



**HAL**  
open science

## Diagramme de phase (H,T) du supraconducteur organique (TMTSF)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub> faiblement désordonné

Nor-Eddine Akaaboune

► **To cite this version:**

Nor-Eddine Akaaboune. Diagramme de phase (H,T) du supraconducteur organique (TMTSF)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub> faiblement désordonné. Supraconductivité [cond-mat.supr-con]. Université Paris Sud - Paris XI, 2002. Français. NNT: . tel-00002215

**HAL Id: tel-00002215**

**<https://theses.hal.science/tel-00002215>**

Submitted on 2 Jan 2003

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



ORSAY  
N° d'ordre :

**UNIVERSITE DE PARIS-SUD  
UFR SCIENTIFIQUE D'ORSAY**

**THESE**

**Présentée**

**Pour obtenir**

**Le grade de DOCTEUR EN SCIENCES  
DE L'UNIVERSITE PARIS XI ORSAY  
Spécialité : Physique des Solides**

**PAR**

**Nor-Eddine AKAABOUNE**

**Sujet :**

**Diagramme de phase (H,T) du supraconducteur  
organique (TMTSF)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub> faiblement désordonné**

Soutenue le.....**24 Septembre 2002**.....devant la Commission d'examen

**MM. Ch. SIMON  
D. POILBLANC  
C. PASQUIER  
M. HERITIER  
D. JEROME**

**Rapporteur  
Rapporteur**

**Président**

# Remerciements

*L'ensemble du travail de recherche présenté dans ce mémoire de thèse a été effectué dans le groupe de hautes Pressions- Transport, au laboratoire de physique des solides de l'université Paris Sud, Orsay et je remercie Jean Charvolin de m'avoir accueilli dans ce laboratoire, ainsi que Jean-Paul Pouget.*

*Je suis très reconnaissant à Denis Jérôme de m'avoir accueilli dans son groupe, orienté, conseillé et de m'avoir fait profiter de son expérience. Je lui dis du fond de mon cœur : Merci.*

*Je tiens à remercier chaleureusement le Pr. Michel Héritier, à la fois de l'attention qu'il a bien voulu prêter à mon travail, ainsi que pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury de ma thèse. Je le remercie également d'être mon parrain.*

*Je remercie tout particulièrement Charles Simon et Didier Poilblanc, pour le travail auquel ils se sont engagés en acceptant d'être les rapporteurs de ce mémoire. C'est un grand honneur pour moi qu'ils en soient les rapporteurs.*

*Je témoigne ma reconnaissance à tous les membres du groupe Hautes Pressions. Je remercie Pascale Auban- Senzier pour son aide et ses conseils au cours des mesures. Jean –Paul Cromières (ça marche!) a toujours fait preuve à mon égard d'une gentillesse et d'une grande disponibilité à répondre à toutes mes questions. Je salue enfin Pawel Wzietek, Patrice Limelette, Tomislav Vuletic et Anja Wolter.*

*Claude Pasquier, je tiens à t'exprimer toute ma gratitude. Sans lui, ce travail ne serait ce qu'il est. Il a su dirigé cette thèse avec tant d'enthousiasme et d'énergie. Par de nombreuses discussions, il a éclairci ma compréhension des phénomènes liés à la supraconductivité et m'a apporté un soutien permanent à l'avancement de cette thèse. Sa disponibilité, ses qualités pédagogiques et sa compétence m'ont apporté un encadrement déterminant dans toutes les phases de cette thèse. Il m'a initié aux techniques expérimentales délicates à très basse température. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde amitié.*

*Je remercie également Gilles Guillier pour son aide et son soutien permanent tout au long de l'amélioration du fonctionnement de la dilution. Notre objectif d'atteindre les 25mK de température nous ont permis de surmonter toutes les obstacles rencontrés.*

*J'exprime toute ma reconnaissance aux théoriciens du 510, en particulier, Thierry Giamarchi pour ses explications fructueuses et éclaircissantes à l'influence du désordre sur les propriétés du réseau de vortex dans le sel perchlorate. Pour cette même raison, je remercie Michel Héritier, Pascal Lederer, Nicolas Depuis pour l'intérêt qu'ils ont prêté à mes mesures de transport non linéaire dans les phases induites sous champ magnétiques.*

*Je remercie K.Bechgaard et A.Moradpour pour les échantillons qu'ils m'ont fourni pour cette thèse.*

*Je remercie l'ensemble du personnel administrative et les services généraux du bât 510 pour leur efficacité et leur qualité humaine, en particulier, Marie France Mariotto, Sophie Tourlet,*

*Christiane Séguy, Brigitte Le Guevel, Yvette Dufour, Sylvette Leroux, Annie Calteau, ...*

*Je remercie également les informaticiens du laboratoire pour leur aide à résoudre les problèmes en informatique.*

*Je salue tous les techniciens de l'Ateliers de LPS pour leur service. Ma pensée va également à André Le Moullec qui nous a quitté.*

*Jean -Pierre Sauvage m'a toujours assuré de l'Hélium ( tu en veux!) même dans les périodes les plus critiques, je le remercie très sincèrement.*

*En fin, je salue bien amicalement tous mes camarades thésards 'peuple de l'abîme' du moment agréables qu'on a passé ensemble. Que nous nous retrouvions un jour!*

*Mes remerciement vont au delà de l'horizon du laboratoire 510 et du monde de la physique des solides. Je tiens tout particulièrement et au fond de mon cœur à exprimer toute ma gratitude à ma mère qui m'a appris la joie de vivre et qui m'a apporté le soutien et l'encouragement durant toutes mes années d'études. Je lui dis, vous êtes une mère formidable. Je remercie chaleureusement ma mère là bas au Maroc merveilleuse pour son amour intense pour moi et pour ses prières au bon Dieu qui ne cessent pour que je réussisse.*

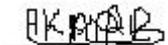
*Je remercie également mon père pour son affection, mes frères et mes sœurs pour ce que je suis.*

*J'en ai sûrement oublié beaucoup d'autres mais c'est au non de tous que je remercie de m'avoir fait connaître les autres et moi même.*

*Je serre très chaleureusement la main de tous les copines et copains que j'ai croisé.*

*Orsay , le 18 Septembre 2002*

**AKAABOUNE**

  
D.N

# Tables des matières

<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE I : Propriétés structurales et électroniques des sels de Bechgaard</b>	
<b>Introduction .....</b>	<b>10</b>
<b>1- Les conducteurs organiques quasi - unidimensionnels .....</b>	<b>12</b>
<i>1.1 : La structure cristalline de (TMTSF)<sub>2</sub>X .....</i>	<i>12</i>
<i>1.2 : Structure électronique .....</i>	<i>14</i>
<i>1.3 : Rôle des anions .....</i>	<i>15</i>
<b>2 - Propriétés physiques à basse température dans les sels de Bechgaard.....</b>	<b>17</b>
<i>2.1 : Cas de (TMTSF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> .....</i>	<i>17</i>
<i>2.2 : Cas de (TMTSF)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub> .....</i>	<i>20</i>
<b>Chapitre II : Propriétés des supraconducteurs de type II</b>	
<b>1- Traitement théorique des supraconducteurs anisotropes .....</b>	<b>24</b>
<i>1.1 : Modèle de Ginzburg – Landau .....</i>	<i>24</i>
<i>1.1.1 : Modèle 3D anisotrope.....</i>	<i>26</i>
<i>1.1.2 : Modèle de Lawrence et Doniach .....</i>	<i>27</i>
<i>1.2: Structure des Vortex.....</i>	<i>27</i>
<b>2- Propriétés particulières des supraconducteurs de type II.....</b>	<b>30</b>
<i>2.1 : Etat mixte et réseau de vortex .....</i>	<i>30</i>
<i>2.2 : Champs critiques .....</i>	<i>32</i>
<b>3- Diagramme de phase H-T.....</b>	<b>34</b>
<i>3.1- Supraconducteurs conventionnels de type II.....</i>	<i>34</i>
<i>3.1.1. Matériaux isotropes.....</i>	<i>34</i>
<i>3.1.2 : Matériaux anisotropes.....</i>	<i>35</i>
<i>3.2 : Crossover de dimensionnalité 3D-2D .....</i>	<i>35</i>
<b>4-Techniques expérimentales .....</b>	<b>38</b>
<b>4.1- Cryogénie .....</b>	<b>38</b>
<b>4.2- Mesures de transport électrique .....</b>	<b>38</b>
<i>4.2.1 : Configuration des contacts .....</i>	<i>38</i>
<i>4.2.2 : Mesure de la résistance et des caractéristiques V-I.....</i>	<i>39</i>
<b>5 - Les échantillons .....</b>	<b>39</b>
<b>CHAPITRE III : Diagramme de Phase H-T de (TMTSF)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub> relaxé pour H//c</b>	
<b>Partie I- Détermination du champ critique supérieur</b>	

<b>Introduction</b> .....	42
<b>I-1. Etudes des fluctuations supraconductrices</b> .....	44
1.1 : <i>Introduction</i> .....	44
<b>1.2 : Modèles théoriques des fluctuations à champ magnétique nul</b> .....	46
1.2.1 : <i>Théorie d'Aslamasov et Larkin</i> .....	46
1.2.2 : <i>Théorie de Maki et Thompson</i> .....	47
1.2.3 : <i>Modèle de Lawrence et Doniach</i> .....	48
<b>1-3 : Fluctuations supraconductrices sous champ magnétique</b> .....	50
1.3.1 : <i>Lois d'échelles des quantités de transport dans le régime fluctuatif</i> .....	51
1.1 : <i>Modèle de Tesanovic</i> .....	51
1.2 : <i>Modèle de Ullah et Dorsey</i> .....	53
<b>II-2 . Mesure de résistivité inter-plans sous champ magnétique</b> .....	53
2.1 : <i>Résultats</i> .....	55
2.2 : <i>Méthode d'analyse</i> .....	55
2.2.1 : <i>A champ magnétique nul</i> .....	59
2.2.2 : <i>En champ magnétique non nul</i> .....	62
2.2.3 : <i>Champ critique supérieur <math>H_{c2}(T)</math></i> .....	62
<i>Résumé</i> .....	62

## Partie II- Ligne de fusion de vortex

<b>Introduction</b> .....	64
<b>II-1- Effet des fluctuations thermiques sur le réseau de vortex</b> .....	65
<b>2- Transition Solide - Liquide de vortex</b> .....	66
2.1 : <i>Modèles théoriques pour la fusion</i> .....	67
2.2 : <i>Détermination de <math>H_{fusion}(T)</math></i> .....	70
<b>Résumé</b> .....	71

## Partie III- Phase liquide de vortex

<b>1 - Approche dynamique au problème de piégeage</b> .....	75
<i>Introduction</i> .....	75
<b>2 - Piégeage des vortex</b> .....	77
2.1 : <i>Dissipation dans l'état mixte</i> .....	77
2.2 : <i>Influence du piégeage sur la dynamique des vortex</i> .....	78
<b>3- Phase liquide des vortex : comportement thermiquement activé</b> .....	81
3.1 : <i>Résultats expérimentaux</i> .....	81
3.2 : <i>Mécanisme de déformation dans l'état liquide de vortex</i> .....	88
3.3 : <i>Energie plastique de déformation dans un système 3D</i> .....	89
<b>4- Comparaison avec les organiques 2D</b> .....	93
<b>Résumé</b> .....	94

Chapitre IV. Transport non linéaire dans la phase supraconductrice du  
(TMTSF)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub>

<b>Introduction</b> .....	95
<b>1- Position du problème</b> .....	96
1.1. <i>Configuration des contacts</i> .....	98
<b>2- Résultats de mesures à champ nul</b> .....	98
2.1 : <i>Caractéristiques V-I en fonction de la température</i> .....	98
2.2 : <i>Analyse des résultats de mesures en fonction de la température</i> .....	99
2.2.1 : <i>Variation de <math>I_c(T)</math></i> .....	99
2.2.2 : <i>Exploitation des résultats</i> .....	103
2.2.3 : <i>Comparaison de nos résultats avec la théorie BCS</i> .....	105
<b>Conclusion</b> .....	106
<b>3- Résultats de mesures sous champ magnétique</b> .....	107
3.1 : <i>Caractéristique V-I sous champ magnétique</i> .....	107
3.2 : <i>Analyse des résultats</i> .....	111
3.2.1 : <i>Variation de <math>I_c</math> en fonction du champ magnétique</i> .....	111
3.2.2 : <i>Analyse des résultats</i> .....	113

## Chapitre V : Effet de désordre sur les propriétés supraconductrices de (TMTSF)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub>

<b>I- Propriétés générales et aspect structural</b> .....	117
1- <i>Transition ordre- désordre des anions</i> .....	117
1.1 : <i>Aspect général</i> .....	119
1.2 : <i>Aspect structural</i> .....	122
1.3 : <i>Mécanisme de la transition de mise en ordre</i> .....	123
1.4 : <i>Autre forme de désordre dans les systèmes <math>Q 1 - D</math></i> .....	124
<b>II- Résultats expérimentaux</b> .....	124
<b>1- Influence du désordre sur les propriétés de transport dans (TMTSF)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub></b> .....	124
1.1- <i>L'état supraconducteur</i> .....	124
1.1.1 : <i>Transport linéaire</i> .....	124
<b>Discussion</b> .....	130
1.1.2. <i>Transport non linéaire : Caractéristique V-I à champ nul</i> .....	135

## Chapitre VI. Diagramme de phase H-T de (TMTSF)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub> pour H//b

<b>Introduction</b> .....	138
<b>1- Mesures de transport linéaire sous champ magnétique parallèle à l'axe b</b> .....	139
1.1 : <i>L'état «normal» haute température</i> .....	142
1.2 : <i>Le problème du champ critique supérieur pour H//b</i> .....	145
1.3 : <i>Structure du réseau de vortex dans l'état supraconducteur</i> .....	146
1.4 : <i>Phase liquide de vortex</i> .....	149
<b>2- Mesures de transport non linéaire</b> .....	150
<b>Résumé</b> .....	153
<b>Conclusion générale</b> .....	154

## Liste des figures

Variation de l'amplitude du paramètre d'ordre.....	7
I.1.Diagramme de phase P-T généralisé de TMTSF et TMTTF.....	11
I.2.Vue tridimensionnelle du conducteur organique.....	13
I.3.Diagramme de phase P-T de $(TMTSF)_2PF_6$ .....	19
I.4.Evolution de l'état fondamental de $(TMTSF)_2ClO_4$ en fonction du désordre.....	21
I.5.Diagramme de phase P-T de $(TMTSF)_2ClO_4$ .....	21
I.6.Courbes de résistivité en fonction de la température.....	22
I.7.Courbes de chaleur spécifique en fonction de la température.....	22
II.1.Vortex 3D anisotrope.....	29
II.2.Structure de vortex sous champ magnétique.....	29
II.3.Variation spatiale du champ local et du paramètre d'ordre autour du vortex.....	31
II.4.Diagramme de phase H-T du supraconducteur de type II isotrope.....	36
II.5.Diagramme de H-T du supraconducteur de type II anisotrope.....	36
I.1.Domaine des fluctuations dans un supraconducteur.....	50
I.2.Mesures de résistivité en fonction de la température en champ perpendiculaire.....	54
I.3.Variation de la conductivité en fonction de la dimensionnalité.....	57
I.4.Excès de conductivité en fonction de la température.....	58
I.5.Variation de la conductivité fluctuative pour différents champs magnétiques.....	59
I.6.Ajustement des fluctuations 3D et 2D dans $(TMTSF)_2ClO_4$ .....	61
I.7.Ligne $H_{c2}(T)$ dans $(TMTSF)_2ClO_4$ .....	63
II.1.Représentation lin-log de la résistivité.....	72
II.2.la ligne de fusion de $(TMTSF)_2ClO_4$ .....	73
II.3.Diagramme de phase H-T établi pour $(TMTSF)_2ClO_4$ .....	74
III.1.Schéma du mouvement des vortex.....	78
III.2.Potentiel effectif de piégeage.....	79
III.3.Représentation d'Arrhénius.....	83
III.4.Parties linéaires de la représentation d'Arrhénius.....	84
III.5.Préfacteur de l'énergie d'activation.....	86
III.6.Processus de déformations plastiques des vortex.....	88
III.7.Variation logarithmique de l'énergie d'activation.....	92
III.8.Résistivité en fonction de la température pour le composé 2D.....	94
IV.1.Extension du paramètre d'ordre.....	97
IV.2.Caractéristique courant tension de $(TMTSF)_2ClO_4$ à champ nul.....	100
IV.3.Variation du courant critique versus température.....	101
IV.4.Caractéristique courant tension à champ fixe.....	108
IV.5.Variation de $I_c(T)$ .....	109
IV.6.Caractéristique V-I pour différents champs.....	110
IV.7.Variation de $I_c(H)$ .....	112
IV.8.Fit exponentiel de $I_c(H)$ .....	115
V.1.Courbe de refroidissement à 24K.....	117
V.2.Résistance vs température pour différents degrés de désordre.....	117
V.3.Orientation des anions $ClO_4$ .....	120
V.4.Surface de Fermi de perchlorate.....	120
V.5.Les orientations possibles de $ClO_4$ dans la maille de TMTSF.....	121
V.6.Evolution de la résistance en fonction du désordre.....	125
V.7.Variation de $H_{c2}(T)$ .....	126

---

V.8. Variation de $H_{c2}^{1/2}(T)$ en fonction de $R_n$ .....	128
V.9. Evolution de $\xi$ et $l_m$ versus $R_n$ .....	128
V.10. Evolution de la ligne de fusion en fonction du désordre.....	131
V.11. Evolution de $U_0(T)$ vs le désordre.....	133
V.12. Caractéristique V-I vs le désordre.....	136
V.13. Fit $I_c(T)$ .....	137
VI.1. Résistance en fonction de T en H//b.....	141
VI.2. Diagramme de phase H-T de $(TMTSF)_2ClO_4$ pour H//b.....	142
VI.3. Représentation d'Arrhénius en H//b.....	143
VI.4. Variation de $\Delta_n$ et $R_0$ en fonction de H.....	144
VI.5. Différents critères pour déterminer la $T_c(H)$ .....	146
VI.6. Diagramme de phase prévisible pour un supraconducteur anisotrope pour H//b.....	147
VI.7. Réseau de vortex Josephson en H//b.....	149
VI.8. Energie de piégeage résiduelle .....	150
VI.9. Résistance différentielle en fonction du courant.....	151
VI.10. Résistance différentielle en fonction du courant pour $H=7T$ .....	152
VI.11. Fit exponentiel de $I_c(H)$ .....	152

## INTRODUCTION

Vingt ans après la découverte de la supraconductivité dans les sels de Bechgaard, en particulier dans le composé  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ , dont la température de transition ( $T_c=1.2\text{K}$ ) est voisine de celle de l'Aluminium, ces composés constituent toujours le sujet d'actualité de recherche dans le domaine de la physique de la matière condensée.

