter le champ externe qui casse les paires à la fois pour les supraconducteurs singulet et triplet

5.1.4 Champ critique supérieur dans un supraconducteur filamentaire

Turkevich et al [93] ont étudié le champ critique supérieur pour des supraconducteurs filamentaires couplés dans le contexte de la théorie de Ginzburg-Landau de façon similaire à la théorie de Lawrence-Doniach pour des supraconducteurs lamellaires couplés [84]. Bien que cette vision soit un peu ancienne et ne prenne pas en compte la notion de vortex Josephson, elle donne une description phénoménologique. Ce modèle suppose de plus des filaments de diamètre nul.

Quand un champ magnétique est appliqué perpendiculairement aux filaments couplés, il y a une différence de phase entre les filaments le long d'une direction et le système se comporte comme une série de jonctions Josephson couplées. Les courants des vortex circulent partiellement le long des filaments et partiellement d'un filament à l'autre par effet Josephson (Figure 5.4(a)). Le coeur normal peut rentrer entre les filaments, et le champ critique $H_{c2\perp}$ montre le même comportement anormal caractéristique de $H_{c2\parallel}$ des supraconducteurs lamellaires. En particulier, en dessous d'une température T^*, les filaments se découplent, et le champ critique supérieur diverge dans la théorie de Ginzburg-Landau. Cette température de découplage, pour laquelle la longueur de cohérence entre les filaments devient plus petite que la distance entre les filaments, dépend fortement de l'angle azimutal. Si le champ est imposé suivant une direction du réseau, seule la longueur de cohérence perpendiculaire à cette direction doit être plus petite que le paramètre du réseau. Quand le champ n'est pas imposé le long d'une direction du réseau, les longueurs de cohérence de long de chaque direction du réseau doivent être découplées. Cela conduit à une température de découplage plus basse pour un champ perpendiculaire quelconque que pour un champ appliqué le long d'une direction du réseau.

Quand un champ est appliqué parallèlement aux filaments couplés, les courants des vortex sont entièrement des courants Josephson, les coeurs normaux des vortex sont situés de manière intersticielle dans le réseau de filaments (figure 5.4 (b)). Avec un champ appliqué parallèle, il y a une différence de phase entre les filaments dans les deux directions, et le système se comporte comme un réseau de jonctions Josephson couplées -une grille SQUID (Superconducting Quantum-Interference Device). Aussi longtemps qu'ils restent couplés, les filaments ne peuvent discriminer entre l'intégrale de quanta de flux de chaque SQUID, ce qui conduit a une périodicité du champ critique à toute température. Comme avec le champ perpendiculaire, en-dessous d'une certaine température T^*, les filaments se découplent, et aucun champ critique ne peut supprimer la supraconductivité (en supposant le diamètre des fils nuls).

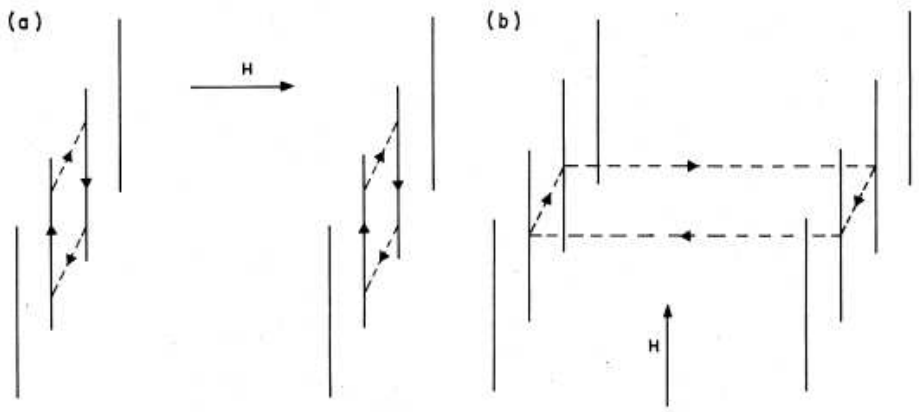

FIG. *5.4: (a) Champ perpendiculaire $H_\perp$ appliqué sur les filaments supraconducteurs. Les courants des vortex circulent partiellement le long des filaments et partiellement d'un filament à l'autre en Josephson tunnel. (b) Champ parallèle $H_\parallel$ appliqué aux filaments supraconducteurs. Les courants des vortex sont entièrement des courants Josephson. Tiré de la référence [93].*

Modèle phénoménologique de Ginzburg-Landau

On considère un réseau rectangulaire ($a \times b$) de filaments orientés suivant la direction z. On ignore le diamètre fini des filaments. Le paramètre d'ordre supraconducteur pour le *i*-ème, *j*-ième filament dans la position (x, y) sur le réseau est noté $\Psi^i_j(z)$. L'énergie libre de Ginzburg-Landau s'écrit :

$$\begin{aligned} F = \int_0^L dz\, ab \sum \Bigg\{ & \alpha|\Psi^i_j(z)|^2 + \frac{1}{2}\beta|\Psi^i_j(z)|^4 + \frac{1}{2m}\left| \left[\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial z} - \frac{2e}{c}A_z(\vec{r})\right] \Psi^i_j(z)\right|^2 \\ & + \zeta_x|\Psi^{i+1}_j(z) exp\left[\frac{-i2e}{\hbar c}\int_{ia}^{(i+1)a} A_x(\vec{r})dx\right] - \Psi^i_j(z)|^2 \\ & + \zeta_y|\Psi^i_{j+1}(z) exp\left[\frac{-i2e}{\hbar c}\int_{jb}^{(j+1)b} A_y(\vec{r})dy\right] - \Psi^i_j(z)|^2 \\ & + \frac{1}{8\pi}|\,\vec{H}\,(\vec{r}) - \vec{H}_a\,|^2 \Bigg\}, \end{aligned} \tag{5.13}$$

où

$$\alpha = -\hbar^2/2m\xi^2(T) = \hbar^2/2m\xi^2(0)(T - T_c)/T_c$$

est le paramètre usuel de Ginzburg-Landau, et

$$\zeta_x = \hbar^2/2M_x a^2, \;\; \zeta_y = \hbar^2/2M_y b^2$$

sont les paramètres de couplage inter-chaînes dus aux tunneling Josephson des paires de Cooper, dont les expressions définissent les masses inter-chaînes M_x et M_y. Le champ magnétique local $\vec{H}\ (\vec{r})$ est supposé constant et égal au champ magnétique constant appliqué :

$$\vec{H}_a = H(\sin\theta\sin\phi, \sin\theta\cos\phi, \cos\theta),$$

car près de H_{c2} le paramètre d'ordre est petit. Dans la suite, nous nous contenterons de deux cas : champ magnétique perpendiculaire à la direction des filaments ($\theta = \frac{\pi}{2}, \phi = 0$), et champ magnétique parallèle aux filaments ($\theta = 0$).

Champ critique perpendiculaire $H_{c2\perp}$

On impose maintenant le champ perpendiculaire à la direction des filaments tels que $\theta = \frac{\pi}{2}, \phi = 0$. En utilisant la jauge de Coulomb, le potentiel vecteur est :

$$\vec{A} = H[z, 0, 0], \tag{5.14}$$

On minimise l'énergie libre par rapport à $\Psi_l^k(z)^*$. À cause du couplage Josephson entre les filaments, le système est tri-dimensionnel au dessus de T^*, les fluctuations de phase inter-filamentaires sont supposées ne pas détruire l'ordre à longue distance généré par la minimisation de l'énergie libre. En négligeant le terme $\beta|\Psi_l^k|^2\Psi_l^k$, on obtient les équations linéarisées de Ginzburg-Landau :

$$\begin{aligned}\left[\alpha - \frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dz^2} + 2\zeta_x + 2\zeta_y\right]\Psi_l^k(z) - \zeta_x\Bigg[exp\left[\frac{i2h}{a}z\right]\Psi_l^{k-1} \\ + exp\left[\frac{-i2h}{a}z\right]\Psi_l^{k+1}\Bigg] = 0,\end{aligned} \tag{5.15}$$

où on définit un champ réduit $h = eHa^2/\hbar c = 2Ha^2/\phi_0$.

Pour calculer H_{c2}, on pose α égale à la plus petite valeur propre du système (5.15), par ce moyen on détermine la plus grande valeur du champ pour laquelle un paramètre

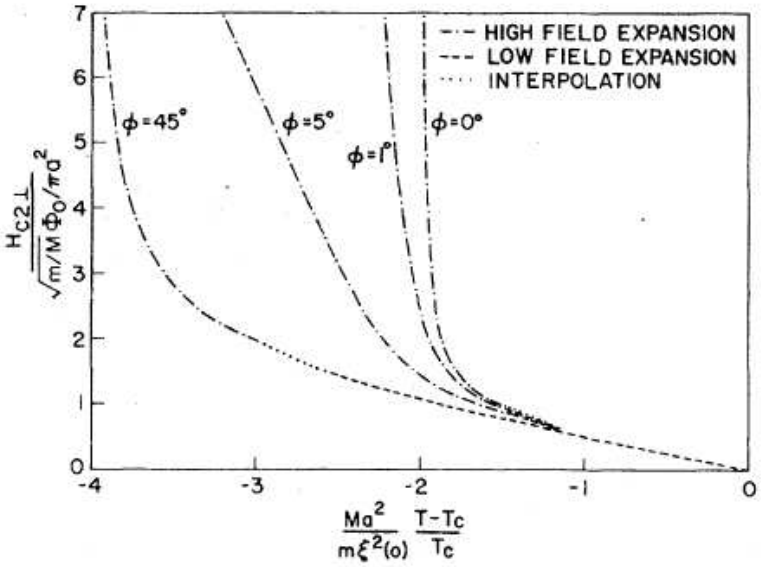

FIG. *5.5: Champ critique perpendiculaire $H_{c2\perp}(T)$ pour plusieurs angles azimutaux. Tiré de la référence [93]*

d'ordre non trivial existe. Physiquement, les solutions des équations 5.15 peuvent être caractérisées comme appartenant à deux régimes de température. Près de T_c la longueur de corrélation $\xi_\perp(T)$ est grande comparée à la distance entre les filaments, et le système filamentaire couplé se comporte comme un supraconducteur anisotrope avec un champ critique donné par le modèle de Ginzburg-Landau, on retrouve $H_{c2}(T) \approx \phi_0/2\pi\xi^2(t) \propto T - T_c$. En dessous de la température de découplage T^* la longueur de corrélation $\xi_{\perp(T)}$ devient plus petite que la distance a entre les filaments, et le système se comporte comme une série de filaments découplés avec un champ critique augmenté par rapport à sa valeur en volume de part la petite taille des filaments. Dans ce modèle, la taille des filaments n'est pas prise en compte et le champ critique diverge donc à T^*. La valeur de T^* est donnée par

$$T^*/T = 1 - 2\left(\frac{m\xi^2(0)}{M_x a^2}\right) \quad soit \;\; \xi_\perp(T^*) = \frac{a}{\sqrt{2}} \tag{5.16}$$

La figure 5.5 montre le comportement de $H_{c2\perp}(T)$ pour plusieurs angles azimutaux pour le cas spécial de couplage isotrope avec une interpolation entre les expansions haut et bas champs. Il y a une courbure vers le haut pour ces champs critiques mais elle ne devient significative qu'au voisinage de T_0^* (pour $\phi = 0$) et T^* (pour $\phi = \pi/4$) ; près de T_c la courbe de champ critique reste très linéaire.

La divergence du champ critique à T^* est non physique et provient de l'hypothèse

que les filaments ont un diamètre nul. Si on tient compte d'un diamètre fini, la divergence va disparaître mais pas la courbure vers le haut à T^*.

Champ critique parallèle : $H_{c2\|}$

On impose maintenant le champ magnétique parallèle à la direction des filaments ($\theta = 0$) et on regarde la dépendance en température de $H_{c2\|}$. Les équations de Ginzburg-landau ne se découplent plus. La transformée de Fourier des équations linéarisées de Ginzburg-Landau donne :

$$\left[\alpha - \frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dz^2} + 2\zeta_x + 2\zeta_y\right]\psi_0^k - \zeta_x(\psi_0^{k-1} + \psi_0^{k+1}) - 2\zeta_y \cos\left[\frac{2h}{d^2}bka\right]\psi_0^k = 0 \quad (5.17)$$

où $d = (a^2\cos^2\phi + b^2\sin^2\phi)^{1/2}$. En prenant $\chi = 2hab/d^2$ et $\epsilon = \alpha + 2\zeta_x + 2\zeta_y$, les équations de Schrödinger couplées deviennent :

$$[\epsilon - 2\zeta_y\cos(k\chi)]\psi^k - \zeta_x(\psi^{k-1} + \psi^{k+1}) = 0 \quad (5.18)$$

C'est un système périodique d'équations aux différences. La figure 5.6 donne la dépendance en température de $H_{c2\|}$ calculée numériquement. Physiquement, chaque répétition de la figure 5.6 correspond à un quantum de flux additionnel introduit dans chaque maille du réseau de filaments. Les filaments couplés agissent comme des grilles de jonctions Josephson, ils ne peuvent discriminer différents champs modulo un quantum de flux. Les structures additionnelles dans la courbe $H_{c2\|}(T)$ apparaissent quand une fraction du quanta de flux est introduit dans chaque maille du réseau de filaments. En d'autres termes, le système résonne dans la courbe de champ critique quand un nombre entier de quanta de flux est introduit dans un SQUID du réseau, où la taille du SQUID peut être n'importe quel nombre entier de maille du réseau. La plus grande résonance apparaît pour un SQUID de la taille d'une maille. Néanmoins cette courbe ne tient pas compte des effets orbitaux qui font que le deuxième lobe aura une T_c plus faible.

5.1.5 Champ critique supérieur dans un supraconducteur granulaire

Deutscher *et al* [94] ont étudié l'évolution du champ critique supérieur dans un supraconducteur granulaire en tenant compte de la taille des grains. En supposant que le

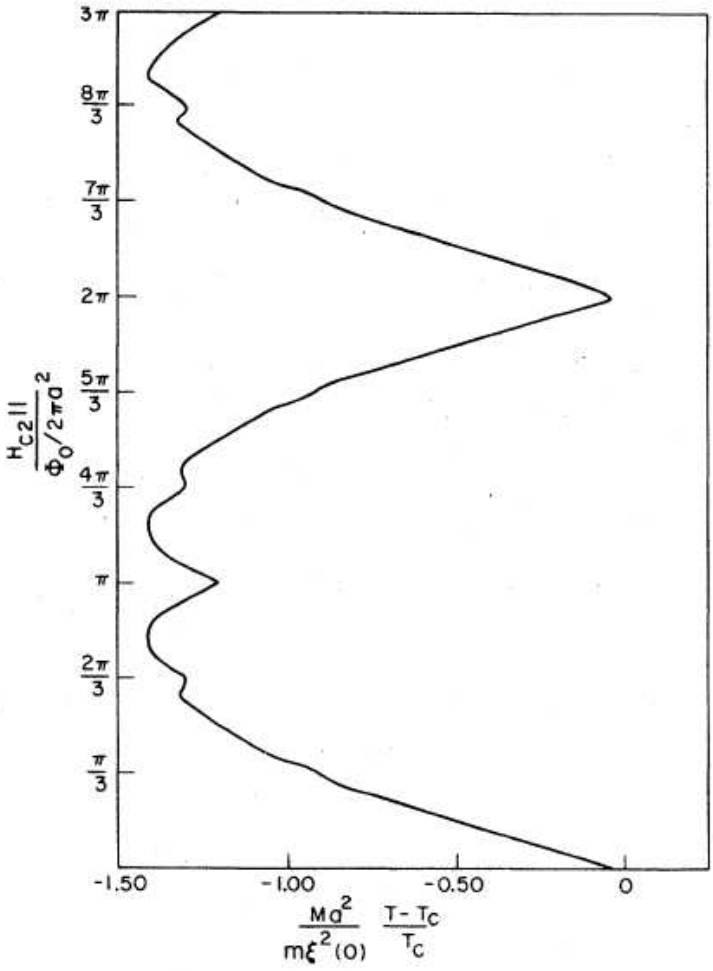

FIG. *5.6: Dépendance en température du champ critique parallèle $H_{c2\|}$ pour un réseau de filaments supraconducteurs couplés. Tiré de la référence [93]*

couplage entre les grains se fait au travers de l'interaction Josephson, ils extraient le champ critique supérieur pour deux régimes.

À fort champ, c'est à dire quand $S^2eH/\hbar c >> 1$ où S est la constante du réseau des grains (S est égale à la somme du diamètre d'un grain $2R$ et de l'épaisseur de la jonction b) ; ils obtiennent pour le champ critique supérieur :

$$H_{c2}^2 = \left(\frac{\hbar c}{2e}\right)^2 \frac{5}{3}\frac{1}{\xi^2 R^2}\left(1 - 2\frac{\xi^2}{t^2}\right) \tag{5.19}$$

où t est la distance de couplage, définie par $t^2 = h^2/2m\zeta$ avec ζ l'énergie de couplage. Quand le couplage est faible, c'est à dire quand la longueur de couplage est beaucoup plus grande que la distance de cohérence, l'équation 5.19 donne le champ critique supérieur pour un grain isolé supraconducteur sphérique de rayon R :

$$H_{c2} \approx \frac{\hbar c}{2e}\sqrt{\frac{5}{3}}\frac{1}{\xi R} \propto (T_c - T)^{1/2} \tag{5.20}$$

Quand le couplage devient plus fort et que t est réduit, H_{c2} décroît par rapport à sa valeur pour un grain isolé.

À champ faible, $S^2eH/\hbar c << 1$, le champ critique supérieur devient :

$$H_{c2} = \frac{\hbar c}{2e}\left(\frac{t}{S\xi}\right)^2 \left\{1 + \frac{1}{4}\left(\frac{t}{\xi}\right)^2 \left[\frac{1}{4} - \frac{3}{5}\left(\frac{2tR}{S^2}\right)^2\right]\right\} \tag{5.21}$$

Au plus bas ordre, le champ critique supérieur ressemble à celui d'un supraconducteur en volume avec une dépendance linéaire en T mais avec une longueur de cohérence effective $S\xi/t$. À l'ordre suivant, on remarque une correction positive qui indique les prémisses d'une courbure vers le haut du champ critique supérieur. Le passage d'un régime à l'autre s'effectue également pour la même température T^* qui vérifie $\xi(T^*) = S/\sqrt{2}$.

La figure 5.7 présente en résumé le comportement du champ critique supérieur pour un supraconducteur granulaire.

5.1.6 Champ critique supérieur dans les supraconducteurs (TMTSF)$_2$X

Le caractère anisotrope de la structure électronique des composés (TMTSF)$_2$X se retrouve dans l'anisotropie prononcée des champs critiques H_{c2} mesurés dans les trois directions principales du réseau.

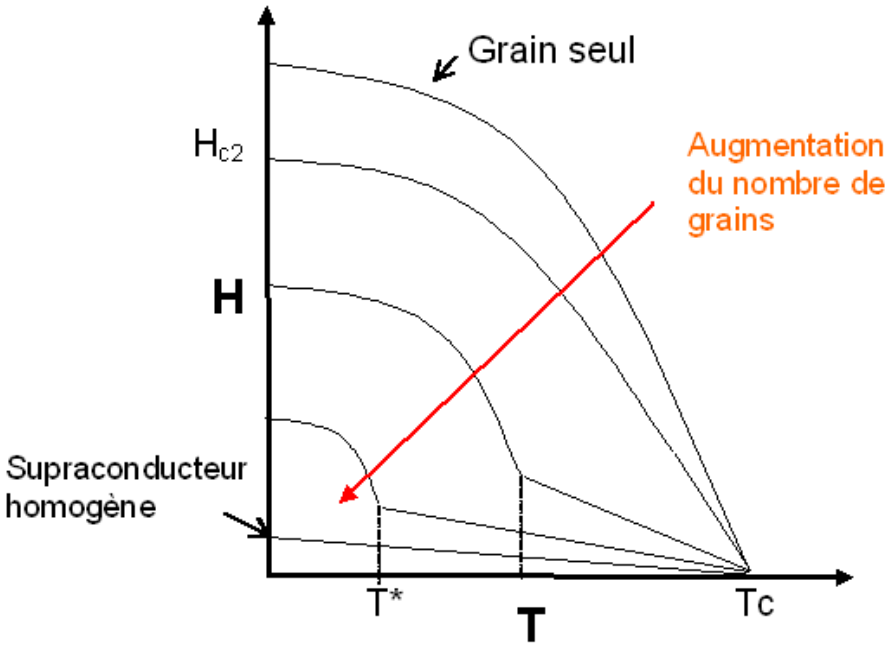

FIG. *5.7: Représentation schématique de l'évolution du champ critique supérieur d'un supraconducteur granulaire avec le nombre de grains.*

Dans $(TMTSF)_2ClO_4$, les champs critiques supérieurs ont été mesurés dans les trois directions principales [95, 96, 97, 98](Figure 5.8). La linéarité de la dépendance en température des champs critiques au voisinage de T_c suggère une limitation orbitale du formalisme de Ginzburg-Landau pour le champ critique et exclut une limitation de Pauli qui serait en faveur d'une dépendance en $(1 - T/T_c)^{1/2}$ [96, 99]. Cependant l'anisotropie a/b mesurée à partir des champs critiques supérieurs sont au moins un facteur deux en-dessous de l'anisotropie dérivée des études de seuil de plasma. L'interprétation du champ critique supérieur reste une question puisque plusieurs résultats expérimentaux semblent impliquer que les valeurs du champ critique peuvent dépasser la limite de Pauli à basse température par un facteur deux ou plus [100, 101].

Dans $(TMTSF)_2PF_6$, la supraconductivité est obtenue sous pression et est à proximité de la phase onde de densité de spin [8]. A pression ambiante, $(TMTSF)_2PF_6$ montre une transition de phase vers un état ODS en dessous de 12K. Quand on augmente la pression, la T_{ODS} décroît et pour $P > 9kbar$ la supraconductivité apparaît en dessous de 1.2K. La température critique reste plus ou moins constante jusqu'à $P \geq P_c = 9.4kbar$ où l'ODS disparaît [Figure 5.9]. Pour $P \geq 9.5kbar$, la supraconductivité peut être raisonnablement considérée comme homogène avec une densité de courant critique le long de l'axe a, $J_c = 200A.cm^{-2}$.