La dynamique de vortex et l'établissement précis de son diagramme de phase Champ-Température (H,T) dans le cadre des modèles développés pour les supraconducteurs anisotropes n'a jamais été menée.

Ce conducteur organique,  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  étudié dans cette thèse, présente une similarité au niveau des propriétés électroniques avec les conducteurs organiques 2D, comme le composé,  $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu(NCS)}_2$ . Dans les deux composés organiques la forte conductivité dans les plans (a b) provient de la forte délocalisation des électrons de la liaison  $\pi$  des carbones doublement liés. Cette structure de bande leur confère une forte anisotropie des propriétés de transport électronique, ce qui se traduit par un diagramme de phase très riche par des états fondamentaux, tels que la supraconductivité qui est en compétition avec l'état magnétique onde de densité de spin. Cependant, la différence fondamentale (outre la température critique de transition ( $T_c=10\text{K}$ ) élevée ) entre les deux composés réside dans la valeur des champs critiques supérieurs, dans le cas 2D,  $H_{c2}(0)=10\text{T}$ , est qui 50 fois l'ordre de grandeur dans notre composé  $H_{c2}(0)=0.2\text{T}$ . Dans le cas du composé  $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu(NCS)}_2$ ,  $\xi_c=1\text{-}3\text{\AA}$ , qui est très faible devant la distance  $d=13\text{\AA}$ , qui sépare les plans supraconducteurs ( $\xi_c \ll d$ ), le matériau se caractérise par une structure lamellaire, c'est à dire un empilement des plans supraconducteurs quasiment indépendants (il n'y a qu'un faible couplage entre les plans qui se fait par couplage Josephson ), séparés par des couches isolantes formées par des plans d'anions. La supraconductivité est de caractère bidimensionnel prononcé. L'amplitude du paramètre d'ordre supraconducteur  $|\psi|^2$  s'annule entre les plans supraconducteurs (*Figure 1a*).

Dans ce sens, on s'est posé la question au début de ce travail, quel est le comportement du composé  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ ? Sachant que  $\xi_c=10\text{\AA}$  et  $d=13\text{\AA}$ , peut-on assimiler ce conducteur

quasi 1D à un système lamellaire, les plans étant faiblement couplés par couplage Josephson comme prédit par Chaikin [Mansky95], que l'on peut donc le traiter comme un supraconducteur 2D ?, ou bien, le composé  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  est-il un supraconducteur 3D très anisotrope, les plans étant fortement couplés et le paramètre d'ordre supraconducteur ne s'annule jamais (*figure 1b*)?.

Dans cette idée, on a mené une étude expérimentale à très basse température, dans le but de déterminer la structure exacte du composé  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ .

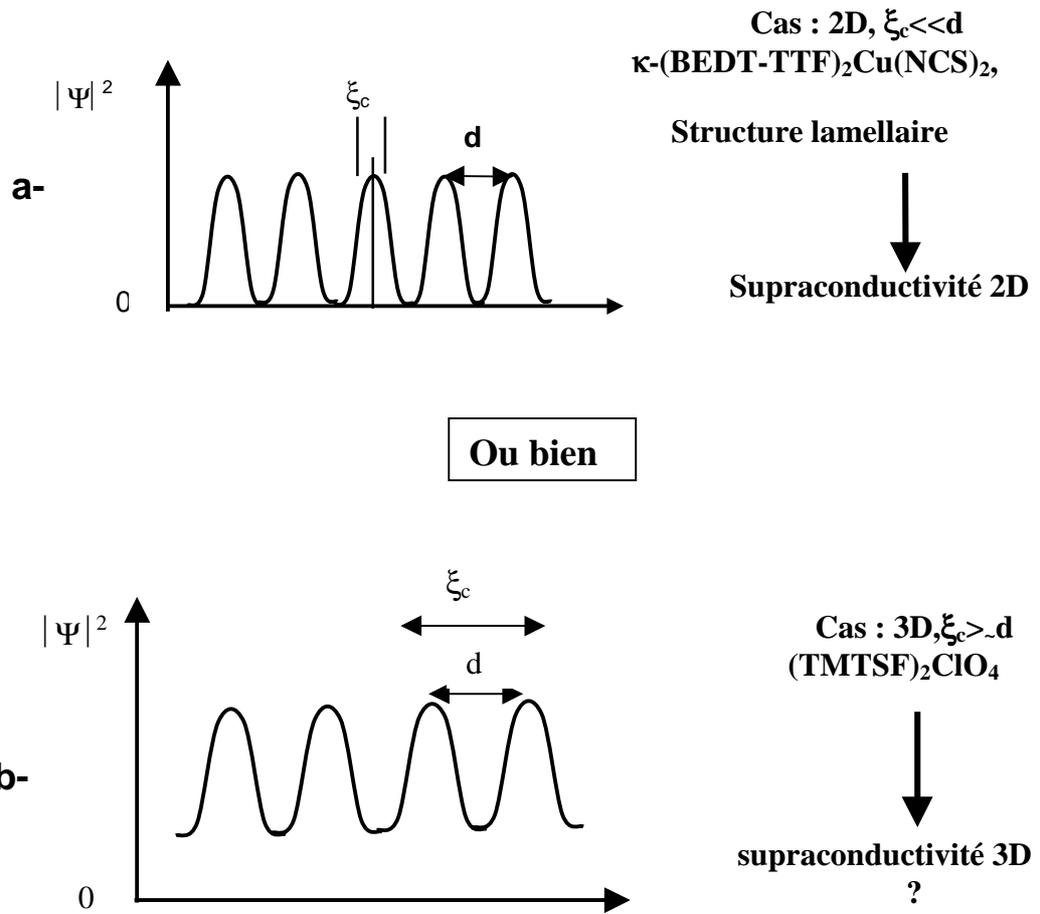
Au cours de ce travail de mémoire nous avons tenté de mener une étude cohérente du composé organique  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ , essentiellement dans la phase supraconductrice, dans son état relaxé (ordonné) et dans des états faiblement trempés induits par effet de refroidissement. Chaque état est exploré par une série de mesures de transport électronique linéaire  $R(T)$  et non linéaire  $V-I$  sous champ magnétique inférieur à 8T et avec une température minimale de 200mK.

Dans la phase supraconductrice, l'existence des fluctuations thermiques notamment sous champ magnétique, conduit à un diagramme de phase champ - température beaucoup plus complexe que celui des supraconducteurs conventionnels. Nous avons déterminé les propriétés de l'état mixte ainsi que les différentes lignes caractéristiques à partir des mesures de transport linéaire en champ perpendiculaire aux plans.

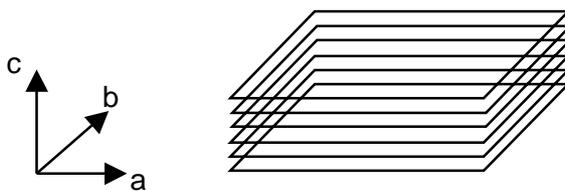
Naturellement et en se basant sur une description des vortex dans les supraconducteurs à haute température critique et les organiques 2D, au cours du chapitre III, on s'attachera pour la première fois à des questions liées à la dynamique de vortex dans le conducteur organique quasi unidimensionnel  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ .

A la différence du composé  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$  dont les anions sont centrosymétriques et donc ont aucun effet sur le réseau cristallin, dans le composé  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ , les anions sont non centrosymétriques et provoquent une transition de mise en ordre des anions  $\text{ClO}_4^-$  à une température de 24K. Grâce à un effet cinétique à la transition, on peut facilement contrôler l'état fondamental du composé. Selon la vitesse de refroidissement aux alentours de cette transition, on peut avoir un état plus ou moins ordonné.

Nous avons exploité ce paramètre crucial sur le composé  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  pour étudier



*Figure 1. Variation de l'amplitude du paramètre d'ordre supraconducteur en fonction de la température*



*Représentation d'une structure lamellaire. La structure se caractérise par un empilement de plans dans la direction  $c$  en alternance avec les chaînes d'anions intercalées entre les plans.*

un rôle éventuel du désordre sur les propriétés de l'état supraconducteur et sur les phases onde de densité de spins induites par le champ magnétique (FISDW).

Dans la phase supraconductrice, une des questions qui se pose est quel est l'effet du désordre macroscopique introduit sur le réseau de vortex d'Abrikosov, autrement dit, dans le diagramme de phase H-T, quel est l'effet du désordre sur chaque ligne de transition : cette question sera traitée dans le chapitre V.

De même, nous avons étudié l'effet de désordre sur les phases induites sous champ magnétique, à partir du transport non linéaire. Nos mesures de V-I montrent un comportement non linéaire. Une interprétation de ces résultats n'était pas facile vue la forme des courbes obtenue. Néanmoins, nous avons proposé certains mécanismes susceptible d'expliquer ce comportement observé.

Nous avons aussi étudié un échantillon de  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  sous champ magnétique appliqué parallèlement à la direction de conduction modérée ( $H//b$ ). Nos mesures révèlent un dépassement de la limite de Pauli vraisemblablement dans cette direction et une possible survie et réentrance de la supraconductivité à très fort champ magnétique. Nous avons expliqué cette réentrance par un changement de la dimensionalité 3D vers 2D qui s'accompagne par une transition métal- isolant à partir d'un champ de découplage qui est de 1T. Nous avons établi le diagramme de phase H-T dans ce cas,  $H//b$ .

Le plan de cette thèse se répartit de la façon suivante :

Le chapitre I est un rappel sur le composé et sa structure électronique.

Dans le chapitre II, les modèles de base de l'état mixte d'un supraconducteur de type II anisotrope seront rappelés. Nous mettrons l'accent sur les effets des fluctuations thermiques sur le réseau de vortex. La fin de ce chapitre est consacrée aux techniques de mesures expérimentales utilisées au cours de cette thèse.

L'objet du chapitre III, Partie I, est de déterminer la ligne fondamentale du diagramme de phase qui est le champ critique supérieur, en fonction de la température. Pour cela, nous avons analysé nos mesures de résistivité en fonction de la température sous champ

magnétique appliqué perpendiculairement aux plans supraconducteurs (H//c), en utilisant des lois d'échelles qui tiennent compte des fluctuations au voisinage de la transition supraconductrice.

Afin de compléter notre diagramme de phase, nous avons déterminé la ligne de fusion du réseau de vortex, partie II du chapitre III.

La partie III du chapitre III, traite de manière détaillée, la dynamique de piégeage des vortex dans l'état liquide.

Le chapitre IV est consacré à une analyse des courants critiques en fonction de la température à champ nul et en fonction du champ magnétique appliqué perpendiculairement aux plans (a b) lorsque le courant et le champ magnétique sont appliqués parallèlement à l'axe c de faible conduction (H//I//c), à la recherche de la structure électronique exacte de  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ .

L'effet de désordre sur la supraconductivité est traité au chapitre V.

Pour terminer nous avons étudié l'effet de la réentrance de la supraconductivité dans  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  sous fort champ magnétique selon la direction b, H//b ( chapitre VI).

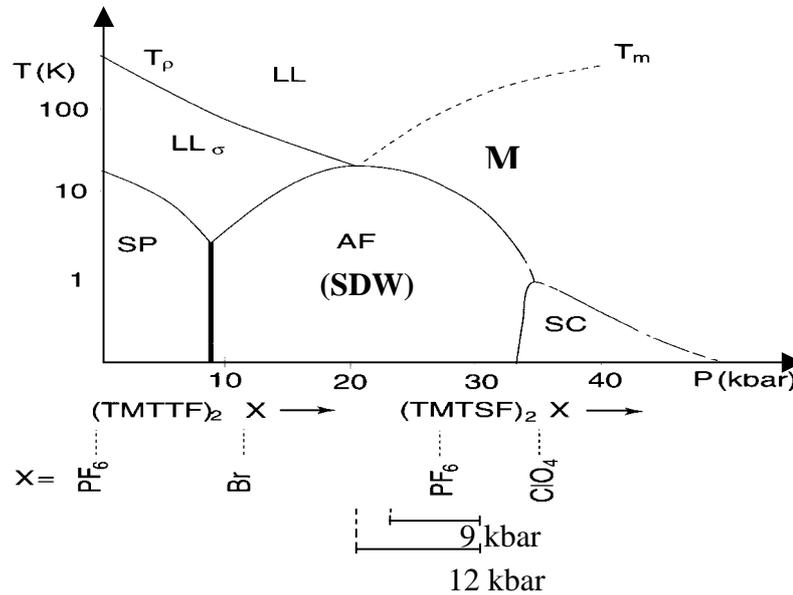
# CHAPITRE I. PROPRIETES STRUCTURALES ET ELECTRONIQUES DES SELS DE BECHGAARD

<b>Introduction</b> .....	10
<b>1- Les conducteurs organiques quasi - unidimensionnels</b> .....	12
1.1 : La structure cristalline de $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ .....	12
1.2 : Structure électronique.....	14
1.3 : Rôle des anions .....	15
<b>2 - Propriétés physiques à basse température dans les sels de Bechgaard</b> .....	17
2.1 : Cas de $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ .....	17
2.2 : Cas de $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ .....	20

## Introduction

Archétype des conducteurs formés par des chaînes linéaires de molécules de TMTSF, Tétra-méthyl-tétra-séléna-fulvalène, basé sur une structure de carbone, les sels de Bechgaard de formule générique  $(\text{TMTSF})_2\text{X}$  [Bechgaard80], où X est un contre-anion inorganique placé entre les chaînes conductrices ( $\text{X}=\text{ClO}_4; \text{PF}_6; \text{ReO}_4; \dots$ ) exhibent une multitude de phénomènes coopératifs fascinants incluant la supraconductivité, un état onde de densité de spin (ODS), les cascades de transitions de phases induites par champ magnétique (FISDW), les oscillations rapides de la magnétorésistance (RO), l'ordre anionique (AO), un état liquide de Luttinger dans la phase métallique. Si l'on associe à cette famille celle de Fabre  $(\text{TMTTF})_2\text{X}$  où les 4 atomes de Se sont remplacés par 4 atomes de S dans la molécule organique, tous les mécanismes de transport électronique découverts jusqu'à présent peuvent être mis en évidence dans ces sels  $(\text{TM})_2\text{X}$  sous différentes conditions de mesures. Leur forte anisotropie consiste en un empilement des molécules de TM le long de l'axe a de plus haute conductivité, ce qui se reflète sur les propriétés de transport. La structure de ces molécules confère un caractère quasi-unidimensionnel (Q1D) aux gaz d'électrons. Pour une vue générale et plus approfondie sur ces matériaux le lecteur pourra voir les références [Jérôme82][Greene84][Ishiguro90].

Contrairement aux supraconducteurs à haute température critique qui sont très sensible au dopage en oxygène [Dressel2000], les propriétés physiques des sels de  $(\text{TM})_2\text{X}$  peuvent être alternativement variés par modification de l'un ou l'autre des paramètres physique extérieurs [Kang93] tels que la température, la pression, le champ magnétique, la nature des anions ou par une substitution des atomes de sélénium par les atomes de soufre. Dans ce contexte, un diagramme de phase P-T riche a été obtenu (*figure 1.1*). A cause du faible couplage interchaîne et de la basse dimensionnalité, on observe pour les sels de TMTTF une localisation des charges (isolant de Mott) dès la température ambiante ou une transition spin Peierls ou un ordre antiferromagnétique à basse température. En augmentant la pression, l'état métallique change son comportement en passant d'un liquide de Luttinger vers un liquide de Fermi bi ou tridimensionnel, dû à un crossover de un vers une plus haute dimension.



**Figure I.1.** Diagramme de phase  $P$ - $T$  généralisé de la série des quasi-unidimensionnels, TMTSF et TMTTF. De la gauche vers la droite, les systèmes deviennent moins unidimensionnels ( 2 ou 3D ) en raison de l'augmentation des interactions dans les second et troisième directions. On note,  $LL_{\sigma}$  localisation de charge,  $LL$ , liquide de Luttinger,  $SP$ , Spin Peierls,  $SDW$ , onde de densité de spin,  $AF$  antiferromagnétique,  $SC$  supraconductivité.