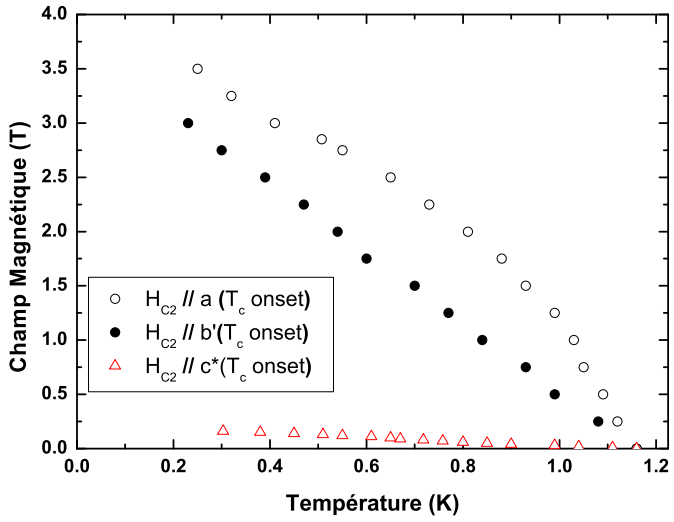

FIG. *5.8: Champs critiques supérieurs mesurés dans (TMTSF)$_2$ClO$_4$ pour un champ magnétique orienté suivant les trois axes principaux. D'après [102].*

Cependant, pour $P \leq 9.4kbar$, le courant critique diminue de plus de 4 ordres de grandeur en moins de 1kbar tandis que la température critique reste constante. Ceci est en faveur d'une coexistence de phase entre les états ODS et SC avec une fraction supraconductrice de l'échantillon qui augmente avec la pression. Lee et al [9] observent une forte augmentation du champ critique supérieur pour $H\|c$ avec la pression qui décroît en dessous de P_c (Figure 5.10).

Lee et al ont également développé un modèle de texture en sandwich pour la coexistence de l'onde de densité de spin et la supraconductivité dans (TMTSF)$_2$PF$_6$ [9, 104, 103]. Les auteurs considèrent des tranches d'ordre ODS et SC alternées apparaissant parallèlement au champ magnétique appliqué. La formation des tranches est caractérisée par l'épaisseur d et d_I des tranches SC et ODS respectivement, la tension de surface, σ et la longueur de pénétration magnétique, λ (Figure 5.11). La forme du champ critique supérieur en fonction de la température critique T_c est obtenue à partir de la minimisation de l'énergie libre. Les auteurs trouvent :

$$H_{c2} \propto \frac{\lambda}{\sigma}(T_c - T_{c0})^{3/2}$$

où T_{c0} est la température critique à champ nul. Les auteurs observent effectivement la dépendance en $T^{3/2}$ pour $H\|a$ ou $H\|b$ mais une dépendance en T^2 pour $H\|c$ (Figure 5.10). Ce modèle explique de manière simple la divergence du champ magnétique supérieur observée.

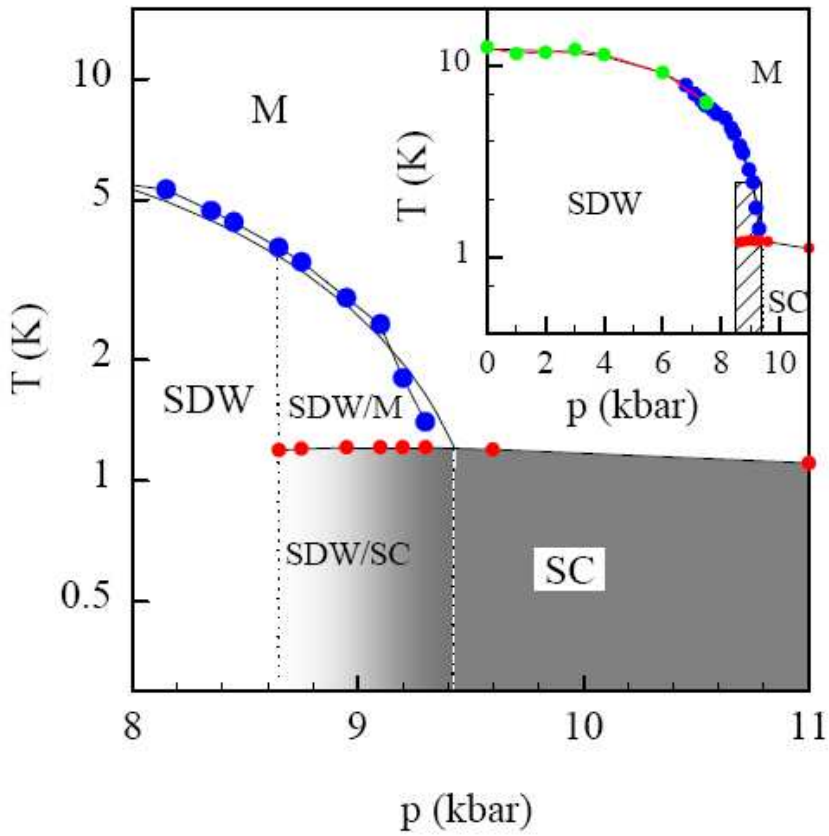

FIG. *5.9: Coexistence entre la phase ODS et SC dans $(TMTSF)_2PF_6$ au voisinage de la pression critique où l'état ODS est supprimé [8]*

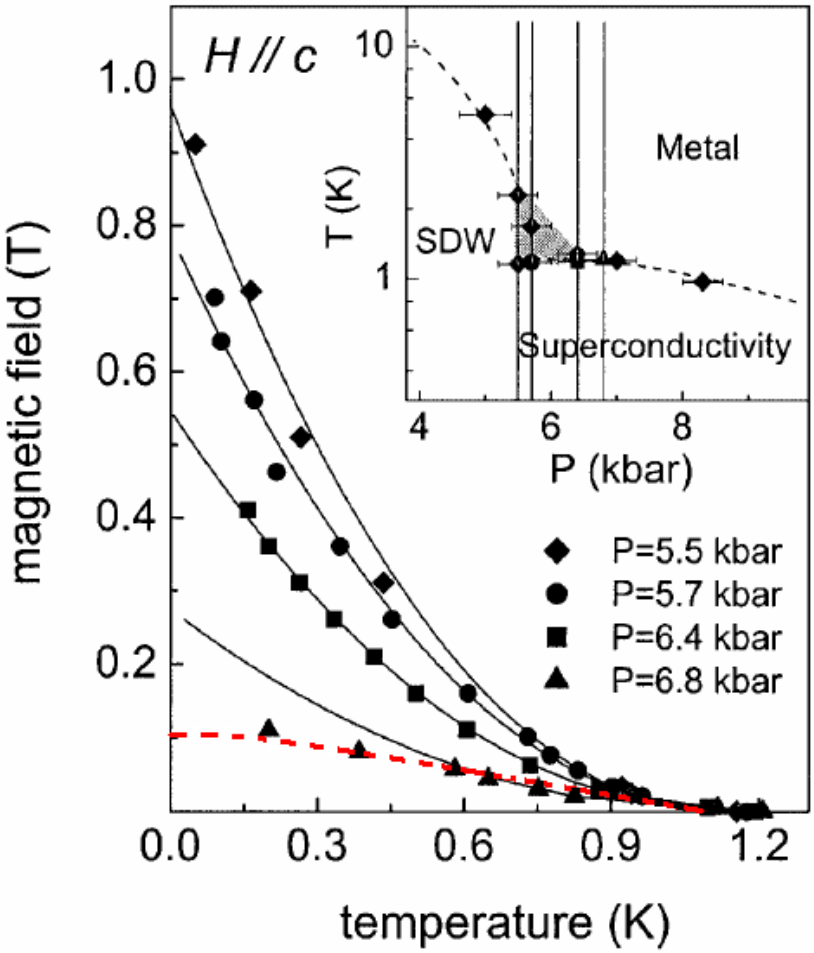

FIG. *5.10: Champ critique supérieur suivant l'axe c à différentes pressions. Les lignes continues sont les meilleurs ajustements en loi de puissance, $H_{c2} \propto \delta T^{2.2}$. La ligne pointillée représente le champ critique supérieur attendu pour une supraconductivité homogène.[9]*

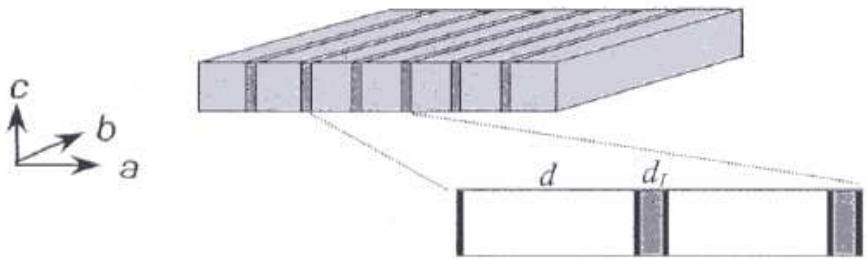

FIG. *5.11: Arrangement en tranches de ODS et SC en sandwich pour $H \| c$ [103].*

D'un autre coté, la forte augmentation du champ critique peut être comprise dans le cadre de la supraconductivité anisotrope de type II. Comme nous l'avons vu dans la section 5.1.3, dans un supraconducteur anisotrope quasi-2D, quand un champ appliqué est parallèle aux plans supraconducteurs, le champ critique supérieur est fortement augmenté. Par exemple dans le composé organique quasi-2D κ-$(BEDT\text{-}TTF)_2I_3$, qui peut être vu comme un empilement supra-isolant-supra, le champ critique supérieur quand le champ appliqué est perpendiculaire aux plans est de $0.2T$ et le champ critique supérieur quand le champ appliqué est parallèle aux couches supraconductrices est de $8T$ [105]. Ces valeurs sont similaires à celles mesurées dans $(TMTSF)_2PF_6$ [106, 100, 103] à l'exception de la température critique qui est de $4K$ dans les sels BEDT. Cependant, comme les mesures de champ critique supérieur pour $H\|a$ et $H\|b'$ sont toujours réalisées dans une région de pression très proche de la pression critique de coexistence ODS/SC, l'augmentation du champ critique peut être connectée à la coexistence de phase [103]. C'est une hypothèse plausible puisqu'ils mesurent un champ critique supérieur pour $H\|c$ plus grand que celui de $0.1 - 0.15T$ attendu pour une supraconductivité homogène [107, 106]. Ces mesures de champ critique supérieur sont les seules existantes dans le régime de coexistence. De plus, la phase isolante est magnétique, paramètre dont il n'est pas tenu compte dans le modèle précédent. Ainsi, $(TMTSF)_2ReO_4$ par sa coexistence semiconducteur-métal apparaît, lorsque la phase ODS est détruite, comme un meilleur système modèle pour l'étude de la supraconductivité filamentaire ou granulaire et la comparaison aux modèles présentés.

5.2 Résultats expérimentaux : mesures de la supraconductivité dans $(TMTSF)_2ReO_4$.

Nous avons caractérisé l'état supraconducteur de $(TMTSF)_2ReO_4$ par des mesures de courant critique et de champ critique sous pression. Ces mesures de transport linéaire et non-linéaires ont été effectuées à la fois suivant la direction de l'axe a de plus grande conductivité et dans la direction de l'axe c de plus faible conductivité. Lors des mesures suivant l'axe a, le champ a été involontairement placé proche de l'axe b (mais pas dans la configuration particulière dite "Lockin" où $H\|b'$). Les mesures de transport suivant c ont été réalisées dans la configuration $H\|c$. Les températures critiques sont déterminées par la mesure de la température du coude de la résistivité à la transition supraconductrice, ce sont des T_c "onset".

5.2.1 Mesures suivant a, champ magnétique parallèle à b

Supraconductivité et Onde de densité de spin en régime de coexistence

À 9.2 et à 9.8 kbar, les phases ODS et SC coexistent à la fois entre elles et avec la phase isolante. C'est une situation complexe que nous n'avons pas explorée en détail. À ces pressions, la phase onde de densité de spin apparaît juste au dessus de la supraconductivité, qui est incomplète.

La figure 5.12 montre la dépendance en température de la résistance du composé $(TMTSF)_2ReO_4$ à 9.2 kbar pour différents champs magnétiques. À champ nul, la température critique est de 1.4K et la T_{ODS} est de 3.6K. L'application du champ magnétique restaure un comportement isolant à basse température. On peut tout de même remarquer que le champ critique est très élevé, de l'ordre de 1 à 1.5T à 350mK.

L'encart de la figure 5.13 montre la dépendance en température de la résistance à 9.8kbar à champ nul. La transition ODS a lieu à 2.5K et la transition supraconductrice à 1.6K. À 400mK, nous avons réalisé une mesure de la résistance en fonction du champ magnétique (figure 5.13), la résistance augmente rapidement jusqu'à 0.25T puis la courbe s'arrondie jusqu'à environ 3T où l'on observe un point d'inflexion avant la loi quadratique attendue. Il est très difficile de déterminer le champ critique supérieur à partir de ces caractéristiques. Nous pouvons juste dire que $H_{c2} \leq 3T$. Le courant critique à champ nul à cette même température est d'environ 1 mA, ce qui correspond à une densité de courant critique de l'ordre de $J_c = 1.6\ A.cm^{-2}$ très faible par rapport à la densité de courant critique attendue pour un supraconducteur homogène de la famille $(TMTSF)_2X$ ($J_c = 200\ A.cm^{-2}$).

Supraconductivité à 10kbar en régime de coexistence

A 10kbar, rappelons que deux mises en ordre d'anions successives se produisent : la première à 172K de vecteur d'onde (0,1/2,1/2), qui est une transition métal 1/ métal 2 et la seconde de vecteur d'onde (1/2,1/2,1/2) qui se produit à 90K et est une transition métal 2/ isolant. Vers 70K, la résistance atteint un maximum et décroît jusqu'à $\approx 1.45K$, température à laquelle la supraconductivité s'établit. Nous ne détectons plus de transition vers une phase d'onde de densité de spin. La coexistence concerne uniquement la phase supraconductrice et la phase isolante. La vitesse de refroidissement joue un très grand rôle sur la valeur de

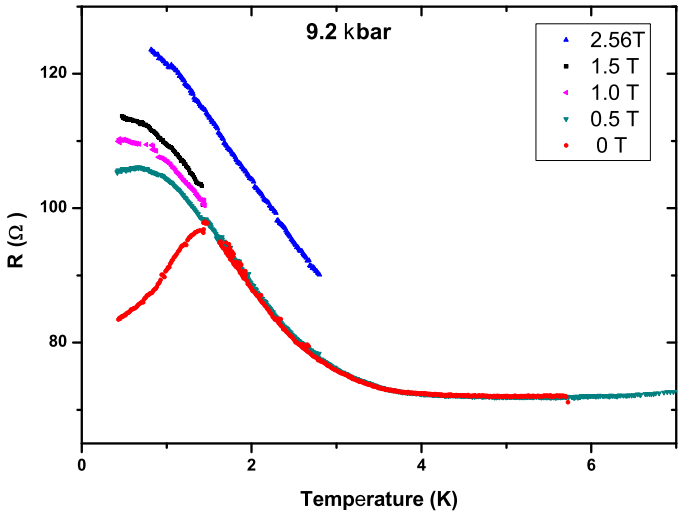

FIG. *5.12: Courbes de résistance en fonction de la température mesurées suivant a à 9.2kbar pour différents champs magnétiques appliqués.*

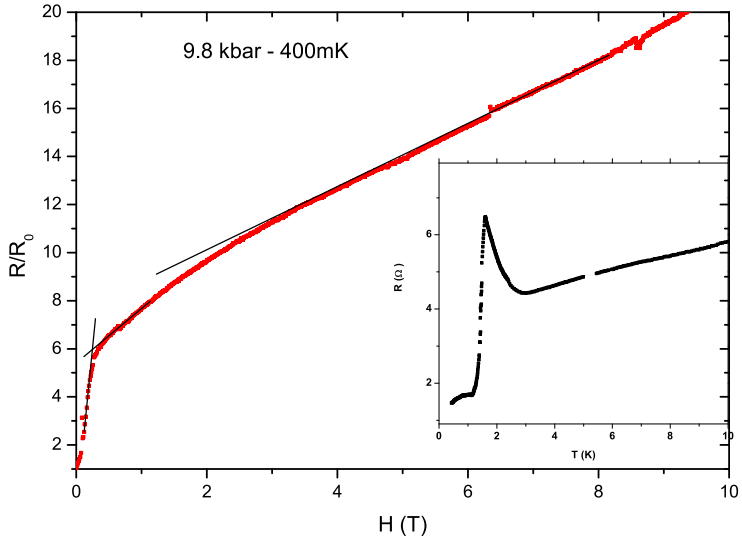

FIG. *5.13: Résistance réduite mesurée suivant a à 9.8kbar en fonction du champ magnétique appliqué à la température de 400mK. En encart, la dépendance en température de la résistance à cette même pression.*

la résistance maximale ainsi que sur la résistance normale. Une trempe lente (<0.1K/min) stabilise un état de grande résistance (trempe 5) avec une transition bien marquée tandis que pour une trempe rapide (>1.7K/min), on n'observe presque plus la transition métal2/isolant (trempe 3) [figure 4.14, chapitre 4]. On a procédé à une série de 6 trempes successives résumées dans le tableau suivant :

Trempe	0	1	2	4	5
R_n (Ω) à 2K	0.025	0.14	0.36	0.118	1.4
T_c	1.51	1.45	1.43	1.49	1.42

On observe que la température critique augmente légèrement quand la résistance diminue.

Pour chacune des trempes, on a effectué des mesures des paramètres critiques de la phase supraconductrice :

- Détermination de (H_{c2}, T_c) par des mesures de R(T) pour différents champs magnétiques, et des mesures de R(H) à différentes températures.
- Détermination de (I_c, T_c) par des mesures de I(V) à différentes températures et mesures de R(T) à différents courants (continus et pulsés).
- Détermination de (I_c, H_c) par des mesures de I(V) à température fixée et pour différents champs magnétiques.

Mesures de (I_c, T_c) La détermination de I_c donnée par des mesures de V(I) à différentes températures et par des mesures de R(T) pour différents courants est sensiblement équivalente. La figure 5.14 montre les différentes caractéristiques V(I) (en courants pulsés obtenues pour la trempe 2 à différentes températures), c'est typiquement ce que l'on obtient quelque-soit la trempe. La figure 5.15 résume les résultats des courants critiques en fonction des températures critiques pour les différentes trempes. Le courant critique augmente quand la résistance de l'échantillon à 2K, R_n, diminue ; ce qui est en faveur du fait que l'on change la proportion de phase supraconductrice suivant le refroidissement.

Mesures de (I_c, H_c) La détermination de (I_c, H_c) se fait par des mesures de V(I) à basse température pour plusieurs champs. La figure 5.16 montre ces caractéristiques pour une température de 500mK pour les différentes trempes. Ces courbes sont ajustables par des

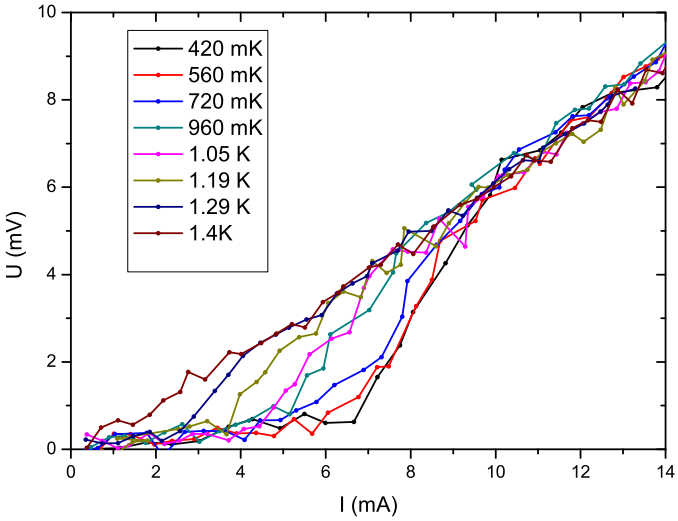

FIG. *5.14: Caractéristiques courant tension pour différentes températures à 10kbar (trempe 2).*

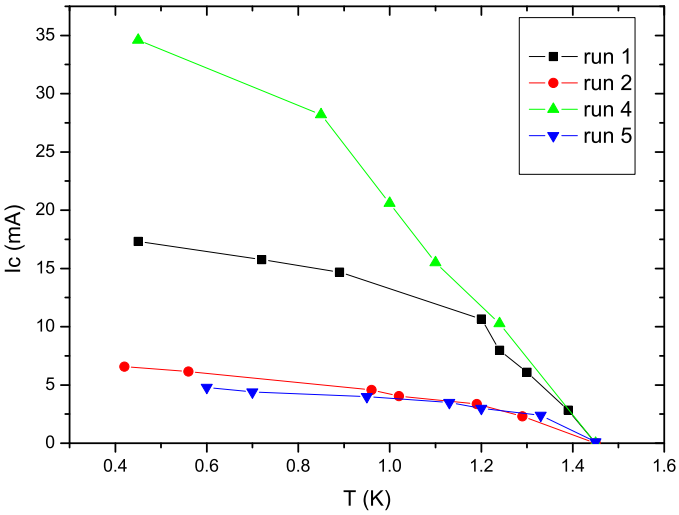

FIG. *5.15: Courants critiques en fonction de la température critique pour différentes trempes.*

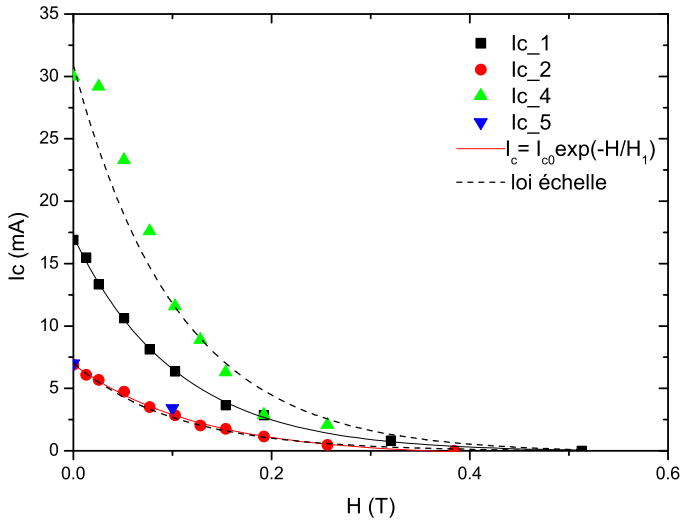

FIG. *5.16: Courant critique en fonction du champ magnétique appliqué pour une température de 500mK à 10kbar.*

exponentielles décroissantes. Le passage d'une courbe à l'autre s'effectue simplement par un facteur d'échelle qui indique un même champ caractéristique (H_1) dans l'exponentielle mais avec un pré-facteur différent. Ceci indique que le champ critique supérieur est indépendant de la trempe.