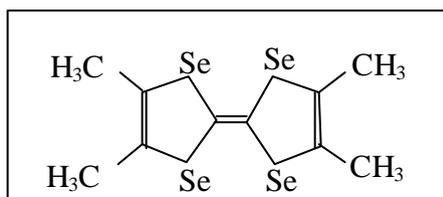
## **1- Les conducteurs organiques quasi - unidimensionnels**

### *1.1 : La structure cristalline de (TMTSF)<sub>2</sub>X*

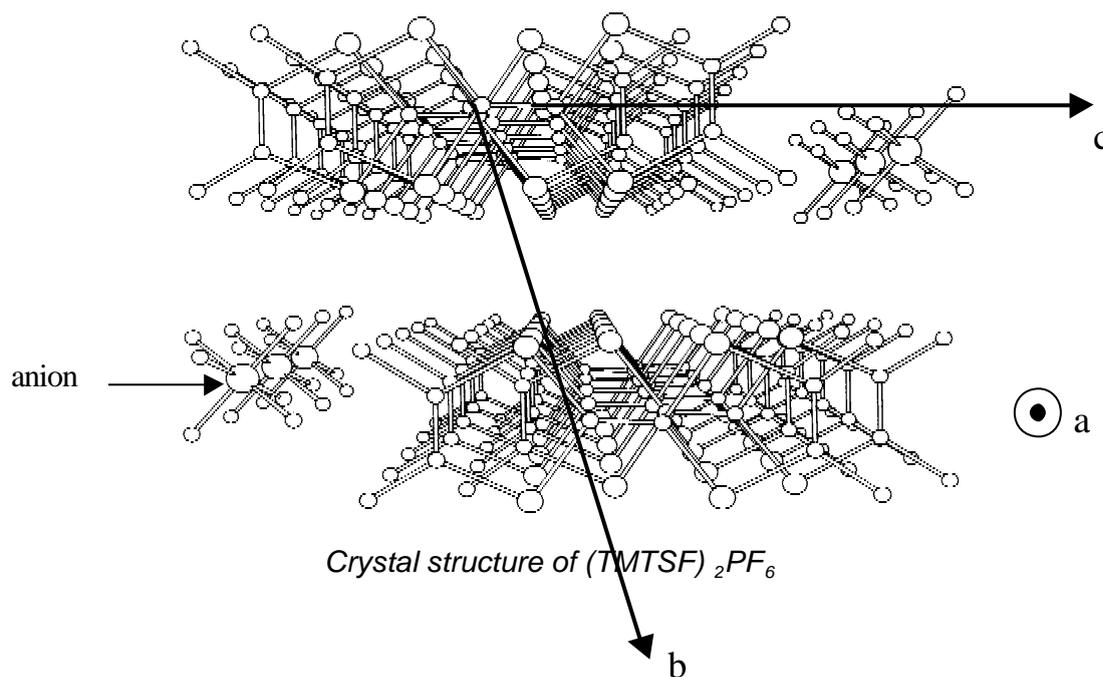
Les composés (TMTSF)<sub>2</sub>X sont des sels à transfert de charge constitués de deux molécules organiques TMTSF et d'un anion monovalent inorganique X, par unité de cellule qui assure l'électroneutralité. La stoechiométrie est de 2:1. La molécule donneuse d'électrons est formée de deux atomes de sélénium (Se) en liaison avec six atomes de carbone et un groupe méthyl à chacun des coins.

Les molécules de TMTSF sont planes et s'empilent en colonnes le long de l'axe a (ce qui forme la direction des aiguilles) par recouvrement des orbitales moléculaires de types  $\pi$  ( $a/2=3.8\text{\AA}$ ). Elles forment ainsi une collection de chaînes conductrices entre lesquelles viennent s'intercaler les anions. *La figure 1.2* témoigne d'une telle structure.

Les molécules organiques s'empilent de façon à ce que le recouvrement des orbitales électroniques soit plus grand dans la direction des chaînes que perpendiculaire à elles. D'une manière générale, pour qu'un tel composé soit parfaitement conducteur, l'intégrale de transfert d'une molécule de TMTSF à l'autre dans la chaîne ( $t_{//}$ ) doit être plus important que les composantes de la répulsion coulombienne, en particulier entre deux électrons sur un même site (U). Dans les sels de Bechgaard, la conduction provient du recouvrement des orbitales des atomes de sélénium. Cette superposition est dépendante de la distance et de l'angle entre les plans des molécules ainsi que de la configuration de la distribution de la charge électronique. Le fort recouvrement des orbitales moléculaires dirigé perpendiculairement au plan de la molécule permet la délocalisation des électrons le long des chaînes. Ce recouvrement est plus intense dans la direction de l'empilement, a. Les molécules donneuses TMTSF sont reliées par des symétries d'inversion, avec un centre d'inversion, situé entre ces molécules, ce qui rend les colonnes faiblement couplées dans la direction b définissant des plans (ab) qui alternent dans la direction c avec des chaînes d'anions isolantes, constituant ainsi un conducteur quasi- unidimensionnel fortement anisotrope. La formation des chaînes conductrices conduit à une surface de Fermi ouverte.



La molécule de TMTSF organique plane donneuse d'électrons



**Figure 1.2.** Vue tridimensionnelle de la chaîne conductrice dans les conducteurs organiques  $(TMTSF)_2X$ . Les molécules organiques planes de TMTSF sont empilées en zig-zag et forment des colonnes dans la direction des chaînes *a*.

La structure cristallographique est triclinique de basse symétrie,  $P\bar{1}$ . A température ambiante, les anions occupent les centres d'inversion des cavités délimités par les groupes méthyles des chaînes organiques. Cette position confère un comportement particulier aux sels dont l'anion est non centrosymétrique ( $\text{ClO}_4^-$  par exemple). Les paramètres de maille de la cellule unitaire sont très voisins pour tous les sels de Bechgaard :

$$a=7.297\text{\AA}, b=7.711\text{\AA}, c=13.522\text{\AA}, \alpha=83.39^\circ, \beta=86.27^\circ, \gamma=71.01^\circ. [\text{Bechgaard80}]$$

Dans la molécule de TMTSF, la dernière orbitale remplie est doublement occupée, doublement de la périodicité selon les chaînes ( $a=2a'=(a_1+a_2)/2$ ). Chaque anion X prend un électron pour deux molécules de TMTSF. Autrement dit, on compte un trou pour deux molécules de TMTSF. Ce qui correspond à 1/4 de remplissage en terme de trou. La bande ainsi formée au lieu d'être complètement remplie ce qui correspond à deux électrons par TMTSF devient donc à 3/4 remplie, ce qui confère un caractère métallique à ces matériaux. Les molécules sont légèrement dimérisées à cause des interactions interchaines entre deux molécules de TMTSF en glissement l'une par rapport à l'autre. Une telle dimérisation qui se produit le long de la direction d'empilement des molécules de TMTSF aura une grande influence sur les propriétés électroniques du matériau à cause de la périodicité réciproque  $2\pi/a$  qui correspond au vecteur d'onde critique  $4k_F$  pour les corrélations du gaz d'électrons 1D. Cette dimérisation est d'autant plus importante dans les sels de TMTTF et conduit à une localisation de la charge sur une large gamme de température 100-200 K, avec un maximum de conductivité à  $T_p$  et une variation thermiquement activé au dessous de  $T_p$  [Auban99][Monceau 2000]. Ceci témoigne d'une forte interaction coulombienne dans les sels sulfurés [Laversanne84].

### 1.2 : Structure électronique

Dans les sels de  $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ , du fait d'un faible espacement intermoléculaire entre les atomes de Se ( $d=3.87\text{\AA}$  entre Se-Se dans la direction b), inférieure à la somme des rayons de Van der Waals ( $4.0\text{\AA}$ ) [Thorup82], l'interaction entre les molécules de TMTSF appartenant à des chaînes différentes s'avère non négligeable. Cependant, l'intégrale de transfert dans la direction perpendiculaire, direction de l'axe c, reste très faible. Dans cette direction, chaque molécule de TMTSF est séparée alternativement de la suivante par une région isolante formée par les anions. L'anisotropie prononcée dans la direction de

l'empilement se manifeste sur la valeur des intégrales de transfert électronique  $t_a$ ,  $t_b$ ,  $t_c$  le long des directions cristallographiques a, b, et c respectivement [Jérôme82]:

$$4t_a: 4t_b: 4t_c \approx 1\text{eV} : 0.1\text{eV} : 0.003\text{eV}$$

A température ambiante, ces cristaux possèdent un caractère métallique avec une conductivité  $\sigma_{//}$  (direction a) de l'ordre de 500-800 ( $\Omega\text{cm}$ )<sup>-1</sup>. Alors que dans les autres direction b et c, le cristal est moins conducteur et l'anisotropie de conduction est typiquement,

$$\sigma_a: \sigma_b: \sigma_c: \cong (t_a)^2: (t_b)^2: (t_c)^2: 10^5: 10^3: 1.$$

l'anisotropie des propriétés de transport est reliée à celle des intégrales de transfert

$$\frac{\sigma_a}{\sigma_b} = \left(\frac{a_0 t_a}{b t_b}\right)^2, \quad \frac{\sigma_a}{\sigma_c} = \left(\frac{a_0 t_a}{c t_c}\right)^2$$

$$a_0 = a/2 = 3.65 \text{ \AA}, b = 7.7 \text{ \AA}, c = 13.4 \text{ \AA}$$

La forte anisotropie des rapport  $t_a/t_b \approx 10$  et  $t_a/t_c \approx 300$  confère aux sels de (TMTSF)<sub>2</sub>X une surface de Fermi ouverte dans les directions b et c. Néanmoins, à cause du faible couplage le long de l'axe c, les systèmes quasi- unidimensionnels peuvent manifester un comportement bi ou tridimensionnel à très basses températures.

Les deux feuilletts de la surface de Fermi sont parfaitement emboîtés (nestés) avec le vecteur d'onde  $Q = (\pm 2k_F, \pi/b, \pi/c)$ . Ceci entraîne l'apparition des instabilités de types onde de densité à basse température.

### 1.3 : Rôle des anions

En première approximation, les anions X ne semblent jouer aucun rôle dans le comportement électronique. Ils stabilisent la structure des cristaux en maintenant la neutralité électrique et séparent les colonnes dans une structure unidimensionnelle. Conformément aux mesures thermodynamiques, les systèmes purement 1D sont incapables de révéler un ordre à longue distance et de subir une transition de phase à cause des fluctuations thermiques, et même des fluctuations quantiques à T=0. Néanmoins, l'existence de symétrie brisée dans les sels de Bechgaard tels que la supraconductivité et l'état SDW n'est autre que la signature

d'un comportement bi ou tridimensionnel à basse température. Ceci est évidemment la conséquence d'un couplage transverse entre les molécules de TMTSF adjacentes.

Dans les sels de Bechgaard ou de Fabre les groupements méthyles des molécules organiques TMTSF où TMTTF délimitent les cavités centrosymétriques où les anions X seront localisés à haute température. Selon leur symétrie, différents anions peuvent être logés dans ces cavités : sphériques ( $\text{Br}^-$ , ...), octaédriques ( $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{AsF}_6^-$ , ...), tétraédriques ( $\text{ClO}_4^-$ , ...) triangulaires ( $\text{NO}_3^-$ , ...) ou linéaires ( $\text{SCN}^-$ , ...). Les anions centrosymétriques (octaédriques et sphériques) n'introduisent aucun désordre dans la structure du cristal puisqu'ils possèdent, par symétrie, une position unique dans le cristal. Par contre, la symétrie d'inversion implique que les anions non centro-symétriques (tétraédriques, triangulaires et linéaires) introduisent un désordre statique structural avec au moins deux orientations possibles pour les anions (chaque orientation favorisant un contact rapproché avec l'un des atomes de sélénium des molécules de TMTSF). A cet ordre orientationnel est associée une entropie de configuration, qui conduit en général à très basse température à la formation d'une transition structurale ordre- désordre qui affecte considérablement la structure électronique du matériau. La transition ordre –désordre des anions est la seule instabilité qui ne soit pas induite par les chaînes conductrices. Elle est simplement la conséquence de l'effet de refroidissement, qui se traduit expérimentalement par l'observation de surstructure, correspondant à l'orientation des anions selon l'un ou plusieurs des axes cristallographiques [Pouget86]. La mise en ordre des anions caractérisée par le vecteur d'onde  $\vec{q}$  peut s'accompagner dans certain cas par une transition métal- isolant si la composante du vecteur d'onde dans la direction  $\vec{a}$  est  $1/2$ , comme dans le cas du composé  $(\text{TMTSF})_2\text{ReO}_4$ . Ce dernier présente une transition vers 180K avec le vecteur d'onde  $\vec{q} = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  [Moret86]. Cependant, la mise en ordre dans  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  est stabilisée dans un état relaxé pour une vitesse de refroidissement très lente autour de  $T_{AO}=24\text{K}$  [Pouget83] avec un vecteur d'onde  $\vec{q} = (0, \frac{1}{2}, 0)$ . L'état métallique n'est pas détruit et un état supraconducteur est stabilisé au dessous de 1.2K.

A haute température, le désordre orientationnel est la signature d'une faible interaction anions–donneurs, probablement la conséquence de la position des anions dans des cavités isolantes formées par les groupes méthyles [Pouget96].

Tous ces problèmes, liés à un éventuel rôle des anions sur les propriétés électroniques des sels de Bechgaard, en particulier dans  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  fera l'objet d'un chapitre particulier.

## **2 - Propriétés physiques à basse température dans les sels de Bechgaard**

### **2.1 : Cas de $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$**

La proximité et l'interdépendance entre un état magnétique (AF) et la supraconductivité dans les matériaux de basse dimensionnalité constitue un domaine de recherche d'actualité dans la physique de la matière condensée et en particulier dans les systèmes à électrons fortement corrélés. Cette compétition est extensivement étudiée dans les systèmes lamellaires tels que les cuprates SHTC [Scalapino95] [Zhang97] [Orenstein2000] et les supraconducteurs organiques bidimensionnels  $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{X}$  sous pression [Ito96][Lefebvre2000]. Vingt ans après la découverte de la supraconductivité dans le prototype  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$  [Jérôme80], une connaissance exacte de la transition entre l'état SDW et la SC dans les sels de Bechgaard était certainement non claire, à cause de leur interaction mutuelle sur une proximité étroite en température et en pression dans le diagramme de phase P-T [Emery86]. Une description microscopique de la coexistence SDW- Supraconductivité dans  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$  se trouve dans les références [Machida81] [Yamaji83][Yamaji87][Hasegawa86]. Schulz et al [Schulz81] ont suggéré l'existence d'un point critique quantique ou une ligne de transition du 1<sup>er</sup> ordre qui sépare l'état isolant de l'état supraconducteur. Malgré les nombreuses études théoriques de ce phénomène ce n'est que récemment que la réponse a été apportée. Ce problème de compétition entre les deux instabilités SDW/SC a été analysé théoriquement et expérimentalement récemment par Vuletic et al [Vuletic2001] en utilisant une méthode de champ moyen en comparant l'énergie libre de la phase montrant une ségrégation macroscopique entre SDW et SC et l'énergie libre des phases homogènes. Leur calcul variationnel montre que l'état de ségrégation possède une énergie libre plus faible que celle d'un état homogène au voisinage de la ligne critique. L'origine de ce phénomène selon eux résulte d'une part, de l'augmentation du terme  $t'_b$  qui décrit l'écart au nesting parfait sous l'effet de la pression et, donc l'énergie libre de l'état SDW,  $F_m(t'_b)$ , au dessus d'une valeur critique  $t'^*_b$  pour laquelle le SDW homogène disparaît.

D'autre part, puisque la stabilité SDW au voisinage de  $t_b^*$  dépend de  $b$ , augmenter  $b$  revient donc à diminuer  $t_b$ , et par conséquent diminuer largement l'énergie libre  $F_m(t_b)$ .

En réalité, la pression fait varier les couplages intra et inter-chaîne en faisant rapprocher les colonnes organiques favorisant ainsi l'itinérance des porteurs de charge dans toutes les directions cristallographiques. L'effet de cette pression est donc de déformer la surface de Fermi et de détériorer la propriétés de nesting parfait. Cela a pour conséquence la stabilisation de l'état métallique en augmentant la largeur de bande dans toutes les directions ce qui va induire un changement de la dimensionnalité effective. Cette modification de la dimension est visible sur le diagramme de phase P-T des conducteurs Q1D.

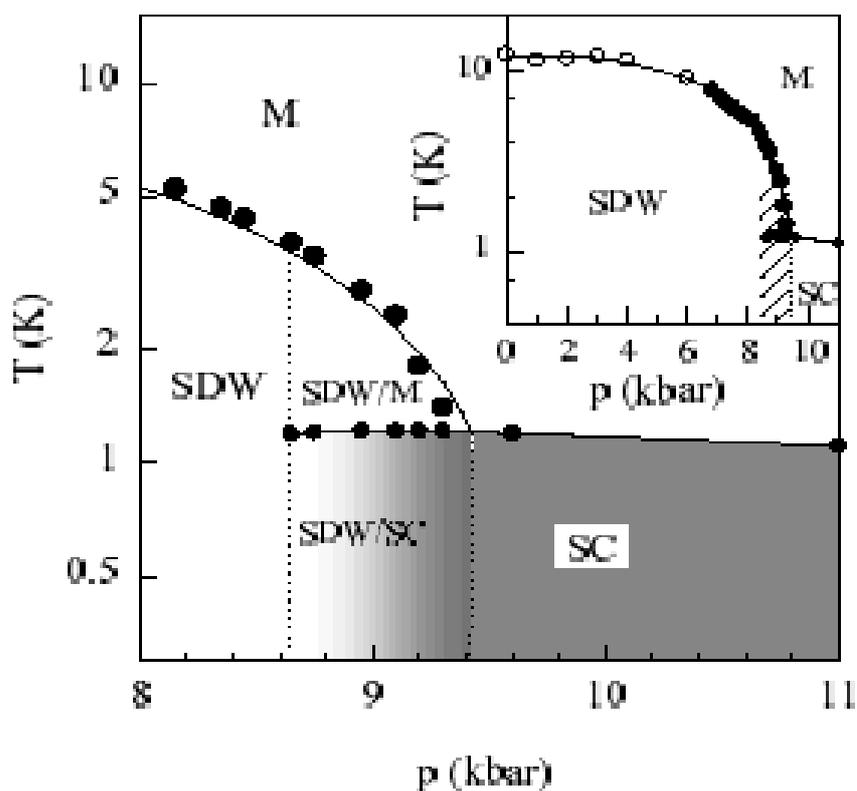
Bourbonnais [Bourbonnais2001] a aussi calculé l'interférence SDW/SC en se basant sur la méthode du groupe de renormalisation pour une température au dessous de la température de crossover 1D en présence d'une forte déviation au nesting parfait. Ils ont mis en évidence l'existence d'un crossover continu entre l'état antiferromagnétique SDW et un état supraconducteur non conventionnel. Ce crossover prend place pour une valeur de pression critique (diagramme P-T) à cause du caractère non uniforme du gap SDW sur toute la surface de Fermi.