Mesures de (H_{c2}, T_c) La détermination du champ critique supérieur par R(H) est difficile car les courbes sont assez "molles". On préfère déterminer H_{c2} par les courbes R(T) effectuées à différents champs (Figure 5.17). La figure 5.18 montre le résumé des résultats obtenus pour les différentes trempes. On remarque que la valeur du champ H_{c2} est assez forte (1T pour $T = T_c/2$). D'autre part les caractéristiques ont une courbure vers le haut et semblent diverger à basse température. Pour chacune des trempes, on trouve quasiment le même champ critique supérieur avec la même température où le champ diverge, ceci confirme les mesures précédentes de courant critique.

Nous n'avons pas pu réaliser de mesures correctes sur la supraconductivité à plus haute pression, à cause du caractère trop métallique de l'échantillon.

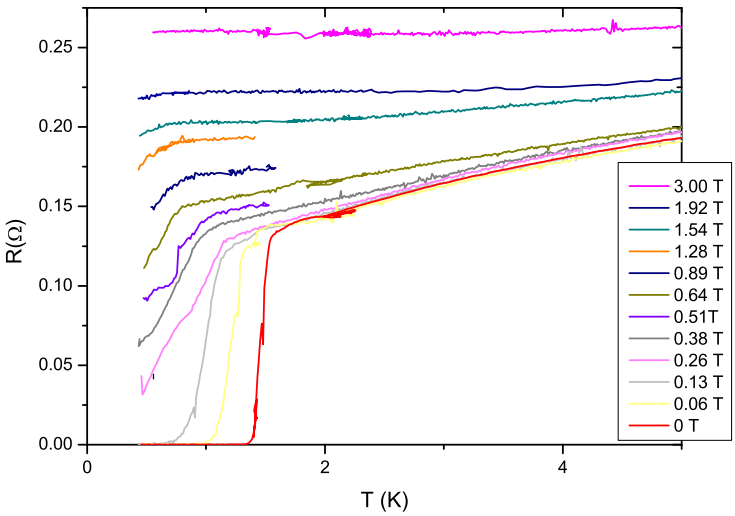

FIG. *5.17: Dépendance en température de la résistance de $(TMTSF)_2ReO_4$ (mesurée suivant a) à 10 kbar pour différents champs magnétiques appliqués parallèles à b.*

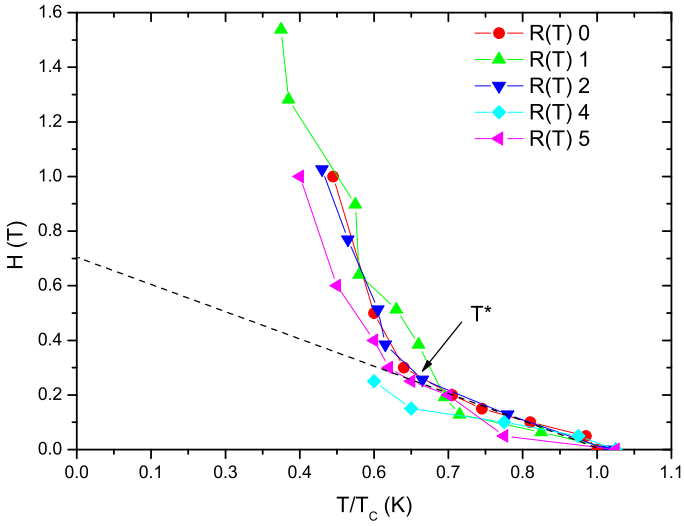

FIG. *5.18: Champ critique supérieur en fonction de la température critique pour les différentes trempes (10 kbar, $H \| b$, R mesuré suivant a).*

5.2.2 Mesures suivant c, champ magnétique parallèle à c

Nous nous sommes concentrés sur la détermination du champ critique supérieur pour différentes pressions supérieures à 10kbar. La détermination de H_{c2}, T_c est faite par la mesure des courbes de résistance en fonction de la température pour différents champs. La figure 5.19 présente ces caractéristiques obtenues pour la pression de 10.6 kbar.

La figure 5.20 présente l'évolution de H_{c2} en fonction de la pression. La dépendance en température de H_{c2} est linéaire près de T_c mais à partir d'une température qui dépend de la pression la caractéristique prend une courbure vers le haut. Plus la pression augmente, plus la température (T^*) (à partir de laquelle le champ critique augmente plus fortement) diminue et moins la courbure est marquée.

5.3 Discussion

Les preuves de la coexistence ont été établies dans les chapitres précédents. La supraconductivité doit être inhomogène dans le domaine de pression où cette coexistence apparaît (8 kbar < P < 10.7 kbar). Pour nous abstraire du cas complexe où la supraconductivité est en coexistence à la fois avec la phase isolante mais aussi avec la phase onde de densité de spin, nous nous concentrerons sur l'étude de la coexistence pour des pressions supérieures ou égales à 10 kbar où la phase ODS n'est plus présente. Une des démonstrations expérimentales de cette inhomogénéité est la grande variation du courant critique à 10kbar (R mesuré suivant a) en fonction des différentes trempes réalisées. Ceci va nous permettre de quantifier les fractions volumiques des phases supraconductrice et isolante dans le volume. Nous pouvons relier la variation du courant critique au changement de section effective des domaines supraconducteurs dans la situation de coexistence SC/isolant. L'autre manifestation expérimentale de cette inhomogénéité est l'évolution des caractéristiques (H_{c2}, T_c) en fonction de la pression. D'une part, la forme des ces caractéristiques va nous permettre de discriminer entre les différents modèles d'organisation de la phase supraconductrice proposés au chapitre 4. D'autre part, la valeur de T^* (température à partir de laquelle le champ critique supérieur prend une courbure vers le haut) va nous permettre de remonter à la distance entre les régions supraconductrices.

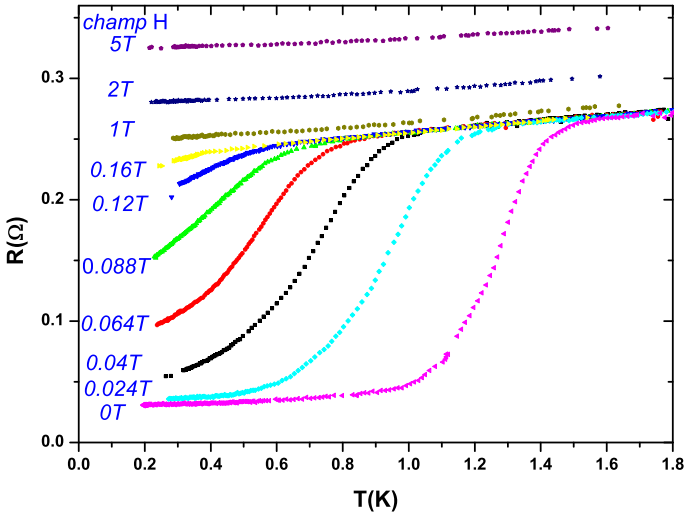

FIG. *5.19: Dépendance en température de la résistance (mesurée suivant c) de $(TMTSF)_2ReO_4$ à 10.6 kbar pour différents champs magnétiques appliqués parallèles à c.*

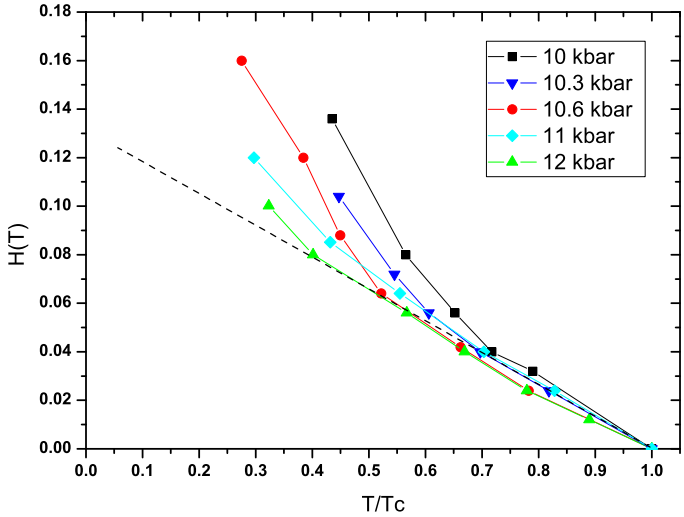

FIG. *5.20: Champ critique supérieur en fonction de la température critique pour différentes pression ($H \| c$, R mesuré suivant c).*

Trempe	5	2	1	4
I_c	5	6.6	17.3	34.6
(a) Fraction volumique c (vol%)	4	5.3	13.8	27.7
(b) Fraction volumique c (vol%)	0.5	1.5	3.3	5

TAB. *5.1: Courants critiques et fractions volumiques de la phase supraconductrice pour les différentes trempes à 10 kbar. La détermination (a) correspond à celle par le courant critique tandis que (b) correspond à celle du chapitre 4 par les mesures de résistivités.*

5.3.1 Supraconductivité inhomogène : quantification des fractions des domaines SC/isolant à 10kbar.

Nous faisons l'hypothèse que l'échantillon dans ce régime inhomogène est un composite de deux matériaux, ces matériaux ont les propriétés de l'échantillon à 12 kbar (état fondamental purement SC) et 1 bar (état fondamental purement isolant). Le problème est le manque de mesures du courant critique dans l'état purement supraconducteur. Nous allons supposer que la densité de courant critique dans $(TMTSF)_2ReO_4$ pour la supraconductivité homogène (à 12 kbar) est la même que dans $(TMTSF)_2PF_6$ à 11kbar [8] : $J_c = 200A/cm^2$. Puisque la T_c est presque constante à 10 kbar pour les différentes trempes, la densité de courant critique devrait l'être aussi. Dans le régime inhomogène, nous pouvons modéliser l'échantillon comme des canaux isolant et supraconducteur alternés. Par simplicité, les canaux sont supposés s'étendre longitudinalement d'un bout à l'autre de l'échantillon. Les différentes trempes correspondent à des changements de la section des canaux supraconducteurs et des canaux isolants. Nous avons utilisé l'approximation grossière que la fraction supraconductrice c est indépendante de la température, cette approximation semble valable dans le petit intervalle de température qui nous intéresse. Dans le régime inhomogène, la fraction supraconductrice de la section de l'échantillon est donnée par la valeur de J_c divisée par $J_{cMAX} = 200A/cm^2$. Plus la trempe est lente, moins on stabilise de fraction supraconductrice et la densité de courant critique est abaissée. La table 5.1 présente la fraction volumique en volume pour cent de la phase supraconductrice présente dans le volume pour les différentes trempes à 10kbar (I_c mesurés à 0.4K).

Pour comparaison, nous avons mis dans la table les valeurs de la fraction volumique obtenues par les mesures de résistivités (équation 4.6, page 99). Les valeurs obtenues pour la fraction volumique sont assez élevées mais cohérentes avec les résultats de résistivités. Comme ces valeurs sont proportionnelles à la valeur prise pour le courant critique en supraconductivité homogène, on peut déterminer cette valeur par les meures de résistivité :

$J_{cMAX'} \approx 700 A/cm^2$. Cette valeur estimée reste tout à fait cohérente avec celle dans (TMTSF)$_2$PF$_6$ que nous avions prise comme base de départ.