Cette étude du diagramme de phase P-T du composé  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$  sous pression a été menée expérimentalement dans notre groupe récemment [Vuletic2001].

La région de coexistence et de réentrance SC/SDW s'étale sur un domaine de l'ordre de 0.8kbar au dessous de la pression critique,  $P_c=9.43$  kbar, à  $T_c=1.2$ K qui stabilise un état supraconducteur homogène. Le nouveau diagramme de phase est représenté sur la *figure 1.3*.

D'autres travaux théoriques et expérimentaux ont été développés pour étudier le composé  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$  sous pression. Guo et al[Guo2000] et Miyazaki et al[Miyazaki2000] ont étudié l'effet d'une pression uniaxiale sur la transition SDW dans  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$  dans les directions  $a$ ,  $b'$  et  $c^*$  séparément. Ils ont trouvé que la transition est rapidement supprimée pour une pression unidimensionnelle le long de l'axe  $a$ , faiblement dans la direction  $c^*$ , mais leur prévision c'était une suppression dramatique le long de l'axe  $b$ , puisque l'interaction est directement associé dans cette direction au nesting de la surface de Fermi. Ces auteurs concluent que la température de l'état SDW est supprimée à cause de l'augmentation de

l'intégrale de transfert selon  $a$ ,  $t_a$  due à une diminution rapide de la valeur critique de condition de nesting.



**Figure I.3.** Diagramme de phase  $P$ - $T$  de  $(TMTSF)_2PF_6$  sous pression d'après la référence[Vuletic2001]. La partie grise correspond à la supraconductivité homogène. Au dessous de 1.2K, on passe de la coexistence SDW/Métal à la coexistence SDW/SC.

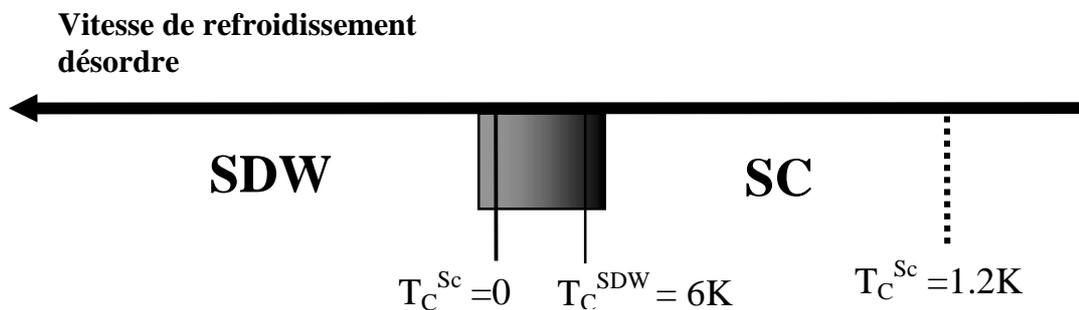
### 2.2 : Cas de $(TMTSF)_2ClO_4$

A la différence de  $(TMTSF)_2PF_6$ , l'état fondamental du composé  $(TMTSF)_2ClO_4$  s'est montré très sensible aux conditions de refroidissement plutôt qu'à l'effet de la pression. L'état fondamental est un état supraconducteur pour un refroidissement très lent (état relaxé), et onde de densité de spin si le composé est refroidi très rapidement (trempe). Ainsi, on peut schématiser l'évolution de cet état fondamental en fonction du désordre comme représentée sur la *figure I.4*.

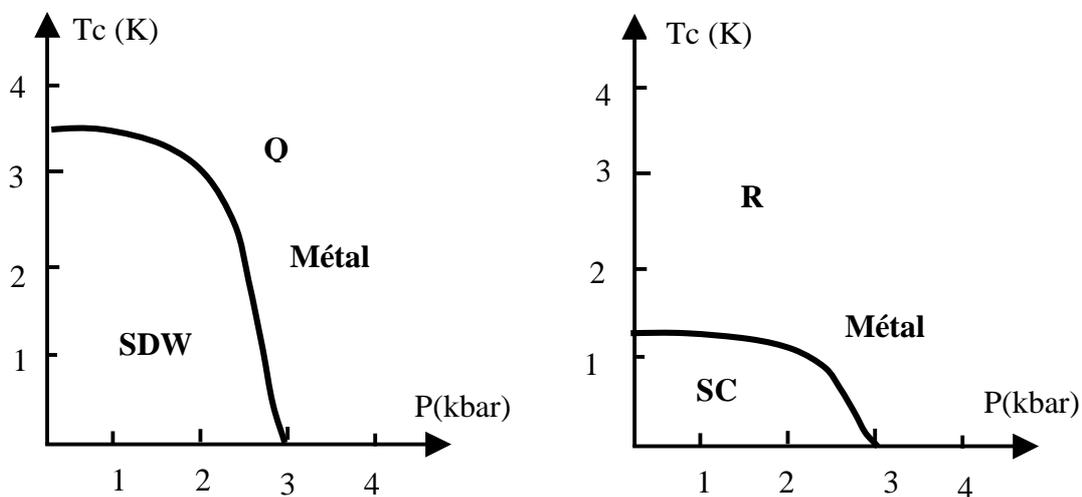
Les mesures de transport effectuées sur ce composé [Murata85] montre qu'une pression de 3kbar rétablit l'état métallique dans les deux cas (*Figure I.5*). Cela, à cause de la mise en ordre des anions  $ClO_4$  qui n'apparaît qu'à faible vitesse de refroidissement.

A des vitesses intermédiaires, l'état fondamental (supraconducteur) dans ce composé rentre en compétition avec l'état onde de densité de spin, SDW. Les *figure I.6* et *I.7* sont une illustration de l'effet de la vitesse de refroidissement à travers la transition de mise en ordre à 24K effectué à partir de mesures de résistivité [Schwenk84] et de chaleur spécifique [Garoche82][Pesty88].

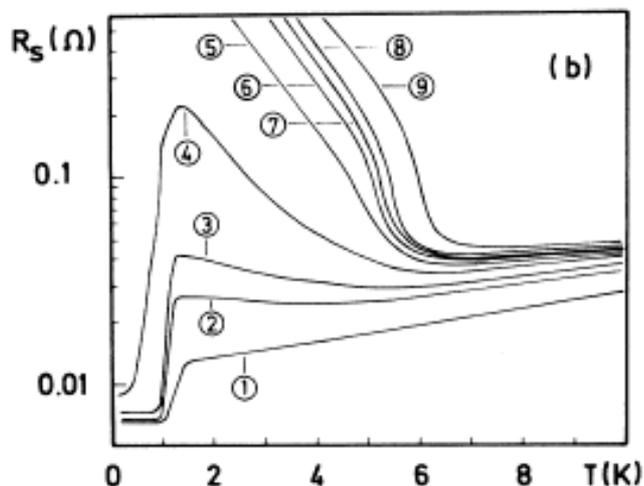
L'influence de cette coexistence SDW/SC sur les propriétés supraconductrices en fonction du désordre introduit par vitesse de refroidissement seront discutés largement dans un autre chapitre de cette thèse.



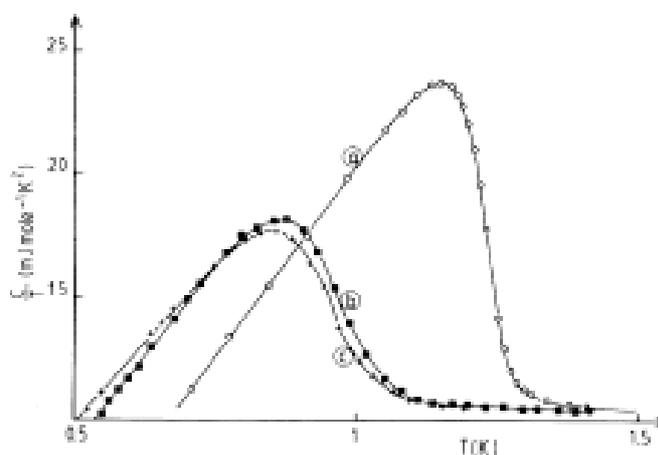
**Figure I.4.** En augmentant le désordre la phase supraconductrice à  $T_c=1.2\text{K}$  disparaît laissant place à un état onde de densité de spin (SDW) à  $T_{\text{SDW}}=6\text{K}$  à forte vitesse de refroidissement. A des vitesses intermédiaires on trouve une coexistence SC/SDW, partie colorée.



**Figure I. 5.** Digramme de phase de  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  en champ nul en fonction des conditions de refroidissement et de la pression (  $Q$ = quenched = trempé,  $R$ = relaxé=lentement refroidi) d'après la référence [Murata85].



**Figure I.6.** Courbes de résistivité en fonction de la température pour différentes vitesses de refroidissement. L'augmentation de la vitesse (de 1 à 9) se traduit par une diminution de la température de transition supraconductrice due à la formation progressive des îlots isolantes, SDW. A des vitesses intermédiaires, il y a coexistence SDW /SC qui se manifeste par une remontée de la résistance (2 à 4). A plus fortes vitesses la supraconductivité disparaît et l'état SDW est stabilisé à  $T_{SDW} = 6K$  (5 à 9) [Schwenk84].



**Figure I.7.** Courbes de chaleur spécifique électronique en fonction de la température. On observe que la température de transition supraconductrice chute très rapide en augmentant le désordre à partir de l'état relaxé, a vers b et c [Garoche82]

## CHAPITRE II : Propriétés des supraconducteurs de type II

<b>1- Traitement théorique des supraconducteurs anisotropes</b> .....	24
1.1 : Modèle de Ginzburg – Landau .....	24
1.1.1 : <i>Modèle 3D anisotrope</i> .....	26
1.1.2 : <i>Modèle de Lawrence et Doniach</i> .....	27
<b>1.2: Structure des Vortex</b> .....	27
<b>2- Propriétés particulières des supraconducteurs de type II</b> .....	30
2.1 : Etat mixte et réseau de vortex .....	30
2.2 : Champs critiques .....	32
<b>3- Diagramme de phase H-T</b> .....	34
3.1- Supraconducteurs conventionnels de type II .....	34
3.1.1. <i>Matériaux isotropes.</i> .....	34
3.1.2 : <i>Matériaux anisotropes</i> .....	35
3.2 : <i>Crossover de dimensionnalité 3D-2D</i> .....	35
<b>4-Techniques expérimentales</b> .....	38
<b>4.1- Cryogénie</b> .....	38
<b>4.2- Mesures de transport électrique</b> .....	38
2.1 : Configuration des contacts .....	38
2.2 : Mesure de la résistance et des caractéristiques V-I. ....	39
<b>5 - Les échantillons</b> .....	39

## 1- Traitement théorique des supraconducteurs anisotropes

Après la description des propriétés de transport observées dans les systèmes de basse dimension, Q1D, qui découlent de la topologie de la surface de Fermi ouverte, le présent chapitre fait le point sur l'existence du réseau de vortex dans le composé (TMTSF)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub>, qui doté d'une forte anisotropies manifeste également un état mixte similaire aux supraconducteurs fortement anisotrope de type II. Cet état peut être traité macroscopiquement par la théorie phénoménologique de Ginzburg- Landau et microscopiquement par la théorie BCS pour une supraconductivité de type s.

### *1.1 : Modèle de Ginzburg – Landau*

Une description phénoménologique de la supraconductivité, se présentant comme une transition de phase, est basée sur la théorie de Ginzburg- Landau (1950) (G.L.) issue directement de la théorie générale des transitions de phase du second ordre établie par Landau. Pour ce faire, ils introduisent un paramètre d'ordre complexe  $\Psi(r,t)$ , qui peut être considéré comme étant une fonction d'onde macroscopique des électrons supraconducteurs, cela signifie que la phase condensée est formée de particules fortement corrélées entre elles. Cette fonction complexe peut jouer le rôle du paramètre d'ordre qui est nul dans la phase désordonnée ( phase normale) et non nulle dans la phase ordonnée (phase supraconductrice). Dans ces conditions,  $\Psi(r,t)=|\psi(r,t)|\exp(i\phi(r,t))$  peut être interprétée comme la densité de fonction d'onde de l'état fondamental, où  $|\psi(r,t)|$  représente l'amplitude et  $\phi(r, t)$  la phase de  $\Psi(r,t)$  au point  $r$  et au temps  $t$ ,  $|\Psi(r,t)|^2$  représente la densité d'électrons supraconducteurs  $n_s(r)$ .

En présence d'un champ magnétique, l'énergie libre de G.L d'un supraconducteur anisotrope peut se mettre sous la forme :

$$\begin{aligned}
 F_s = \int d^3r & \left| \left( \frac{\partial}{\partial z} - \frac{i2e}{\hbar c} A_z(r) \right) \psi(r) \right|^2 \\
 & + \frac{\hbar^2}{2m_{\perp}} \left| \left( \nabla_{\perp} - \frac{i2e}{\hbar c} A_{\perp}(r) \right) \psi(r) \right|^2 \\
 & + \alpha(T) |\psi(r)|^2 + \frac{1}{2} \beta |\psi(r)|^4 + \frac{1}{8\pi} |H - \nabla \wedge A(r)|^2
 \end{aligned} \tag{II.1}$$

où  $\nabla_{\perp}$  et  $A_{\perp}$  représentent les composantes de  $\nabla$  et  $A$  normal à l'axe  $z$ .  $A(r)$  et  $h(r)$  sont

respectivement le potentiel vecteur et la densité de flux magnétique à l'échelle microscopique ( $\vec{\nabla} \wedge \vec{A} = \vec{h}$ ),  $\alpha(T)$  et  $\beta(T)$  représentent l'énergie de condensation de la phase supraconductrice. Au voisinage de  $T_c$ , on peut écrire :  $\alpha(T) = \alpha_0(T - T_c)$ . En minimisant l'équation (II.1) par rapport à  $\Psi$  et  $A$ , on obtient les équations de G-L couplées (II.2), qui, en théorie, permettent de calculer en tout point la fonction d'onde des électrons supraconducteurs ainsi que le potentiel vecteur, et par ailleurs des quantités physiques mesurables telles que l'induction magnétique et le courant superfluide  $j_s$  :

$$\begin{aligned} \alpha\psi + \beta|\psi|^2\psi + \frac{1}{2m^*}(-i\hbar\nabla - \frac{2e}{c}A)^2\psi &= 0 \\ j_s = \frac{2e}{m^*}|\psi|^2(\hbar\nabla\varphi - \frac{2e}{c}A) \end{aligned} \quad , \quad (II.2)$$

Malgré le succès de la théorie à expliquer les résultats fondamentaux en ce qui concerne la physique de l'état mixte, elle reste phénoménologique et sa validité se restreint au régime proche de  $T_c$ .

A partir des équations de G.L on peut déduire deux longueurs caractéristiques représentant l'état supraconducteur :

$\xi(T) = \sqrt{\hbar^2 / 2m^*|\alpha(T)|}$  , qui est la longueur de corrélation d'une paire de Cooper. Elle caractérise les variations spatiales du paramètre d'ordre, et présente une variation avec la température comme  $\xi \propto 1/\sqrt{1-t}$  , avec  $t=T/T_c$ .

$\lambda(T) = \sqrt{\frac{m^*c^2\beta(T)}{8\pi e^2|\alpha(T)|}}$  , qui est la longueur de pénétration de London et varie avec la température aussi comme  $\lambda \propto 1/\sqrt{1-t}$ . Elle définit la longueur sur laquelle le supraconducteur répond à une excitation magnétique. On définit également leur rapport qui est constant près de  $T_c$  appelé le paramètre de Ginzburg- Landau  $\kappa = \frac{\lambda(T)}{\xi(T)} = \frac{mc}{2\hbar e} \left(\frac{\beta}{2\pi}\right)^{1/2}$ .

Ce modèle de GL est strictement limité aux cas des supraconducteurs dont la longueur de cohérence supraconductrice  $\xi$  est supérieur à la distance entre les plans supraconducteurs. Ceci se produit quand le paramètre électronique  $T_c$  est plus grand que le

gap  $\Delta$  de BCS. Dans ce cas ce modèle 3D anisotrope est remplacé par le modèle de Lawrence Doniach [Lawrence et Doniach70] où le faible couplage entre les plans se produit par un couplage tunnel Josephson. Le paramètre de couplage Josephson peut être déduit à partir des paramètres microscopiques, et il est fortement influencé par l'effet de proximité [Feinberg92].

### 1.1.1 : Modèle 3D anisotrope

L'anisotropie de masse  $m$  des porteurs est directement incorporée dans la fonctionnelle d'énergie libre de GL. On définit un tenseur de masse effective diagonal suivant les axes d'anisotropies  $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ .

Ce modèle se restreint au cas des supraconducteurs ayant une anisotropie uniaxiale, suivant l'axe cristallographique  $c$ , on écrit,  $m_{aa} = m_{bb} = m$  et  $m_{cc} = M$ . On définit l'anisotropie du supraconducteur par,  $\gamma = \sqrt{\frac{M}{m}}$ .

Une anisotropie de masse élevée ( $\gamma \gg 1$ ) implique que le passage du courant perpendiculaire aux plans se fait par effet tunnel.

Dans cette description, la solution qui minimise l'énergie libre est similaire au cas isotrope. On définit les longueurs caractéristiques du modèle anisotrope  $\xi$  et  $\lambda$  respectivement,

$$\xi_{//} = \xi_{ab} = \sqrt{\frac{\hbar^2}{2m|\alpha(T)|}}, \text{ et } \xi_{\perp} = \xi_c = \sqrt{\frac{\hbar^2}{2M|\alpha(T)|}}$$

$$\lambda_{ab} = \sqrt{\frac{m}{4\pi e^2 |\alpha(T)| / \beta}}, \text{ et } \lambda_c = \sqrt{\frac{M}{4\pi e^2 |\alpha(T)| / \beta}}$$

$$\xi_c = \gamma^{-1} \xi_{ab}, \text{ et } \lambda_c = \gamma \lambda_{ab}$$

$$\text{Ainsi } \gamma = \sqrt{\frac{M}{m}} = \frac{\xi_{ab}}{\xi_c} = \frac{\lambda_c}{\lambda_{ab}} > 1$$

Cette anisotropie entraîne une anisotropie de champs critiques,  $H_{c1}$  et  $H_{c2}$ , perpendiculaire et parallèle aux plans.

$$H_{c2\perp}(T) = \frac{f_0}{2\mathbf{p}\mathbf{x}_{ab}^2}, \text{ et } H_{c2\parallel}(T) = \frac{f_0}{2\mathbf{p}\mathbf{x}_c\mathbf{x}_{ab}} = gH_{c2\perp}$$

Ce modèle peut être utilisé pour des supraconducteurs présentant une anisotropie faible et intermédiaire où le paramètre d'ordre ne varie que faiblement à l'échelle de la maille. L'anisotropie du réseau de vortex change les propriétés élastiques du vortex, essentiellement les propriétés de piégeage et les fluctuations des lignes de vortex ( voir par exemple [Feinberg94]).

### 1.1.2 : Modèle de Lawrence et Doniach

Ce modèle phénoménologique développé en 1970, permet de décrire les supraconducteurs lamellaires caractérisés par un paramètre d'ordre 2D, séparés par une distance  $d$  entre les plans et dont le couplage entre ces plans est de type Josephson.

L'énergie libre de L.D s'écrit,

$$F = F_{n0} + d \sum_n \int d^2r [ \mathbf{a}(T) |\mathbf{y}_n(T)|^2 + 1/2 \mathbf{b}(T) |\mathbf{y}_n(T)|^4 + \frac{\hbar^2}{m_a^*} \left| \left( i \frac{\partial}{\partial x} + \frac{2e}{\hbar} A_x \right) \mathbf{y}_n \right|^2 + \frac{\hbar^2}{m_b^*} \left| \left( i \frac{\partial}{\partial y} + \frac{2e}{\hbar} A_y \right) \mathbf{y}_n \right|^2 + f_j \left| \mathbf{y}_{n+1} - \mathbf{y}_n \exp\left( \frac{2\mathbf{p}i}{f_0} \int_{nd}^{(n+1)d} A_z dz \right) \right|^2 ] + \int d^3r \frac{\hbar^2}{8\mathbf{p}} \quad (\text{II,3})$$

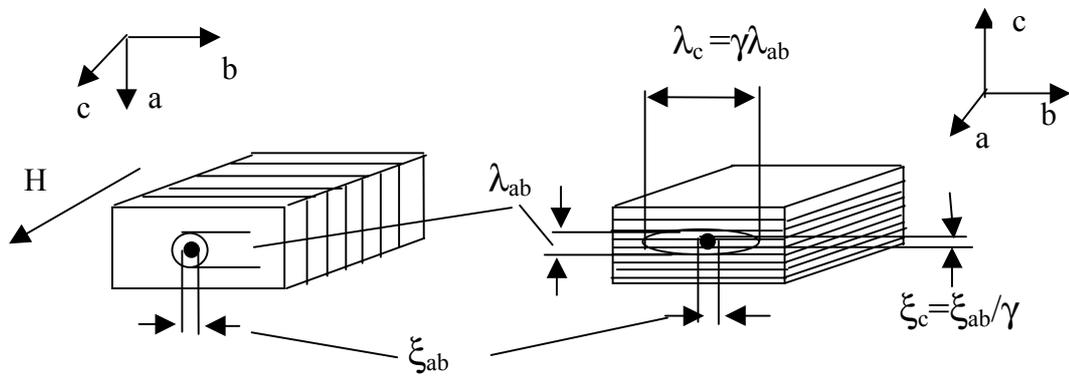
où  $\psi_n(x,y)$  est le paramètre d'ordre de la  $n$ ème couche et  $m_a^*$ ,  $m_b^*$  et  $m_c^*$  sont les masses effectives dans la direction a, b et c respectivement. Le terme du couplage Josephson est donné par,  $f_j = \frac{\hbar^2}{4m_c^*d^2}$ . Pour une surface de Fermi ouverte, la masse 'transverse'  $m_c^*$  est reliée à l'intégrale de saut électronique  $t_c$  dans la direction c par [Buleavskii90],  $\frac{\hbar^2}{m_c^*d^2} = \frac{t_c^2}{4\mathbf{e}_F}$ , et donc  $f_j = \frac{t_c^2}{4\mathbf{e}_F}$ .

### 1.2 : Structure des vortex

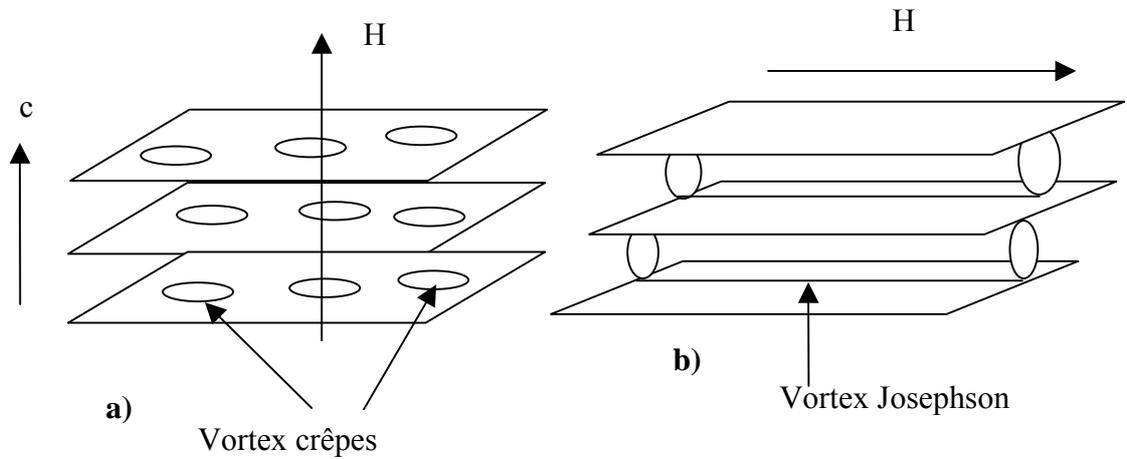
La nature du couplage (2D ou 3D ) qui s'établit entre les plans supraconducteurs régit le comportement de l'empilement du cristal. Selon l'orientation du champ magnétique par rapport à l'axe

crystallin, la structure des vortex sera différente en champ parallèle ou perpendiculaire aux plans conducteurs . Les caractéristiques des vortex sont représentées sur la **figure II.1**. Dans un système isotrope, le flux magnétique pénètre sous forme de vortex 3D continus de symétrie cylindrique. Dans les systèmes anisotropes, en champ magnétique perpendiculaire aux plans, le champ pénètre sous forme de vortex bidimensionnels, appelés vortex crêpes ou pancakes ou crêpes. Les cœurs normaux des vortex sont plats et n'existent que dans les plans (ab) ( **Figure II 2a** ). En champ parallèle au plan (ab), il se forme des vortex de type Josephson entre ces plans ( **figure II 2b** ).

Dans notre composé, un vortex crêpe n'aura pas de section circulaire de rayon  $\xi_{ab}$ , mais elliptique de demi- grand axe  $\xi_a$  et demi- petit axe  $\xi_b$  respectivement. Nous concevrons la notation des supraconducteurs bidimensionnels avec  $\xi_{ab}^2 = \xi_a \xi_b$  ( de même pour  $\lambda_{ab}^2 = \lambda_a \lambda_b$  ).



**Figure II.1.** Vortex 3D anisotrope perpendiculaire et parallèle aux plans supraconducteurs.



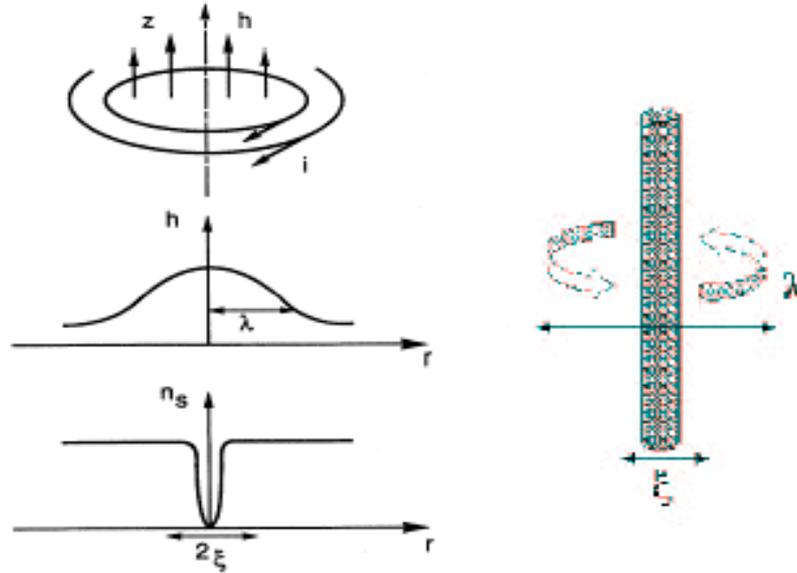
**Figure II.2.** Structure de vortex en fonction du champ magnétique.

## 2- Propriétés particulières des supraconducteurs de type II

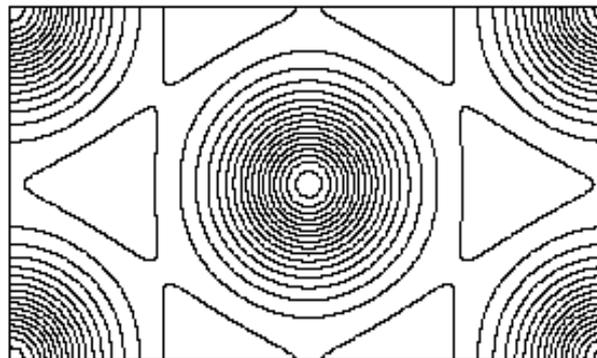
### 2.1 : Etat mixte et réseau de vortex

La théorie de G.L prévoit l'existence de deux types de supraconducteurs selon la valeur du rapport  $\kappa = \frac{\lambda}{\xi}$ . Abrikosov et Gor'kov ont montré que le changement de comportement a lieu pour une valeur de  $1/\sqrt{2}$  du paramètre  $\kappa$ . Ainsi un supraconducteur est dit de type II lorsque son paramètre  $\kappa > 1/\sqrt{2}$ . Sa phénoménologie est dominée par la présence d'un flux magnétique qui couvre l'état mixte du matériau limité par deux champs critiques  $H_{c1}$  et  $H_{c2}$ . En présence d'un champ magnétique, il est par conséquent avantageux de créer une structure très divisée où phases normales et supraconductrices coexistent [Abrikosov57] de façon à limiter l'énergie diamagnétique positive des courants d'écrantage. Cet état est bien contrôlé par des effets quantiques. Abrikosov démontre à partir des équations de G.L au voisinage de  $H_{c2}$  et de  $T_c$  que sous l'effet du champ magnétique le flux magnétique pénètre dans l'état mixte du supraconducteur sous forme de vortex (tourbillons). Ces vortex possèdent un cœur normal cylindrique d'extension  $2\xi$  (taille de paire de Cooper) et contient la grande partie du flux et entouré d'une région externe supraconductrice de largeur  $\lambda$  où circulent des supercourants  $j_s$  non dissipatifs et où le champ  $H$  décroît vers zéro. La structure est représentée sur la **figure II.3**. La densité  $n_s$  des électrons supraconducteurs est nulle au centre du vortex, où le champ local  $h(r)$  est maximal. La fonction d'onde de vortex se relaxe sur une distance de l'ordre de la longueur de cohérence, et atteint une valeur proche de 1 lorsque  $r > \xi$ .

La règle de quantification de Bohr- Sommerfeld ( ou de façon équivalente, la 2eme équation de G.L) appliquée à une paire de Cooper effectuant un mouvement orbital (de vortex) sur une boucle circulaire de rayon  $r$  insérant la région normale est quantifiée :  $\Phi = n\Phi_0$ , où  $\Phi_0$  est un quantum de flux et égal à  $\Phi_0 = \hbar c/2e \sim 2.10^{-7} \text{ G.cm}^2$ . Pour optimiser son énergie d'interface, un vortex ne contient qu'un seul quantum de flux. D'après la théorie d'Abrikosov, les vortex sont parallèles au champ magnétique et s'organisent dans un matériau sans défauts formant un réseau hexagonal à 2 dimensions, appelé réseau d'Abrikosov. En augmentant le champ, le pas du réseau se resserre jusqu'à ce que les filaments qui ont des tailles de l'ordre de  $2\xi$  occupent tout le volume de l'échantillon. Ces



**Figure II.3 :** Variation spatiale du champ magnétique local et du paramètre d'ordre supraconducteur  $n_s = |\psi|^2$  autour d'un vortex cylindrique isolé.



**Figure II.4.** La distribution du champ magnétique dans un réseau de vortex triangulaire

vortex sont espacés entre eux par une distance inter- vortex,  $a_H = (\phi_0/H)^{1/2}$ , qui diminue quand le champ magnétique augmente, ce qui génère des interactions entre vortex. Suivant la seconde équation de Maxwell, des courants supraconducteurs  $j_s = \frac{c}{4\pi} \text{rot} \vec{h}(r)$  sont développés autour de ces cylindres et écrantent le champ  $h(r)$ . Aux grandes distances,  $h(r)$  s'atténue exponentiellement  $\propto \exp(-r/\lambda)$ . Aux courtes distances, près du cœur, le champ est proportionnel à  $\log(1/r)$ . Ce qui est une conséquence directe de la quantification de la circulation qui impose une décroissance en  $1/r$  de la densité de courant. Cette divergence logarithmique est naturellement coupée à une distance de l'ordre de la longueur de cohérence  $\xi$ , lorsque le paramètre d'ordre retombe à zéro.

## 2.2 : Champs critiques

Le comportement d'un supraconducteur en présence d'un champ magnétique statique uniforme a été intensivement étudié depuis la découverte de la supraconductivité et constitue toujours le sujet d'actualité. Plusieurs théories ont été développées, après la première description phénoménologique, valable au voisinage de la  $T_c$ , originalement proposée par Ginzburg- Landau.

Le calcul du champ de première pénétration  $H_{c1}$  se fait en identifiant l'énergie de Gibbs correspondant à la présence ou non d'un vortex dans l'échantillon.

$$F_s - V \frac{H_{c1} B}{4\pi} = F_s + \varepsilon_L L - \frac{H_{c1} \Phi_0 L}{4\pi}, \quad (\text{II.4})$$

$$\text{d'où} \quad H_{c1} = \frac{4\pi\varepsilon_L}{\phi_0}, \quad (\text{II.5})$$

si on exclut le cœur du vortex, l'énergie  $\varepsilon_L$  de la ligne d'un vortex est

$$\varepsilon_L = \frac{1}{8\pi} \int (h^2 + \lambda^2 |\nabla \wedge h|^2) ds, \quad (\text{II.6})$$

ce qui conduit à la valeur du champ de première pénétration :

$$H_{c1} = \frac{\phi_0}{4\pi\lambda^2} Ln \frac{\lambda}{\xi}, \text{ et à } \varepsilon_L = \left(\frac{\phi_0}{4\pi\lambda}\right)^2 \ln\left(\frac{\lambda}{\xi}\right) \quad (\text{II.7})$$

qui est le plus petit champ à partir duquel l'entrée des vortex dans le supraconducteur est possible : au dessous de  $H_{c1}$ , l'effet Meissner est total.

Cependant, le calcul du champ de transition vers l'état normal,  $H_{c2}$  se fait à partir de l'équation de G.L linéarisée. Près du champ critique, le paramètre d'ordre est fortement diminué de sorte qu'on peut facilement négliger le terme d'ordre 3 en  $\Psi$ . L'équation de G.L

prend la forme :

$$\left(\frac{\nabla}{i} - \frac{2\pi A}{\phi_0}\right)^2 \psi = \frac{\psi}{\xi^2(T)}, \quad (\text{II.8})$$

Avec la jauge de Landau  $A_y = Hx$ , lorsque  $H_z = Hz$ , l'équation II.8 est identique à l'équation de Schrödinger d'un électron de masse  $m^*$  dans un champ magnétique. Après multiplication par  $\hbar/2m$  on trouve :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{d^2 f}{dx^2}\right) + \left(\frac{2\pi\hbar H}{\phi_0}\right)^2 \left(x - \frac{k_y \phi_0}{2\pi\hbar}\right)^2 f(x) = \left(\frac{1}{\xi^2} - k_z^2\right) f(x), \quad (\text{II.9})$$

Comme pour les niveaux de Landau on cherche une solution de la forme  $\psi(x, y, z) = f(x)e^{ik_y y} e^{ik_z z}$ . Une comparaison formelle des valeurs propres de l'équation harmonique  $(n+1/2)\hbar\omega$  au préfacteur dépendant de  $\xi$  :

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \left(\frac{2e\hbar H}{mc}\right) = \left(\frac{1}{\xi^2} - k_z^2\right), \quad (\text{II.10})$$

on obtient la plus grande valeur possible de  $H_n$  atteinte quand  $n=0$  et  $k_z=0$ . C'est le plus grand champ magnétique autorisant une solution inhomogène de la supraconductivité. C'est donc le champ de nucléation  $H_{c2}$ ,

$$H_{c2}(T) = H_{\max} = \frac{\phi_0}{2\pi\xi^2(T)}, \quad (\text{II.11})$$

Le champ  $H_{c2}$  coïncide avec le champ magnétique où la longueur magnétique  $l_B = \sqrt{\phi_0 / 2\pi B}$  mesurant l'étendue spatiale des solutions de l'équation de Ginzburg- Landau

est de l'ordre de la longueur de cohérence caractérisant la taille des paires de Cooper. Au dessous de  $H_{c2}$  le paramètre d'ordre est localement non nul.