5.3.2 Supraconductivité anisotrope

Les résultats de l'anisotropie ρ_c/ρ_a du chapitre 4 nous ont amené à envisager différents modèles de texture pour l'organisation de la phase supraconductrice dans le régime de coexistence. Il reste trois cas de figures compatibles avec les résultats de transport exposés dans le chapitre 4 : plans conducteurs perpendiculaires à c, filaments conducteurs parallèles à b et filaments conducteurs parallèles à a. Le premier cas était déjà bien écarté par les mesures de transport et les résultats des champs critiques supérieurs exposés dans ce chapitre vont nous permettre de trancher définitivement.

Si nous considérons le cas de plans conducteurs perpendiculaires à c, nous nous retrouvons dans la cas d'un supraconducteur lamellaire. Dans la configuration du champ magnétique appliqué parallèle à c, nous devrions obtenir pour le champ critique les caractéristiques typiques du champ perpendiculaire aux plans dans un supra lamellaire : comparables à celle d'une supraconductivité en volume avec une courbure vers le bas. Ce n'est pas du tout ce que nous obtenons pour les mesures suivant c.

Nous pouvons donc définitivement éliminer l'hypothèse de plans perpendiculaires à c. De même, vu la similarité très forte entre les variations de H_{c2} observées expérimentalement pour $H\|b$ (figure 5.18) et $H\|c$ (figure 5.20), et la différence attendue théoriquement entre les cas champ parallèle (figure 5.6) et champ perpendiculaire (figure 5.5) aux filaments, il semble finalement assez clair que les filaments sont perpendiculaires à c et à b et sont donc selon a.

Les caractéristiques (H_{c2}, T_c) obtenues sont en bon accord avec les prévisions théoriques d'une supraconductivité granulaire ou filamentaire avec le champ perpendiculaire aux grains/filaments. Le champ critique supérieur évolue linéairement au voisinage de T_c puis à partir d'une température T^*, il augmente fortement. De plus, plus la pression augmente plus la valeur de T^* diminue, et les caractéristiques tendent à retrouver le forme attendue pour une supraconductivité homogène. T^* est reliée à la longueur de cohérence et à la distance entre les filaments/grains (d) par la relation 5.16 :

$$\xi_\perp(T^*) = \frac{d}{\sqrt{2}} \tag{5.22}$$

À noter que la relation entre la température de découplage T^* et la distance entre les objets supraconducteurs est commune aux différents modèles : supraconductivité lamellaire [90, 88] (section 5.1.3), supraconductivité filamentaire [93] (section 5.1.4) et supraconductivité granulaire[94] (section 5.1.5). Si on tient compte que le matériau entre les régions SC est un semiconducteur, on devrait avoir des vortex Josephson. Cette image ne change pas le modèle ni les valeurs attendues.

Grâce à l'extrapolation de la relation $H_{c2}(T) = \phi/2\pi\xi_\perp^2(T)$ pour T=0, à 10 kbar nous pouvons déterminer $\xi_{\perp c}(0) = \sqrt{\xi_a\xi_b}(0) = 50nm$ et $\xi_{\perp b}(0) = \sqrt{\xi_a\xi_c}(0) = 22nm$. L'anisotropie à 10kbar est donc $\xi_b/\xi_c(0) = 5.4$. Si nous prenons pour $\xi_a(0)$, la valeur déterminée dans $(TMTSF)_2ClO_4$ à pression ambiante par Murata *et al* [98], soit 100nm, on trouve $\xi_b(0) = 25nm$ et $\xi_c(0) = 5nm$ (inférieur au paramètre c). On en déduit que les longueurs de cohérences sont reliées par la relation $\xi_a : \xi_b : \xi_c = 20 : 5 : 1$ à 10 kbar dans $(TMTSF)_2ReO_4$.

À 10 kbar, T^* est le même quelque soit la trempe, cela veut dire que la distance entre les filaments ne change pas mais que c'est leur taille qui varie avec la vitesse de refroidissement. Nous pouvons évaluer cette distance entre les régions supraconductrices. $\xi_\perp(T^*)$ est obtenue en extrapolant le régime linéaire de H_{c2} près de T_c ($H_{c2}(T) = \phi/2\pi\xi_\perp^2(T)$) pour $T = T^*$. On en déduit d :

$$d = \sqrt{2}\xi_\perp(T^*) = \sqrt{\frac{\phi}{\pi H_{c2}(T^*)}} \tag{5.23}$$

Le tableau 5.2 résume les valeurs des distances entre filaments supraconducteurs obtenues en fonction de la pression. Quand la pression augmente, T^* diminue, ce sont donc les distances entre les objets supraconducteurs qui diminuent, ce qui est en faveur d'un scénario où le nombre de filaments ou de grains augmente avec la pression.

Pour 10 kbar, on obtient une distance entre les filaments dans la direction b de 130nm et dans la direction c de 50nm. Pour obtenir la taille des filaments, il faudrait avoir la valeur du champ critique supérieur pour T=0, ce qui ne nous est pas accessible expérimentalement. Nous pouvons extrapoler "à vue" grossièrement la valeur de H_{c2} à fort champ à T=0 en utilisant le schéma de la figure 5.7. Si on prend $H_{c2\|b} \approx 2.5T$ et $H_{c2\|c} \approx 0.22T$, on obtient $R_b \approx 40nm$ et $R_c \approx 8nm$ en utilisant la formule 5.20. Nous remarquons d'ailleurs que notre estimation du rapport R_b/R_c est de 5, voisin du rapport

Pression (kbar)	b(nm)	c(nm)
10	130	50
10.3	105	
10.6	97	
11	94	
12	90	

TAB. *5.2: Distances entre les filaments supraconducteurs calculés grâce à l'expression 5.23 pour les différentes pressions.*

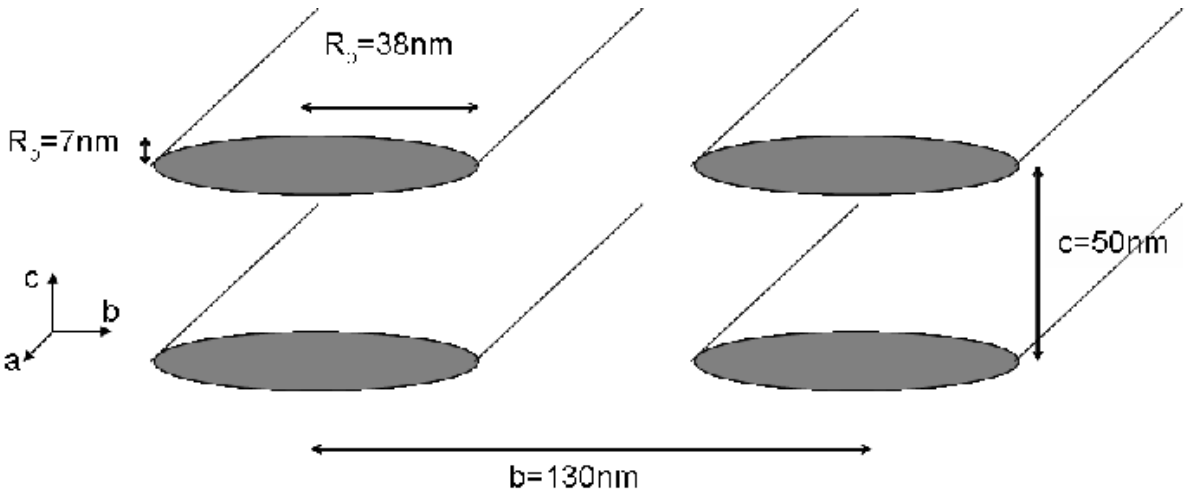

FIG. *5.21: Représentation à l'échelle des filaments supraconducteurs dans la matrice isolante de $(TMTSF)_2ReO_4$ à 10 kbar.*

ξ_b/ξ_c déterminé précédemment, ce résultat est donc logique. On en déduit que la taille des filaments est "mésoscopique" au sens où les tailles latérales des filaments sont de l'ordre des longueurs de cohérence dans les directions considérées. La figure 5.21 représente une vue à l'échelle des filaments supraconducteurs à 10kbar. Les filaments sont fortement anisotropes.

5.3.3 Conclusions

L'étude que nous avons mené sur la supraconductivité dans le régime de coexistence de l'état isolant et de l'état supraconducteur de $(TMTSF)_2ReO_4$ nous a permis de discriminer

entre les modèles de texture présentés à l'issu du chapitre 4 grâce aux caractéristiques des champs critiques supérieurs qui suivent le modèle d'une supraconductivité granulaire ou filamentaire. En conséquence, la supraconductivité apparaît granulaire ou filamentaire avec le grand axe selon a. La résistance suivant a tombant à zéro dés 10 kbar (figure 5.17) mais pas celle selon c (figure 5.19 à 10.6kbar), on en déduit que dés 10 kbar, la supraconductivité est filamentaire avec des filaments selon a. Le modèle de supraconductivité granulaire nous a permis d'estimer la section des filaments et de voir que celle-ci est de l'ordre des longueurs de cohérence selon b et c et que nous sommes donc en présence d'une coexistence à l'échelle mésoscopique. Cependant, en dessous de 9.8kbar, la résistance selon a ne tombe plus à zéro (figures 5.12 et 5.13) et donc nous sommes en présence d'une supraconductivité granulaire dont les caractéristiques réelles sont difficiles à cerner à cause des domaines ODS. L'arrangement relatif des différentes régions (ODS, SC, isolante) est quasiment impossible à déterminer. À l'autre bout de l'échelle de pression, la transition vers l'état supraconducteur homogène s'effectue d'une part par rapprochement des filaments entre eux (table 5.2) et d'autre part par augmentation de leur taille indiqué par une divergence de plus en plus faible du champ critique. Un résultat remarquable est qu'il ne semble pas exister de régions de pression où ces filaments s'agrègent pour former des plans.

Conclusion Générale

L'objectif de ce travail était d'obtenir le diagramme de phase température pression du composé moléculaire quasi-unidimensionnel $(TMTSF)_2ReO_4$ afin de mieux comprendre la coexistence de phase isolant-métal. Pour conclure ce mémoire, nous proposons un nouveau diagramme de phase présenté en figure 5.22 qui récapitule les principales avancées de ce travail.

La phase haute température, au dessus des transitions de mise en ordre des anions, est celle classique des composés $(TMTSF)_2X$. Nous avons établi que le $(TMTSF)_2ReO_4$ se situe à environ 1kbar à gauche de $(TMTSF)_2PF_6$ dans le diagramme de phase générique.

La transition de mise en ordre des anions basse pression selon le vecteur d'onde q_2=(1/2,1/2,1/2) vient rompre la vision classique de conducteur organique quasi-1D en entrainant un état isolant de bande à basse température. Cette transition est du premier ordre faible. Nous proposons deux régimes pour la conductivité du composé : un régime activé juste en dessous de la transition suivit d'un régime de localisation dit de "Variable Range Hopping" : Mott 1D à basse pression vers Mott 2D à plus forte pression. À basse pression et basse température, nous suggérons l'existence une transition de Mott dans la bande d'impuretés résiduelles du composé.

La transition de mise en ordre d'anions haute pression selon le vecteur d'onde q_3=(0,1/2,1/2) conserve le caractère métallique haute température du composé. C'est une transition du second ordre. Elle n'est décelable nettement par les mesures de transport que dans la direction a. Cela soulève la question de la dimensionnalité du transport et de sa cohérence dans cette zone de température et de pression.