Saint- James et de Gennes [de Gennes63] ont révélé l'existence d'un autre champ critique supérieur  $H_{c3}$  relié à  $H_{c2}$  par la relation  $H_{c3}=1.695H_{c2}$ . Cela donne la possibilité d'observer la supraconductivité en surface sur une épaisseur de l'ordre de  $\xi$ . En général, une interface avec un métal normal ne permet pas la supraconductivité puisque toutes les paires formées à la surface peuvent diffuser dans le métal normal où elles sont cassées sur une longueur  $l_T = \sqrt{\hbar D / k_B T}$ , où D est le coefficient de diffusion.

### 3- Diagramme de phase H-T

Dans cette partie on va donner tous les éléments principaux caractérisant le diagramme de phase H-T afin de pouvoir identifier l'état dans lequel se trouve le matériau en fonction de la température et du champ magnétique. A cause des fluctuations thermiques induites par le champ magnétique, l'état de vortex dans le diagramme de phase prend différents aspects.

#### 3.1- Supraconducteurs conventionnels de type II

##### 3.1.1. Matériaux isotropes.

Pour ce type de supraconducteur de type II ( $\kappa > 1/\sqrt{2}$ ), le diagramme de phase est celui établi par Abrikosov en 1957. En particulier, ce diagramme sert à décrire tous les supraconducteurs conventionnels à basse température. Il comprend une phase Meissner caractérisée par une expulsion complète de flux magnétique pour tout  $H < H_{c1}$ . Cette phase est totalement stable quelles que soient les fluctuations thermiques ou le désordre. A plus fort champ apparaît l'état mixte ou de Shubnikov à haut champ magnétique,  $H > H_{c1}$ , où le flux magnétique pénètre dans le volume de l'échantillon sous forme de ligne de vortex ( filaments normaux ) pour diminuer l'énergie du système. A cause de la répulsion entre les vortex due à l'existence des supercourants, les vortex forment un réseau triangulaire parfait dit, réseau d'Abrikosov. Cela a donné le diagramme H-T représenté sur la *figure II.4*, correspondant aux supraconducteurs conventionnels qui est le point de départ pour tous les supraconducteurs de type II [de Gennes66][Tinkham75]. Cet état est un liquide quantique macroscopique dans lequel le flux magnétique piégé dans les vortex est quantifié. En

augmentant le champ, la densité de flux de vortex augmente jusqu'à ce que les cœurs de vortex se recouvrent une fois que  $H_{c2}$  est atteint et on retrouve l'état normal.

### 3.1.2 : *Matériaux anisotropes*

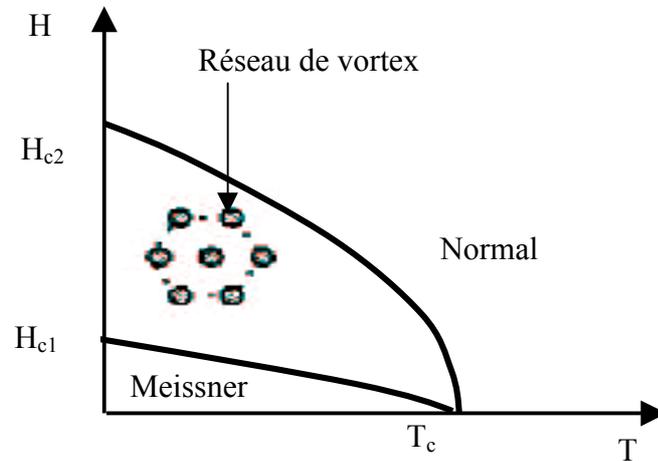
Ce sont les supraconducteurs à haute température, les matériaux lamellaires tels que les multicouches et les organiques 2D ou 1D à basse température qui donnent lieu à ce nouveau type du diagramme de phase. Une forte anisotropie dans ses systèmes est à l'origine d'une importante influence des fluctuations thermiques sur le mouvement des vortex. Sous champ magnétique, l'agitation thermique provoque des déplacements des vortex autour de leurs positions d'équilibre, en absence de tout piégeage dû au désordre ou aux défauts ponctuels. Ce déplacement est moins important dans le cas des matériaux isotropes où les vortex sont très rigides sous forme des lignes continues. Ces fluctuations provoquent la fusion des vortex suivant une ligne de fusion noté  $H_{\text{fusion}}(T)$  en dessous de la ligne  $H_{c2}(T)$ . Cette ligne correspond à la transition d'un état solide- réseau de vortex d'Abrikosov ou verre de vortex à très basse température vers un état liquide de vortex à haute température, *figureII.5*.

Ce diagramme de phase a été corrigé suivant le matériau utilisé. Par exemple, dans les supraconducteurs à haute température (SHTC), il a été montré l'existence de la ligne d'irréversibilité  $H_{\text{irr}}(T)$ [Yeshurun88]. Cette ligne qui est très proche de la ligne de fusion est observable par mesures d'aimantation et permet de séparer entre les états de vortex. Au dessus de cette ligne, l'aimantation est réversible et le courant critique est nul en absence de piégeage résiduel. Le piégeage est fortement réduit, ce qui correspond à une transition vers un état où le mouvement des vortex est libre.

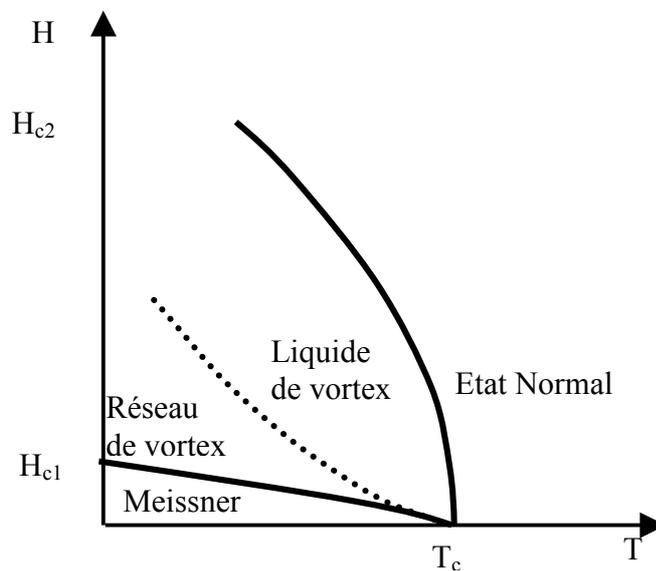
### 3.2 : *Crossover de dimensionnalité 3D-2D*

En présence du champ magnétique parallèle à l'axe de plus faible conductivité  $c$ , les vortex s'alignent parfaitement d'un plan à l'autre, formant ainsi des lignes de flux continues de nature tridimensionnelles. Cela reflète une forte corrélation des mouvements de vortex sur une grande distance macroscopique[Safar94].

Cette situation n'est pas vraiment observée à cause des fluctuations thermiques et de la force de piégeage, ce qui engendre des interactions entre vortex soit d'un plan à l'autre soit



**Figure II.4 :** Diagramme de phase H-T du supraconducteur de type II



**Figure II.5 :** Diagramme de phase d'un supraconducteur de type II anisotrope. Entre l'état purement supraconducteur et l'état normal existe une troisième ligne de fusion  $H_{fusion}$  qui sépare l'état mixte de vortex.

dans le même plan [Feigel'man90][Fisher91][Glazman91]. Par ailleurs, en augmentant le champ, la distance inter- vortex  $a_H$  diminue ce qui augmente les interactions entre vortex dans le même plan, transformant les lignes de vortex en un empilement de réseaux de vortex indépendants. A partir d'un champ de transition  $H_{3D-2D}$ , dit de découplage ou de crossover 3D-2D, les interactions entre les vortex dans les plans deviennent plus grandes que celles d'un plan à l'autre. Au dessus de  $H_{cr}$  les vortex crêpes peuvent être considérés comme découplés d'un plan à l'autre, le système de vortex est ainsi dans un état bidimensionnel. Le champ de crossover est estimé à température nulle [Glazman91][Feinberg94] par,

$$H_{cr} = \frac{2\pi\phi_0}{(\gamma d)^2} \text{Ln}\left(\frac{\gamma d}{\xi_{ab}}\right).$$

où  $\gamma = \left(\frac{m_c}{m_{ab}}\right)^{1/2}$  représente l'anisotropie de masse.

## 4-Techniques expérimentales

Dans cette partie, nous rappelons les techniques de mesures de transport employées à basse température et en champ magnétique afin d'obtenir des courbes de résistivité en fonction de la température ou du champ magnétique et des caractéristiques courant tension  $V(I)$ .

### 4.1- Cryogénie

Les mesures de transport ont été réalisées dans deux cryostats différents : D'une part, nous avons utilisé une canne à  $\text{He}^3$  qui permet une température de base de 350mK. Ce cryostat est muni d'une bobine supraconductrice produisant un champ magnétique de 12 T selon l'axe du cryostat.

D'autre part, on a effectué la majeure partie de nos mesures dans un réfrigérateur à dilution  $\text{He}^3/\text{He}^4$  dont on a amélioré le principe de fonctionnement en grande partie. Avec notre dilution on descend à une température de base de 50mK. La bobine supraconductrice produit un champ magnétique de 8T.

### 4.2- Mesures de transport électrique

#### 2.1 : Configuration des contacts

Les mesures de la résistance nécessitent de réaliser des contacts de courant et de tension. Pour cela, des contacts d'or ont été déposés sur la grande surface de l'échantillon par une évaporation thermique sous vide. Avant l'évaporation, des bandelettes de film de mylar ont été utilisés pour définir la surface de contact selon la configuration de mesure souhaitée (perpendiculaire, longitudinale) (*figure II.6*). La fragilité des échantillons exige une manipulation attentive. Les échantillons sont montés dans une configuration standard à quatre contacts. Afin d'assurer une injection homogène de courant le long de l'échantillon et que les lignes équipotentielles de courant ne soient pas déformées et de minimiser la résistance à l'interface échantillon /fils de contact, un dépôt d'or avant la soudure électronique des échantillon s'avère indispensable. Ceci permet éventuellement d'éviter le chauffage dû aux contacts. Cette résistance de contact doit être stable et ne doit pas évoluer dans le temps.

Des fils d'or de  $17.5\mu\text{m}$  de diamètre ont été collés sur les dépôts évaporés au moyen de la laque d'argent pour réaliser les contacts électriques.

Pour une meilleur thermalisation les échantillons sont montés sur un porte échantillons de saphir. L'ensemble est placé dans une boîte en cuivre. La température est

contrôlée par le thermomètre RuO<sub>2</sub> placé directement lui aussi à côté des échantillons. Cela nous évite tous les problèmes dus au chauffage. Pour éviter les cassures d'échantillon dues aux contractions thermiques au cours de refroidissement l'échantillon est laissé suspendu sur le saphir.

### **2.2 : Mesure de la résistance et des caractéristiques V-I.**

La mesure de résistance électrique dans sa configuration traditionnelle, en quatre points en fonction de la température et de champ magnétique, consiste à injecter un courant alternatif d'amplitude typique 10μA de basse fréquence (75Hz), et de mesurer la tension qui se développe aux bornes de l'échantillon avec un amplificateur à détection synchrone (lock-in). A partir de la géométrie de l'échantillon (*figure II.6*) nous avons déduit la résistivité.

Les mesures de conductivité non linéaire ont été réalisées avec une détection synchrone de façon identique à la mesure de la résistivité linéaire, mais avec une superposition d'un courant continu typique  $I_{ac}=1\mu A$ . Ceci nous donne donc la mesure  $dV/dI$  en fonction du courant. Par simple intégration on obtient la caractéristique V-I.

On a aussi mesuré des caractéristiques V-I en appliquant un courant continu, et la tension de l'échantillon a été mesurée avec un Nanovoltmètre de type Keithley 181. Pour éviter le risque dû au chauffage lorsqu'on applique des courants beaucoup plus grands, nous avons aussi utilisé la méthode impulsionnelle de courant. Le courant est envoyé sur l'échantillon pendant un intervalle de temps très court ( $t=400ms$ ), et l'impulsion est répétée tous les 10ms. Les signaux courants et tension sont mesurés par un oscilloscope.

## **5 - Les échantillons**

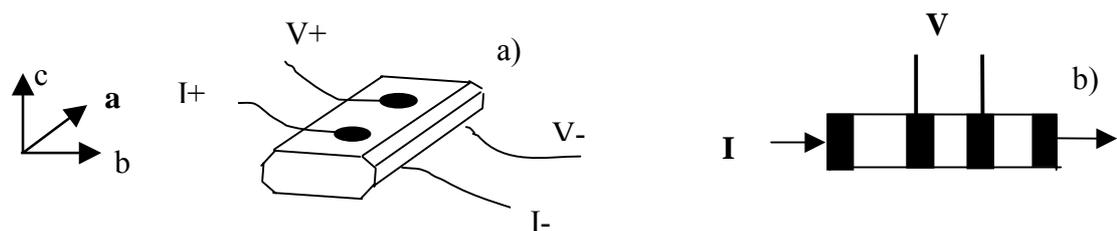
Les échantillons étudiés dans cette thèse qui concerne le composé (TMTSF)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub> nous ont été fournis par A. Moradpour et K. Bechgaard. Les échantillons ont été obtenus en utilisant la technique d'électrocristallisation. Des aiguilles brillantes noires, présentant des surfaces très nettes dépourvues de toute rugosité ont été obtenues. Les dimensions des échantillons utilisés sont regroupées dans le tableau 1.

Echantillon	Long × larg × épais (mm <sup>3</sup> )	Chapitre
Ech #1	5x0.4x0.2	III
Ech #2	2x0.6x0.1	III, IV
Ech #3	1.5x0.5x0.15	IV
Ech #4	2x0.5x0.1	IV
Ech #5	2.5x0.6x0.2	V

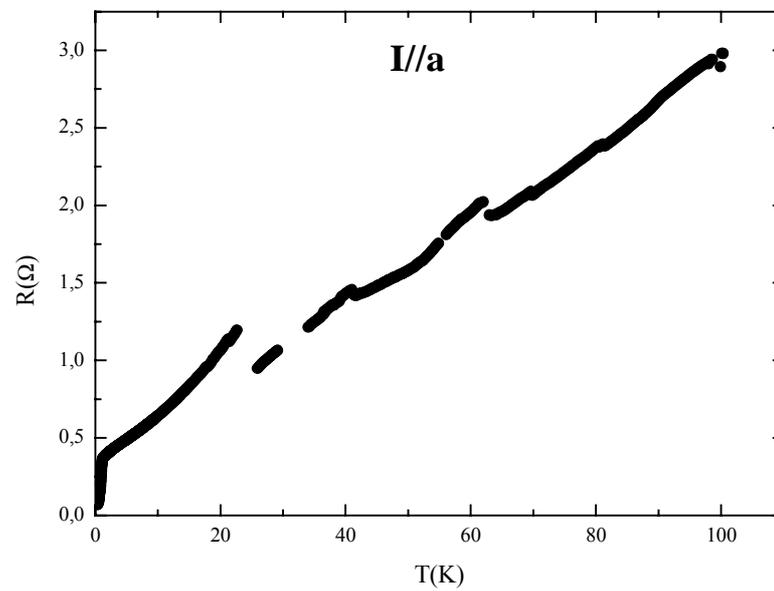
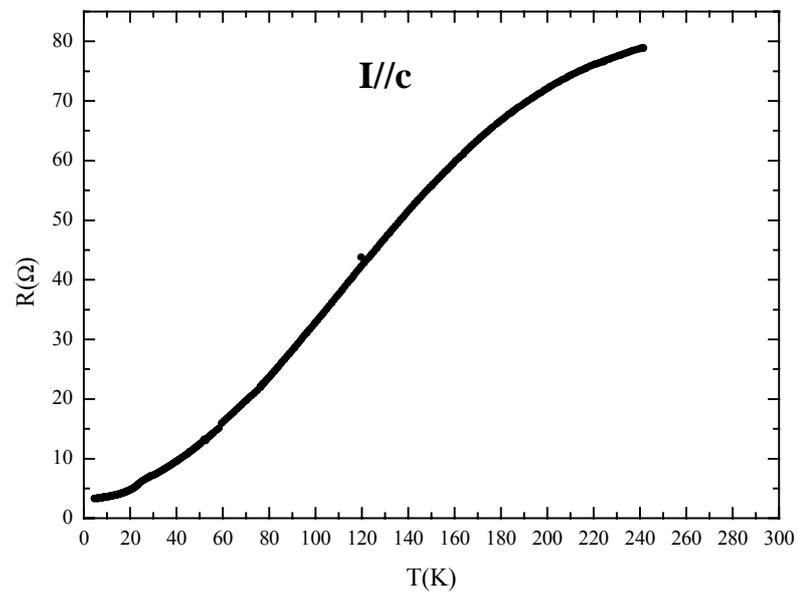
**Tableau 1.** Les échantillons mesurés dans cette thèse

A cause d'un coefficient de contraction thermique différent entre l'échantillon et la laque d'argent, des micro-cassures se produisent dans l'échantillon au cours de refroidissement à pression ambiante, ce qui diminue la qualité de l'échantillon. Ces cassures se propagent dans le volume de l'échantillon en rajoutant des jonctions dans la direction de l'aiguille entraînant une augmentation de la résistivité de l'échantillon. Les cassures sont beaucoup plus importantes pour les échantillons en configuration longitudinale ( $\rho_a$ ) que dans les échantillons en configuration transverse ( $\rho_c$ ), voir **figure II.7**.

Ces cassures se manifestent par des sauts selon  $\rho_a$ . Ces sauts sont invisibles en mesures suivant c. Ils n'affectent donc essentiellement que le transport selon la direction a. Pour éviter les problèmes, l'essentiel des mesures de la thèse sera effectué dans la direction c.



**Figure II.6.** Les différentes configurations des contacts utilisées dans cette thèse. a) configuration en  $\rho_c$ . b) configuration en  $\rho_a$ .