Dans la zone de pression où les deux transitions de mise en ordre des anions se superposent en température (de $\approx 8kbar$ à $\approx 10.7kbar$), il y a coexistence entre les deux

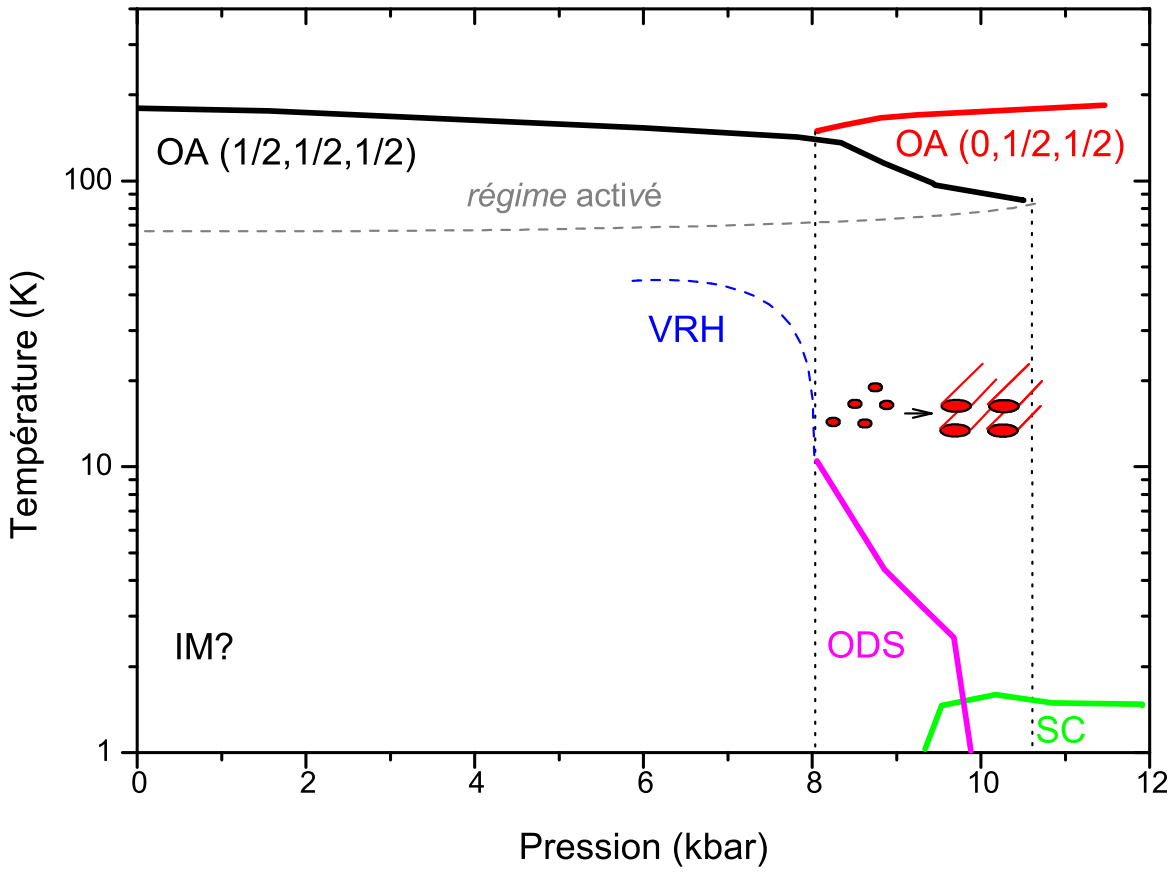

FIG. *5.22: Diagramme de phase température pression proposé pour $(TMTSF)_2ReO_4$. OA=ordre d'anion, IM=isolant de Mott, VRH=Variable Range Hopping, ODS=onde de densité de spin, SC=supraconductivité.*

ordres d'anions en dessous de la transition selon q_2 de premier ordre. C'est à dire qu'il y a coexistence entre la phase isolant de bande liée à l'ordre q_2 et la phase métallique (avec ses instabilités : onde de densité de spin et supraconductivité) liée à l'ordre q_3. Cette coexistence a été confirmée pour la première fois par des mesures de RMN. Les mesures de transport dans cette zone sont riches d'enseignement : nous avons établi qu'il existe une très forte augmentation de l'anisotropie dans la zone de coexistence, ce qui suggère une auto-organisation dans la direction de plus grande conductivité a des parties métalliques dans la matrice isolante. Nous proposons un modèle de texture en grains et filaments conducteurs orientés préférentiellement suivant a :

1. À partir de 8kbar, la transition métal-isolant q_2 n'est pas complète et il reste des îlots d'ordre d'anion q_3 dans la matrice isolante d'ordre q_2. Ces îlots transitent à basse température vers un état onde de densité de spin.
2. À partir de 9.2kbar, une transition vers un état supraconducteur apparaît sous la transition onde de densité de spin. Entre 9.2 et 9.8kbar, nous sommes en présence d'une triple coexistence à basse température : isolant/ODS/SC. Les régions SC existent sous forme de grains.
3. Au dessus de 9.8kbar, seule reste la transition supraconductrice. Les mesures de champ critique supérieur en régime supaconducteur à 10kbar nous ont permis d'établir la forme anisotrope des filaments ainsi que leur espacement. Quand la pression augmente, la taille et le nombre de filaments augmentent.
4. Vers approximativement 10.7kbar, la supraconductivité est homogène : l'ordre d'anion q_3 est établi dans tout l'échantillon.

Questions ouvertes

La comparaison de la coexistence isolant-métal(supraconducteur) dans $(TMTSF)_2ReO_4$ et de la coexistence ODS-métal(supraconducteur) dans $(TMTSF)_2PF_6$ pose plusieurs questions. En effet, les premiers résultats de champ critique supérieur sur $(TMTSF)_2PF_6$ dans le régime de coexistence ne semblent pas en accord avec ceux exposés sur $(TMTSF)_2ReO_4$ dans cette thèse. On peut se demander tout d'abord si la différence entre ces résultats réside dans le fait que la phase isolante dans $(TMTSF)_2PF_6$ soit magnétique, ce qui introduit des termes supplémentaires dans l'énergie libre. Une autre possibilité est que la différence soit liée à l'origine différente de la coexistence dans ces deux composés,

en effet l'origine de la coexistence dans $(TMTSF)_2PF_6$ est électronique, tandis que dans $(TMTSF)_2ReO_4$ elle est structurale.

D'autre part, la divergence du champ critique observée pour certaines directions du champ magnétique est actuellement attribuée à une supraconductivité de type triplet qui seule permet d'expliquer le franchissement de la limite de Pauli. L'approche développée dans cette thèse n'a absolument pas tenu compte de cette possibilité : nous avons fait une approche simple sans faire appel à un changement de symétrie du paramètre d'ordre sous champ magnétique. Cette approche nous a permis d'expliquer l'ensemble des phénomènes observés. Cela est-il vrai pour tous les systèmes et ce quelque-soit l'orientation du champ magnétique ?

Plusieurs questions se posent également sur l'état isolant :

- On observe une apparente continuité entre l'état de Variable Range Hopping et l'état ODS : Y-a-t'il du magnétisme dans le régime où le transport est de type VRH ?
- Nous avons suggéré l'existence d'une transition de Mott à basse température et basse pression. Une analogie entre un sel à transfert de charge semiconducteur organique et un semiconducteur inorganique classique est-elle possible ? Des mesures d'effet Hall permettraient d'apporter des éléments de réponse.

Bibliographie

[1] N.D. Mathur et P. Littlewood. *Physics Today*, **56**, p.25 (2003).

[2] J. Orenstein et A.J. Millis. *Science*, **288**, p.468 (2000).

[3] R.A. Fisher, F. Bouquet, N.E. Philips, M.F. Hundley, P.G. Pagluiso, J.L. Sarrao, Z. Fisk, et J.D. thompson. *Phys. Rev. B*, **65**, p.224509 (2002).

[4] E. Dagotto, T. Hotta, et A. Moreo. *Physics Reports*, **344**, p.1 (2001).

[5] S. Lefebvre, P. Wzietek, S. Brown, C. Bourbonnais, D. Jérome, C. Mézière, M. Fourmigué, et P. Batail. *Phys. Rev. Lett.*, **85**, p.5420 (2000).

[6] H. Ito, T. Ishiguro, M. Kubota, et G. Saito. *J. Phys. Soc. Jpn*, **69**, p.2987 (1996).

[7] P. Limelette, P. Wzietek, S. Florens, A. Georges, T.A. Costi, C. Pasquier, D. Jérome, C. Mézière, et P. Batail. *Phys. Rev. Lett.*, **91**, p.16401 (2003).

[8] T. Vuletić, P. Auban-Senzier, C. Pasquier, S.Tomić, D. Jérome, M. Héritier, et K. Bechgaard. *Eur. Phys. J. B*, **25**, p.319 (2002).

[9] I.J. Lee, M.J. Naughton, et P.M. Chaikin. *Phys. Rev. Lett.*, **88**, p.207002 (2002).

[10] K. Bechgaard, C.S. Jacobsen, K. Mortensen, H.J. Pedersen, et N. Thorup. *Solid State Comm.*, **33**, p.1119 (1979).

[11] D. Jérome, A. Mazaud, M. Ribault, et K. Bechgaard. *J. Phys. Lett.*, **41**, p.L95 (1980).

[12] D. Jérome. *Chem. Rev*, **104**, p.5565 (2004).

[13] S. Ravy. *Chem. Rev.*, **104**, p.5609 (2004).

[14] D. Jérome et C. Pasquier. chapter One dimensional organic superconductors. Springer Verlag, 2005.

[15] P. Batail, editeur. *Molecular Conductors*, volume 104. Chem. Rev., 2004.

[16] C. Bourbonnais et D. Jérome. *in Adv. in Synth. Metals*, pages p.206–261. P. Bernier and S. Lefrant and G.Bidan editors, Elsevier, 1999.

[17] L. Ducasse, M. Abderrabba, J. Hoarau, M. Pesquer, B. Gallois, et J. Gaultier. *J. Phys. C*, **19**, p.3805 (1986).

[18] J.-P. Pouget et S. Ravy. *J. Phys. I*, **6**, p.1501 (1996).

[19] C. Bourbonnais et L. G. Caron. *Physica*, **143B**, p.450 (1986).

[20] C. Bourbonnais et L.G. Caron. *Europhys. Lett.*, **5**, p.209 (1988).

[21] F. Nad, P. Monceau, et J.M. Fabre. *J. Phys. IV France*, **9**, p.Pr–10–361 (1999).

[22] D.S. Chow, F. Zamborsky, B. Alavi, D.J. Tantillo, A. Baur, C.A. Merlić, et S.E. Brown. *Phys. Rev. Lett.*, **85**, p.1698 (2000).

[23] H. Seo et H. Fukuyama. *J. Phys. Soc. Japan*, **66**, p.1249 (1997).

[24] L. Balicas, K. Behnia, W. Kang, E. Canadell, P. Auban-Senzier, D. Jérome, et J. Fabre. *J. Phys. I*, **4**, p.1539 (1994).

[25] R. Moret, J. P. Pouget, R. Comès, et K. Bechgaard. *J. Phys. (France)*, **46**, p.1521 (1985).

[26] H. Schwenk, K. Andres, et F. Wudl. *Phys. Rev. B*, **29**, p.500 (1984).

[27] R. Moret, S. Ravy, J. P. Pouget, R. Comés, et K. Bechgaard. *Phys. Rev. Lett.*, **57**, p.1915 (1986).

[28] S. Tomić, J.R. Cooper, D. Jérome, et K. Bechgaard. *Phys. Rev. Lett.*, **62**, p.462 (1989).

[29] W. Kang, S.T. Hannaks, L.Y. Chiang, R. Upasani, et P.M. Chaikin. *Phys. Rev. Lett.*, **65**, p.2812 (1990).

[30] J.P. Pouget, R. Moret, R. Comès, K. Bechgaard, J.-M. Fabre, et L. Giral. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **79**, p.129 (1982).

[31] G. Rindorf, N. Thorup, et H. Soling. *Acta Cryst.B*, **38**, p.2805 (1982).

[32] C.S. Jacobsen, H.J. Pedersen, K. Mortensen, G. Rindorf, N. Thorup, J.B. Torrance, et K. Bechgaard. *J. Phys. C.*, **15**, p.2651 (1982).

[33] C.S. Jacobsen, D.B. Tanner, et K. Bechgaard. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **79**, p.261 (1982).

[34] K. Bechgaard, M. Carneiro, F.B. Rasmussen, M. Olsen, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, p.2440 (1981).

[35] N. Thorup, G. Rindorf, H. Soling, et K Bechgaard. *Acta Crystallogr. B*, **37**, p.1236 (1981).

[36] J.-P. Pouget, R. Moret, R. Comes, et K. Bechgaard. *J. Phys. (Paris) Lett*, **42**, p.543 (1981).

[37] R. Moret, J.-P. Pouget, R. Comes, et K. Bechgaard. *Phys. Rev. Lett.*, **49**, p.1008 (1982).

[38] R. Bruinsma et V. J. Emery. *Journal de Physique*, **C3**, p.1115 (1983).

[39] S.S.P. Parkin, D. Jerome, et K. Bechgaard. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **79**, p.213 (1981).

[40] L. Brossard, S. Tomić, D. Mailly, D. Jérome, M. Ribault, et K. Bechgaard. *Physica B*, **143**, p.409 (1986).

[41] S. Tomić, D. Jerome, et K. Bechgaard. *J. Phys. C. : Solid State Phys.*, **17**, p.L11 (1984).

[42] A. Abragam. *The principles of nuclear magnetism*. Oxford University press., London, 1973.

[43] C.P. Slichter. *Principles of Magnetic Resonance*. Spinger-Verlag, Berlin, 1989.

[44] B. Gotschy, P. Auban-Senzier, A. Farall, C. Bourbonnais, D. Jérome, E. Canadell, R.T. Henriques, I. Johansen, et K. Bechgaard. *J. Phys. I France*, **2**, p.677 (1992).

[45] F. Creuzet. Thèse de doctorat, Université de Paris XI, 1987.

[46] B. Korin-Hamzić, E Tafra, A. Basletı‘c, G. Untereiner, et M. Dressel. *Phys. Rev. B*, **67**, p.014513 (2003).

[47] L Forró, K. Biljakovic, et K. Cooper, J. R. ans Bechgaard. *Phys. Rev. B.*, **29**, p.2839 (1984).

[48] C.S. Jacobsen, D.B. Tanner, et K. Bechgaard. *Phys. Rev. Lett.*, **46**, p.1142 (1981).

[49] P. Auban-Senzier, D. Jérome, C. Carcel, et J.M. Fabre. *J.Phys.IV France*, **114**, p.41 (2004).

[50] J. Moser, M. Gabay, P. Auban-Senzier, D. Jérome, K Bechgaard, et J.M. Fabre. *Eur. Phys. J. B.*, **1**, p.39 (1998).

[51] Y.J. Jo, Haeyong Kang, et W. Kang. *Synth. Met.*, **120**, p.1043 (2001).

[52] H. Mathieu. *Physique des semiconducteurs et des composants électroniques*. Masson, 1990.

[53] S. Kobayashi, Y. Monden, et W. Sasaki. *Solid State Commun.*, **30**, p.661 (1979).

[54] Y. Ootuka, F. Komori, S. Monden, Y. ans Kobayashi, et W. Sasaki. *Solid State Commun.*, **33**, p.793 (1980).

[55] G. Horowitz, D. Fichou, X. Peng, et P. Delannoy. *J. Phys. France*, **51**, p.1489 (1990).

[56] B.I. Shklovskii et A.L. Efros. *Electronic Properties of Doped Semiconductors*. Springer, New-York, 1984.

[57] N.F. Mott et E.A. Davis. *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*. Clarendon Press, Oxford, 1979.

[58] M. Lakner et H.v. Löhneysen. *Phys. Rev. Lett.*, **63**, p.648 (1989).

[59] M. Migliuolo et T.G. Castner. *Phys. Rev. B*, **38**, p.11593 (1988).

[60] U. Fasol et E. Dormann. *Phys. Rev. B*, **66**, p.075207 (2002).

[61] N. F. Mott. *J. Non-Cryst. Solids*, **1**, p.1 (1968).

[62] A.L. Efros et B.I. Shklovslii. *J. Phys. C*, **8**, p.L49 (1975).

[63] A.N. Ionov, I.S. Shlimak, et M.N. Matveev. *Solid State Commun.*, **47**, p.763 (1983).

[64] M.M. Fogler, S. Teber, et B.I. Shklovskii. *Phys. Rev. B.*, **69**, p.035413 (2004).

[65] S Tomić. Thèse de doctorat, Université de Paris Sud, 1989.

[66] O. Traetteberg, G. Kriza, C. Lenoir, Y-S. Huang, P. Batail, et D. Jérome. *Phys. Rev. B*, **49**, p.409 (1994).

[67] W. Kang, J.R. Cooper, et D. Jérome. *Phys. Rev. B.*, **43**, p.1264 (1991).

[68] S. Tomić, J.R. Cooper, W. Kang, D. Jérome, et K. Maki. *J.Physique I France*, **1**, p.1603 (1991).

[69] G. Kriza, G. Quirion, O. Traetteberg, et D. Jérome. *Europhys. Lett.*, **16**, p.585 (1991).

[70] S. Donovan, M. Dressel, Y. Kim, L. Degiorgi, G. Grüner, et Wonneberger W. *Phys. Rev. B*, **49**, p.3363 (1994).

[71] F. Zamborszky, G. Szeghy, G. Abdussalam, et G. Mihaly. *Phys. Rev. B*, **60**, p.4414 (1999).

[72] M. Petravić, L Forró, J.R. Cooper, et F. Lévy. *Phys. Rev. B*, **40**, p.8064 (1989).

[73] J. McCarteen, M. Maher, T.L. Adelman, et R.E. Thorne. *Phys. Rev. Lett.*, **63**, p.2841 (1989).

[74] G. Mihály, T. Chen, T.W. Kim, et G. Grüner. *Phys. Rev. B*, **38**, p.3602 (1988).

[75] R. Duprat et C. Bourbonnais. *Eur. Phys. J. B*, **21**, p.219 (2001).

[76] H. Wilhelm, D. Jaccard, R. Duprat, C. Bourbonnais, D. Jérome, J. Moser, C. Carcel, et J.M. Fabre. *Eur. Phys. Jour. B*, **21**, p.175 (2001).

[77] Y. Ando, K. Segawa, S. Komiya, et A.N. Lavrov. *Phys. Rev. Lett.*, **88**, p.137005 (2002).

[78] C. Renner. Communication privée, 2005.

[79] R.L. Greene et E.M. Engler. *Phys. Rev. Lett.*, **45**, p.1587 (1980).

[80] L.J. Azevedo, J.E. Schirber, J.M. Williams, M. Beno, et D. Stephens. *Phys. Rev. B*, **30**, p.1570 (1984).

[81] D. Jérome. dans J. P. Farges, editeur, *Organic Conductors*, page 405. M. Dekker, New York, 1994.

[82] M. Tinkham. *Introduction to superconductivity*. Mc Graham-Hill, Singapour, 2me édition, 1996.

[83] D. Feinberg et C. Villard. *Phys. Rev. Lett.*, **65**, p.919 (1990).

[84] W. Lawrence et S. Doniach. dans Eizo Kanda, editeur, *Proceedings of the 12th International Conference on Low Temperature Physics*, page 361, 1971.

[85] L. Schimmele et H. Kronmüllerand H.Teichler. *Phys. Stat. Sol. B*, **147**, p.361 (1988).

[86] M. Tachiki et S. Takahashi. *Solid State Commun.*, **70**, p.291 (1989).

[87] M. Tachiki et S. Takahashi. *Solid State Commun.*, **72**, p.1083 (1989).

[88] R.A. Klemm, A. Luther, et M.R. Beasley. *Phys. Rev. B.*, **12**, p.877 (1975).

[89] G. Deutscher, M. Rappaport, et Z. Ovadyahu. *Solid State Commun.*, **28**, p.493 (1978).

[90] D. Feinberg. *J. Phys. III France*, **4**, p.169 (1994).

[91] N. Akaaboune. Thèse de doctorat, Université de Paris XI, 2002.

[92] Y.Shimojo, A.E.Kovalev, S.Kamiya, E.Ohmichi, T.Ishiguro, H.Yamochi, G.Saito, A.Ayari, et P.Monceau. *Physica B*, **294-295**, p.427 (2001).

[93] L.A. Turkevich et R.A. Klemm. *Phys. rev. B*, **19**, p.2520 (1979).

[94] G. Deutscher, O. Entin-Wohlman, et Y. Shapira. *Phys. Rev. B*, **22**, p.4624 (1980).

[95] D.U. Gubser, W.W. Fuller, T.O. Poehler, J. Stokes, D.O. Cowan, M. Lee, et A.N. Bloch. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **79**, p.225 (1982).

[96] R.L. Greene, P. Haen, S.Z. Huang, E.M. Engler, M.Y. Choi, et P.M. Chaikin. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **79**, p.183 (1982).

[97] K. Murata, H. Anzai, K. Kajimura, T. Ishiguro, et G. Saito. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **79**, p.283 (1982).

[98] K. Murata, M. Tokumoto, H. Anzai, K.Kajimura, et T. Ishiguro. *Japanese Jour. of Appl. Physics*, **Suppl. 26-3**, p.1367 (1987).

[99] L.P. Gorkov et D. Jérome. *J. Phys. Lett.*, **46**, p.L–643 (1985).

[100] I.J. Lee, P.M. Chaikin, et M.J. Naughton. *Phys. Rev. B*, **62**, p.R14669 (2000).

[101] J.I. Oh et M.J. Naughton. *Phys. Rev. Lett.*, **92**, p.67001 (2004).

[102] N. Joo. Communication privée. 2005.

[103] I.J. Lee, P.M. Chaikin, et M.J. Naughton. *Phys. Rev. B*, **65**, p.R180502 (2002).

[104] I.J. Lee, W. Wu, M.J. Naughton, et P.M. Chaikin. dans *Proceedings of the International Workshop on Electronic Crystals,ECRYS-2002*, volume Pr9, page 189. edited by S.Brazovskii, N.Kirova and P.Monceau, J. Phys. IV (France), 2002.

[105] S.Wanka, D.Beckmann, J.Wosnitza, E.Balthes, D.Schweitzer, W.Strunz, et H.J.Keller. *Phys. Rev. B*, **53**, p.9301 (1996).

[106] I. J. Lee, M. J. Naughton, G. M. Danner, et P. M. Chaikin. *Phys. Rev. Lett.*, **78**, p.3555 (1997).

[107] I.J.Lee, A.P.Hope, M.J.Leone, et M.J.Naughton. *Synth. Met.*, **70**, p.747 (1995).