**Figure II.7.** Courbes de résistivité pour deux échantillons de  $(TMTSF)_2ClO_4$

**CHAPITRE III : DIAGRAMME DE PHASE H-T DE (TMTSF)<sub>2</sub>CLO<sub>4</sub> RELAXE  
POUR H//c**

**PARTIE I- DETERMINATION DU CHAMP CRITIQUE SUPERIEUR**

<b>Introduction</b> .....	42
<b>I-1. Etudes des fluctuations supraconductrices</b> .....	44
1.1 : Introduction .....	44
<b>1.2 : Modèles théoriques des fluctuations à champ magnétique nul</b> .....	46
1.2.1 : <i>Théorie d'Aslamasov et Larkin</i> .....	46
1.2.2 : <i>Théorie de Maki et Thompson</i> .....	47
1.2.3 : <i>Modèle de Lawrence et Doniach</i> .....	48
<b>1-3 : Fluctuations supraconductrices sous champ magnétique</b> .....	50
1.3.1 : Lois d'échelles des quantités de transport dans le régime fluctuatif .....	51
1.1 : <i>Modèle de Tesanovic</i> .....	51
1.2 : <i>Modèle de Ullah et Dorsey</i> .....	53
<b>II-2 . Mesure de résistivité inter-plans sous champ magnétique</b> .....	53
2.1 : Résultats .....	55
2.2 : Méthode d'analyse .....	55
2.2.1 : <i>A champ magnétique nul</i> .....	59
2.2.2 : <i>En champ magnétique non nul</i> .....	62
2.2.3 : <i>Champ critique supérieur <math>H_{c2}(T)</math></i> .....	62
<b>Résumé</b> .....	62

## Introduction

Une description phénoménologique de l'état mixte d'un supraconducteur est basée sur la connaissance de son diagramme de phase Champ – Température (H-T), dans lequel les fluctuations thermiques, le désordre, l'anisotropie et la dimensionnalité peuvent jouer un rôle important dans l'explication des phénomènes expérimentaux observés [Bishop92]. En effet, depuis la découverte des supraconducteurs organiques bidimensionnels [Urayama88] et les supraconducteurs à haute température critique [Bednorz86], l'état mixte des supraconducteurs anisotropes a été intensivement étudié théoriquement et expérimentalement grâce à la bonne qualité des échantillons synthétisés et des techniques de mesures mises au point. Ceci a abouti à une compréhension de nombreux phénomènes physiques tels que la dynamique des vortex, l'état lock-in, l'état verre de vortex, le piégeage intrinsèque, et bien d'autres.

Cependant, l'état mixte d'un supraconducteur organique Q1D, sel de Bechgaard, a été peu ou pratiquement pas étudié. En dehors de la valeur de la température critique et de la dimensionnalité, la similarité entre les deux conducteurs organiques quasi 1D,  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  et quasi 2D, tels que  $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu(NCS)}_2$  est grande. Dans les deux familles, la forte conduction le long de la direction des chaînes provient de la forte délocalisation des électrons de la liaison  $\pi$  des carbones doublement liés. Cette structure de bande électronique leur confère une forte anisotropie des propriétés de transport. Ce qui leur donne un diagramme de phase très ressemblant.

L'objectif de ce chapitre est de faire un nouveau point sur ce sujet. Dans ce contexte nous avons construit notre propre diagramme de phase servant à donner une image claire de la dynamique des vortex dans l'état mixte du supraconducteur organique Q1D fortement anisotrope  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ . L'analyse de ce composé a été menée avec des mesures de transport électrique linéaire (résistivité électrique). Ces mesures révèlent des propriétés caractéristiques de l'état mixte comparable aux supraconducteurs organiques 2D [Friemel97] et aux supraconducteurs à haute température critique (SHTC)[Palstra88] : élargissement de la transition résistive sous champ magnétique appliqué le long de la direction c de plus faible conduction (H//c) et existence d'une transition de phase qui sépare une phase ordonnée à basse température où les vortex sont effectivement piégés de la phase désordonnée où les vortex sont totalement dépiégés formant un liquide à haute température. A très basse température et dans la limite de fort piégeage dû au désordre cette phase peut développer un état verre de vortex[Fisher91] ou un état verre de Bragg [Giamarchi2001], cependant à faible piégeage, cet état est un réseau de vortex avec un ordre

positionnel à longue distance[Safar92][Kwok92].

Une exploitation de ces résultats nous a permis d'établir le diagramme de phase complet de ce composé en déterminant les différents lignes de transitions : ligne de champ critique supérieur  $H_{c2}(T)$ , la ligne de fusion solide/liquide de vortex, la ligne de découplage 2D/3D du réseau de vortex ainsi qu'un régime de liquide visqueux de vortex.

Afin de compléter la description de l'état de vortex, la partie III du chapitre III sera consacrée à une analyse de la dynamique des vortex dans l'état mixte du supraconducteur, en particulier on déterminera l'énergie d'activation et le mécanisme de piégeages des vortex. A partir des mesures de résistivité, le mécanisme de dissipation a été analysé dans le cadre du modèle thermiquement activé (thermally activated flux flow) TAFF.

## I-1. Etudes des fluctuations supraconductrices

### 1.1 : Introduction

L'importance de l'effet des fluctuations thermiques a été soulignée depuis l'apparition des supraconducteurs conventionnels. Ces fluctuations dans l'amplitude du paramètre d'ordre génèrent des contributions significatives qui induisent un excès de conductivité à l'approche de la transition supraconductrice. Plusieurs modèles théoriques ont été établis pour rendre compte de cet effet dans les supraconducteurs classiques, bien que dans le cas de ces supraconducteurs conventionnels les amplitudes des fluctuations soient faibles ( $\Delta\sigma/\sigma_0$  de l'ordre de  $10^{-7}$ ). A l'opposé, la découverte des SHTC en 1986 a permis de mieux mettre en lumière les phénomènes de transport liés aux fluctuations supraconductrices. Sur ces composés de structure lamellaire très anisotropes, le caractère bidimensionnel (2D) de la supraconductivité, les faibles longueurs de cohérence  $\xi$  reliées aux valeurs élevées de  $T_c$  amplifient l'effet des fluctuations et élargissent leur domaine d'existence. Cette situation est similaire aux supraconducteurs organiques 2D de la famille  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>X. Une extension du problème des fluctuations aux conducteurs organiques quasi 1D de la famille des sels de Bechgaard, (TMTSF)<sub>2</sub>X est possible.

Dans ce chapitre, à partir des mesures de résistivité électrique en fonction de la température sous champ magnétique appliqué parallèlement à l'axe de faible conduction, axe c, nous allons analyser les fluctuations supraconductrices en se basant sur des modèles théoriques et des lois d'échelles que l'on exposera dans la suite. Cela nous a permis de déterminer et de caractériser la nature et la dimensionnalité des fluctuations supraconductrices dans le composé (TMTSF)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub>. Nous en déduisons ainsi la ligne  $H_{c2}(T)$  du champ critique du diagramme de phase H-T du supraconducteur. La diversité des modèles théoriques traitant les fluctuations dans les supraconducteurs que ce soit les supraconducteurs conventionnels isotropes [Aslamasov68][Maki68], les supraconducteurs lamellaires[Lawrence-Doniach71] où les supraconducteurs granulaires[Raboutou90] nous laisse le choix pour un modèle le plus adapté aux propriétés électroniques de notre système. Un éventuel problème relié aux fluctuations supraconductrices dans les quasi 1D (TMTSF)<sub>2</sub>X n'a jamais été traité.

Néanmoins, il a été suggéré dans un ancien travail présenté par D.Jérôme [Jérôme81] que les fluctuations supraconductrices unidimensionnelles au dessous de 40K, jouent un rôle très important dans (TMTSF)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub> et dans (TMTSF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> supporté par le travail théorique développé par Schulz [Jérôme,Schulz 81].

Dans un premier temps nous allons présenter les modèles théoriques existants. Nous analyserons les fluctuations à partir de l'excès de conductivité déterminé sur les courbes de résistivité  $R(T)$ . Nous comparerons nos résultats expérimentaux avec la théorie et surtout les théories de lois d'échelles. Cette analyse nous permettra d'en déduire des informations sur la dimensionnalité du composé  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  à basse température.

## **1.2 : Modèles théoriques des fluctuations à champ magnétique nul**

### *1.2.1 : Théorie d'Aslamasov et Larkin*

A l'approche de la transition supraconductrice, les fluctuations thermiques contribuent de manière très significatives à la conductivité, ce qui conduit à l'apparition de paires de Cooper même au dessus de  $T_c$ . Dans cette théorie, l'excès de conductivité  $\Delta\sigma$  dû aux fluctuations des paires peut être évalué en fonction de la température réduite  $\varepsilon = \frac{T - T_c}{T_c}$ . Différentes expressions sont obtenues en fonction de la dimensionnalité du système.

$$* \text{ Cas 3D : } \quad \Delta\sigma = \frac{e^2}{32\hbar\xi(0)} \varepsilon^{-1/2} \quad (\text{I.1})$$

$\xi(0)$  est la longueur de cohérence à  $T=0$ .

$$* \text{ Cas 2D : } \quad \Delta\sigma = \frac{e^2}{16\hbar d} \varepsilon^{-1} \quad (\text{I.2})$$

$d$  est la distance inter-plans

$$* \text{ Cas 1D : } \quad \Delta\sigma = \frac{\pi e^2 \xi(0)}{16\hbar A} \varepsilon^{-3/2} \quad (\text{I.3})$$

$A$  est la section de l'échantillon

### *1.2.2 : Théorie de Maki et Thompson*

Partant des modèles de Maki[Maki68] et de Thompson [Thompson70], qui ont calculé la modification de la conductivité due à la diffusion des excitations normales sous l'effet des fluctuations supraconductrices dans le cas des supraconducteurs classiques, le modèle de Maki et Thompson [Maki et Thompson89] a été adapté aux cas des supraconducteurs anisotropes dont l'appariement est de type s. Dans ce modèle, la conductivité fluctuative  $\Delta\sigma$  est la somme :

- i) d'un terme régulier qui, en l'absence du champ magnétique se réduit au terme

d'Aslamazov et Larkin, dans lequel la dépendance de la longueur de cohérence  $\xi_j(T) = \xi_j(0) / \sqrt{|\tau|}$ , où  $\tau = (T - T_c) / T_c$ , avec la température est grande, de manière à négliger la structure anisotrope du matériau (ce terme peut aussi être obtenu à partir de la théorie de Ginzburg - Landau [Abrahams66] comme il a été montré par Schmidt [Schmidt68]).

ii) D'un terme qui résulte de la diffusion par des excitations normales par les fluctuations supraconductrices. Ce terme est très sensible à la brisure des paires à travers le coefficient  $\delta$  qui dépend du temps de diffusion inélastique des paires,  $\tau_\phi : \delta \sim \frac{T\tau_\phi}{d^2}$  [Brenig85]. Ce temps de diffusion dépend fortement du champ magnétique, de la température et du désordre dans le matériau [Hikam88].

Ainsi, l'excès de conductivité en absence du champ magnétique, pour un système anisotrope modélisé comme un empilement de plans plus au moins couplés entre eux est donnée par :

$$\Delta\sigma = \frac{e^2}{4\hbar(\varepsilon - \delta)} \left( \frac{\xi_a}{\xi_b d} \right) \text{Ln} \left( \frac{\varepsilon^{1/2} + (4K + \varepsilon)^{1/2}}{\delta^{1/2} + (\delta + 4K)^{1/2}} \right) \quad (\text{I.4})$$

Le rapport  $K = \left( \frac{\xi_c(0)}{d} \right)^2$  qui est une constante, caractérise le couplage entre les plans supraconducteurs successifs. Dans le cas d'un faible couplage, ce qui apparaît dans la plupart des SHTC, la constante K est négligeable devant  $\delta$  et  $\varepsilon$ .

### 1.2.3 : Modèle de Lawrence et Doniach

Ce modèle [Lawrence-Doniach71] a été conçu initialement pour tenir compte de la structure lamellaire du matériau : succession de couches élémentaires supraconductrices séparées par une distance d entre elles. Il se base principalement sur le modèle de Ginzburg - Landau anisotrope dans lequel l'aspect de la supraconductivité est pris en compte en définissant une phase du paramètre d'ordre pour chaque plan. Ainsi, ce modèle se limite au cas  $\xi_c(0)/d \ll 1$ , où  $\xi_c$  est la longueur de cohérence perpendiculaire aux plans supraconducteurs, et où le couplage faible entre les plans se traduit via un courant Josephson. L'amplitude du paramètre d'ordre tend continûment vers zéro entre les plans supraconducteurs indiquant une supraconductivité de type 2D.

A fort couplage,  $\xi_c/d > 1$  ( c'est à dire, pour T proche de  $T_c$  ), ce modèle se réduit au modèle de Ginzburg- Landau anisotrope (GLA) et le comportement est de nature 3D.

L'excès de conductivité dans ce modèle dans sa formule la plus générale est :

$$\Delta\sigma = \frac{e^2}{16\hbar d} \varepsilon^{-1/2} \left[ \varepsilon + 4 \left( \frac{\xi_c(0)}{d} \right) \right]^{-1/2} \quad (\text{I.5})$$

Deux cas limites peuvent se présenter :

\* Couplage faible :  $\xi_c(0)/d \ll 1$  (comportement 2D)

$$\Delta\sigma = \frac{e^2}{16\hbar d} \varepsilon^{-1} \quad (\text{I.6})$$

\* couplage fort :  $\xi_c(0)/d > 1$  (comportement 3D)

$$\Delta\sigma = \frac{e^2}{32\hbar \xi_c(0)} \varepsilon^{-1/2} \quad (\text{I.7})$$

### 1-3 : Fluctuations supraconductrices sous champ magnétique

La présence du champ magnétique augmente l'importance des fluctuations supraconductrices à cause de la réduction de la dimensionnalité due au confinement des électrons dans des niveaux de Landau. L'élargissement  $\Delta T$  de la région de la température de transition est directement reliée au nombre de Ginzburg  $G_i$ :  $\Delta T = G_i T_c(H)$ , qui dépend en outre de la dimensionnalité du système et de la longueur de cohérence supraconductrice. L'existence des fluctuations au voisinage de la transition  $T_c(H)$  dans les supraconducteurs de forte anisotropie de masse effective électronique,  $\gamma = (m_c/m_{ab})^{1/2}$  a été reporté théoriquement et expérimentalement par plusieurs travaux [Kes91][Bulaevskii92][Wahl95][Wahl97], et revisité récemment [Thopart2000][Rosenstein2001][Yung2001], indiquant soit un caractère purement 2D ou un crossover 2D/3D des fluctuations. D'autre part, Tesanovic [Tesanovic92] et Welp [Welp91] ont montré l'existence des fluctuations dans les systèmes de faible  $\gamma$ , mais plutôt de nature 3D.

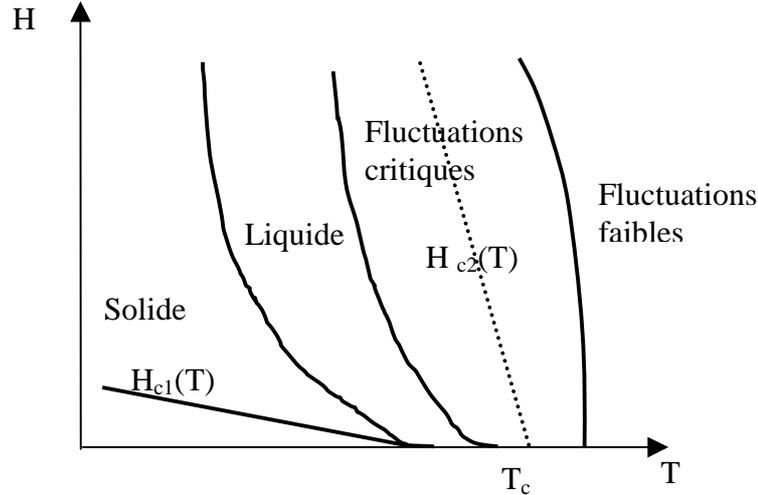
Ces fluctuations d'amplitude et de phase de la fonction d'onde  $\psi(r,t) = |\psi(r,t)|\exp(i\varphi(r,t))$ , sont d'autant plus importantes que le champ magnétique est plus grand. Lorsque le champ magnétique augmente, tous les niveaux d'énergie se resserrent autour des niveaux de Landau et les paires de Cooper se trouvent forcés à tourner autour des lignes de flux magnétique dans des orbites de Landau. A basse température et pour des champs suffisamment grands, les électrons sont effectivement limités et confinés dans le niveau de Landau le plus fondamental (Lowest Landau Level). Par conséquent, les fluctuations acquièrent un caractère effectif unidimensionnel le long de la direction du champ [Bergmann69][Lee72]. Cette réduction de la dimensionnalité effective augmente l'importance des fluctuations autour de  $T_c(H)$ , résultant en la formation d'une région fluctuative autour de  $T_c(H)$  qui croît avec le champ magnétique. Ces fluctuations sont caractérisées par le nombre de Ginzburg,

$$G_i = \frac{1}{2} \frac{(k_B T_c)^2}{(H_c^2(0) \xi_{ab}^2 \xi_c)^2} = 16\pi^2 \kappa^4 \gamma \frac{(k_B T_c)^2}{\phi_0^3 H_{c2}(0)}, \quad (I.8)$$

et qui est le rapport entre l'énergie thermique à la transition et l'énergie de condensation  $H_c^2(0) \gamma \xi_c^3(0)$  dans un volume cohérent par vortex et par plan supraconducteur. Une estimation de ces fluctuations dans le composé  $(TMTSF)_2ClO_4$  avec les valeurs de la littérature [Mansky95], donne  $G_i=10^{-3}$ . Ce nombre qui est de l'ordre de  $10^{-6}$  pour les supraconducteurs classiques isotropes [Lobb87], par exemple pour l'aluminium dont la  $T_c$  est proche de notre composé ( $T_c=1.3K$ ), dépasse  $10^{-2}$  dans le cas des SHTC [Hagen88][Wahl95] et les supraconducteurs organiques [Friemel96]. Ceci est relié à une valeur élevée de la longueur de cohérence ( $\xi_c=10\text{\AA}$ ) et à un faible nombre de porteurs de charges dans la famille  $(TMTSF)_2ClO_4$  qui est de l'ordre de  $n\sim 1.310^{21} \text{cm}^{-3}$ . L'importance des fluctuations engendre une physique extrêmement riche au voisinage de la transition (**figure I.1**). Ainsi les fluctuations de la phase du paramètre d'ordre à faible champ sont à l'origine de la formation des paires vortex- antivortex de la transition Kosterlitz- Thouless dans le cas des SHTC. Les fluctuations de position des vortex donnent des effets aussi variés que la transition de fusion du réseau [Bulaevskii92], qui fera l'objet de notre prochain chapitre.

L'une des méthodes les plus efficaces pour caractériser la nature des fluctuations critiques est l'obtention de loi d'échelle en fonction de la dimensionnalité pour différents champs magnétiques. La conductivité fluctuative  $\sigma_{fl} = \frac{1}{(TH)^{D-1/D}}$  représentée en fonction de la variable

$a_T = (T - T_c(H))/(TH)^{D-1/D}$ , où D est la dimension du système, devrait se superposer en une seule courbe (loi d'échelles) pour tous les champs magnétiques selon la dimensionnalité du système [Triscone94][Li93][Li92]. Une analyse rigoureuse des mesures physiques où apparaissent les effets des fluctuations doit nécessairement tenir compte en effet des interactions entre les fluctuations.



**Figure I.1 :** Diagramme de phase H-T, montrant le domaine des fluctuations qui sépare la phase supraconductrice de celle normale.

### 1.3.1 : Lois d'échelles des quantités de transport dans le régime fluctuatif

Dans le but d'expliquer les fluctuations dans la région de transition sous champ magnétique, on introduit dans l'énergie libre de Ginzburg-Landau en plus du terme en  $|\psi|^2$  qui mène aux fluctuations gaussiennes du paramètre d'ordre, indépendantes à bas champ, d'un terme d'interaction en  $|\psi|^4$  qui tient compte des fluctuations. Ainsi, l'énergie libre peut se mettre sous la forme

$$F = \sum \int d^2x \left\{ \frac{\hbar^2}{2m} \left| \left[ \nabla - i \frac{2e}{\hbar c} A \right] \psi_i \right|^2 + \frac{\hbar^2}{2m_c d^2} |\psi_i - \psi_{i+1}|^2 + \alpha |\psi_i|^2 + \frac{1}{2} \beta |\psi_i|^4 \right\} \quad (I.9)$$

où  $m=m_{ab}$  et  $m_c$  sont les masses effectives dans les plans et le long de l'axe c respectivement. Plusieurs approches théoriques ont permis de quantifier l'effet de fluctuations. Le terme non linéaire  $|\psi|^4$  dans l'énergie devient très important sur une gamme de température  $|1-t| \sim N_{Gi}$  où la transition est très large. Cette fonctionnelle permet de décrire les fluctuations supraconductrices

qui se produisent dans les plans ainsi que leurs interactions entre les couches dans les deux cas 2D et 3D.

### 1.1 : Modèle de Tesanovic

Tesanovic a utilisé une approche non perturbative à partir de l'énergie libre de G.L en se limitant au niveau de Landau le plus fondamental ( Lowest Landau Level), dans la limite quasi 2D [Tesanovic92] et dans le cadre du modèle de Lawrence –Doniach [Tesanovic, Andreev94]. Le confinement des états dans le LLL entraîne un gel des degrés de liberté et donne un caractère plus unidimensionnel au système. En champ faible, le terme d'interaction en  $|\psi|^4$  devient supérieur au gap cyclotron des paires de Cooper, la fonction de partition doit inclure tous les niveaux de Landau ainsi les fluctuations provenant de ces niveaux deviennent très importantes.

Dans cette approximation, ils obtiennent une fonction d'échelle pour l'énergie libre :

$$\frac{F(T, H)}{TH} \phi_0 s = f(x) \quad (\text{I.10}) \quad \text{où} \quad x = At$$

$$\text{avec } f(x) = -\frac{1}{2}x^2 + \frac{1}{2}x\sqrt{x^2 + 2} + \sinh^{-1} \frac{x}{\sqrt{2}}, \quad t = \frac{T - T_c(H)}{(TH)^{1/2}} \quad \text{et} \quad A = \sqrt{\frac{\alpha_0^2 \phi_0 s}{2\beta}} = \sqrt{\frac{|\partial H_{c2} / \partial T|}{2G_i}}$$

Ce qui aboutit à une conductivité qui s'échelle suivant la formule :

$$\frac{\sigma(T, H) \phi_0}{(HT)^{1/2} A} = x - \sqrt{x^2 + 2} \quad (\text{I.11})$$

Notons que cette description est essentiellement valable pour un système supraconducteur 2D, dans lequel les plans sont faiblement couplés entre eux par un couplage Josephson. Néanmoins, cette description qui est basée sur la fonctionnelle de G.L est strictement valable à toute température sauf au voisinage de  $T_c$  où les fluctuations sont de caractère 3D.

### 1.2 : Modèle de Ullah et Dorsey

Ullah et Dorsey [Ullah et Dorsey90] ont calculé les effets de fluctuations en utilisant l'approximation de Hartree :  $|\psi|^4 = 2\langle |\psi_i|^2 \rangle |\psi_i|^2$  dans l'énergie libre de G.L. Ils ont établi dans le régime critique des lois d'échelles pour différentes grandeurs thermodynamiques ou de

transport. Ainsi l'excès de conductivité  $\sigma_{fl}$  due aux fluctuations supraconductrices s'exprime selon une loi d'échelle faisant intervenir la dimension du système :

$$\text{Dans le régime 3D : } \sigma_{fl}(T, H)_{3D} = \left[ \frac{T^2}{H} \right]^{1/3} F_{3D} \left[ A \frac{T - T_c(H)}{(TH)^{2/3}} \right] \quad (\text{I.12})$$

$$\text{Dans le régime 2D : } \sigma_{fl}(T, H)_{2D} = \left[ \frac{T}{H} \right]^{1/2} F_{2D} \left[ A \frac{T - T_c(H)}{(TH)^{1/2}} \right] \quad (\text{I.13})$$

où  $T_c(H)$  est la température de transition supraconductrice pour un champ  $H$ , et  $F_{2D}$  et  $F_{3D}$  sont des fonctions d'échelles universelles, inconnues et indépendantes du champ.

Le coefficient  $A \propto H_{c2}(T)/T_c \gamma^{2/3} \kappa^{4/3} \propto dH_{c2}/dT$ , donné par Welp[Welp91], qui représente la pente détermine la largeur de la transition, et permet de montrer comment une forte anisotropie  $\gamma = \frac{\xi_{ab}}{\xi_c}$ , relié à une large valeur du paramètre de G.L  $\kappa$  augmente la région des fluctuations comparé aux supraconducteurs conventionnels.

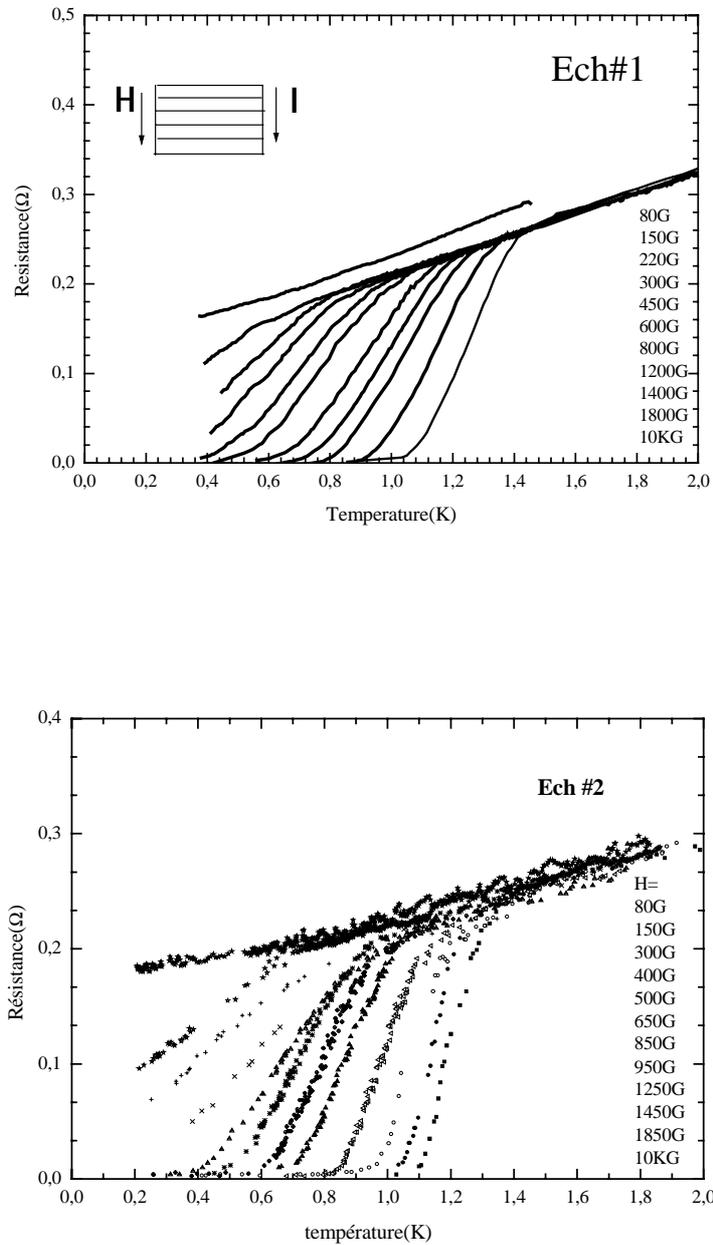
## **II-2 . Mesure de résistivité inter-plans sous champ magnétique**

Dans cette partie, nous allons présenter nos mesures de résistivité électrique perpendiculaire aux plans supraconducteurs pour deux échantillons, définis dans le chapitre précédent. Les échantillons ont été montés dans une configuration traditionnelle en quatre points qui consiste à injecter un courant suivant l'axe  $c$  (perpendiculaire aux plans supraconducteurs), et à mesurer la tension qui se développe parallèlement à cet axe de mesure (direction  $c$ ). L'amplitude typique du courant AC utilisé est  $10\mu\text{A}$ . L'échantillon est aligné avec le champ magnétique le long de l'axe  $c$ . Toutes les mesures réalisées dans ce chapitre concernent le composé  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  dans son état très relaxé avec une vitesse de refroidissement de  $0.1\text{K}/\text{min}$  entre  $40\text{K}$ - $4.2\text{K}$  au passage de la transition de mise en ordre anionique  $T_{\text{AO}}=24\text{K}$ , afin d'achever une mise en ordre des anions.

### ***2.1 : Résultats***

*La figure 1.2* présente l'évolution de la résistivité en fonction de la température sous champ magnétique parallèle à l'axe de plus faible conductivité  $c$ , pour deux échantillons.

Ces mesures démontrent clairement l'effet d'un champ magnétique sur l'état supraconducteur. On observe un élargissement de la transition normal- supraconducteur au fur et à mesure que le champ augmente, contrairement aux supraconducteurs classiques où la transition est étroite quel que soit le champ appliqué. Cette transition se translate vers les basses températures avec une réduction de la  $T_c$ . Ce comportement similaire aux SHTC [Palstra88][89] et aux organiques 2D [Ito94][Lang94][Ishiguro94][Pasquier96] a été expliqué en terme d'une forte influence des fluctuations thermiques du paramètre d'ordre au voisinage de la transition supraconductrice [Ikeda91].



*Figure I.2 : Mesures de résistance en fonction de la température sous champ magnétique perpendiculaire aux plans conducteurs pour deux échantillons.*

## 2.2 : Méthode d'analyse

### 2.2.1 : A champ magnétique nul

Dans notre analyse des fluctuations à champ nul, nous avons utilisé le modèle de Lawrence Doniach dans sa formule la plus générale, qui se réduit à fort couplage au modèle d'Aslamasov et Larkin. Cela nous permettra non seulement de déterminer le caractère des fluctuations supraconductrices du composé mais aussi la nature du couplage entre les plans dans la direction de l'axe c de faible conduction.

La détermination de la résistance de l'état normal et la température critique sont deux paramètres cruciaux dans l'analyse des fluctuations.

Pour des températures supérieures à  $T_c$ , la conductivité va être ajustée par une loi parabolique de la forme  $R_n(T) = A + BT^2$ , qui résulte de la diffusion électron-électron prévue dans les sels de Bechgaard [Biskup93].

Cependant, le paramètre le plus sensible dans un supraconducteur est la température critique de transition. Sous différentes conditions extérieures (champ magnétique, traitement thermique,...) cette transition résistive se trouve élargie, ce qui rend la détermination de  $T_c$  très difficile. Différents critères dans ce contexte ont été utilisés [Lee2000] : le coude de la transition, le point d'inflexion  $\frac{d^2R}{dT^2} = 0$ , le milieu de la transition  $R(T) = R_n/2$  [Balestrino89], l'extrapolation à résistance nulle, etc. Par ailleurs, aucun de ces critères n'a vraiment une justification physique, ce qui va aboutir naturellement à des lignes de  $H_{c2}(T)$  différentes [Lee2000,97]. L'idée de notre analyse est donc de trouver un critère plus efficace qui donne accès à une meilleure détermination de  $T_c(H)$  et donc de la ligne de  $H_{c2}(T)$  et en même temps à une caractérisation du type des fluctuations décrivant notre système et par ailleurs la dimensionnalité. Dans ce contexte, nous avons tracé  $(\frac{\Delta\sigma}{\sigma_0})^{-d}$  en fonction de la température, où  $d=2/3, 1, 2$  représente la dimensionnalité 1D, 2D ou 3D du système respectivement. Dans les trois cas on trouve une droite sur une zone de température. D'une extrapolation linéaire de cette droite, on obtient la valeur de  $T_c$ , pour  $(\frac{\Delta\sigma}{\sigma_0})_{T=T_c}^{-d} = 0$ . Une telle détermination est illustrée sur la **figure I.3**.

On trouve  $T_c^{3D}=1.18K$ ,  $T_c^{2D}=1.24K$  et  $T_c^{1D}=1.27K$

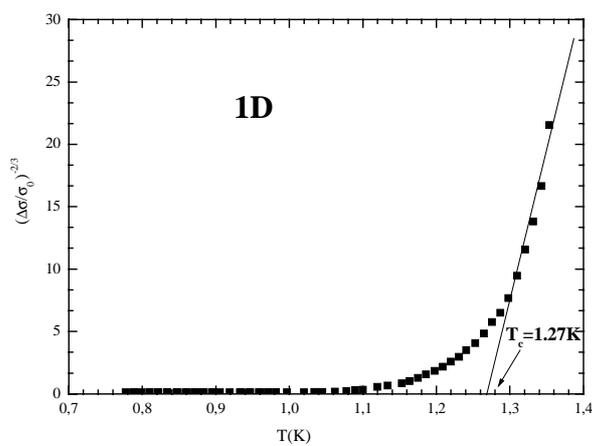
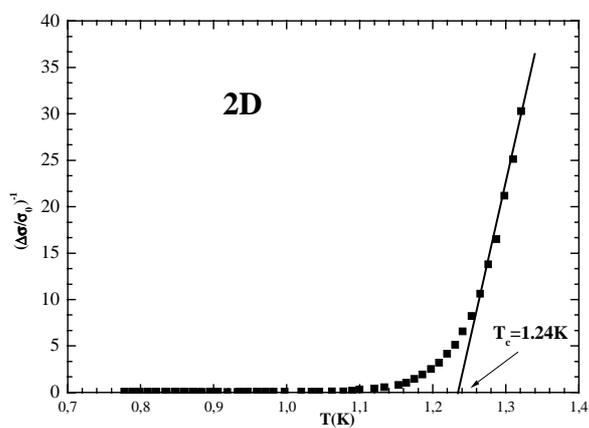
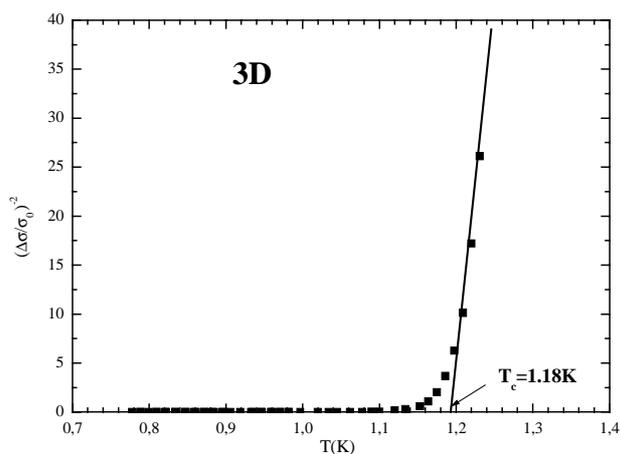
On a donc  $T_c^{3D} < T_c^{2D} < T_c^{1D}$ . On remarque néanmoins, un ajustement bien meilleur plus la dimensionnalité est supposée élevée. Ainsi si  $(TMTSF)_2ClO_4$  était unidimensionnel, on remarque que pour  $T < 1.3K$  il existe un régime très mal ajusté par le modèle 1D et qu'il faut donc tenir compte de manière plus réaliste des fluctuations 2D en dessous de 1.3K puis 3D en dessous de 1.25K. Ces résultats cohérents (fluctuations nécessairement 3D au voisinage immédiats de  $T_c$ ) ne nous permettent néanmoins pas de conclure définitivement sur la dimensionnalité du système.

Pour analyser le comportement des fluctuations nous avons reinjecté la valeur de  $T_c$  déterminée précédemment dans la valeur de  $\varepsilon$ . Pour cela nous avons calculé la variation  $\frac{\Delta\sigma}{\sigma_0}$  et

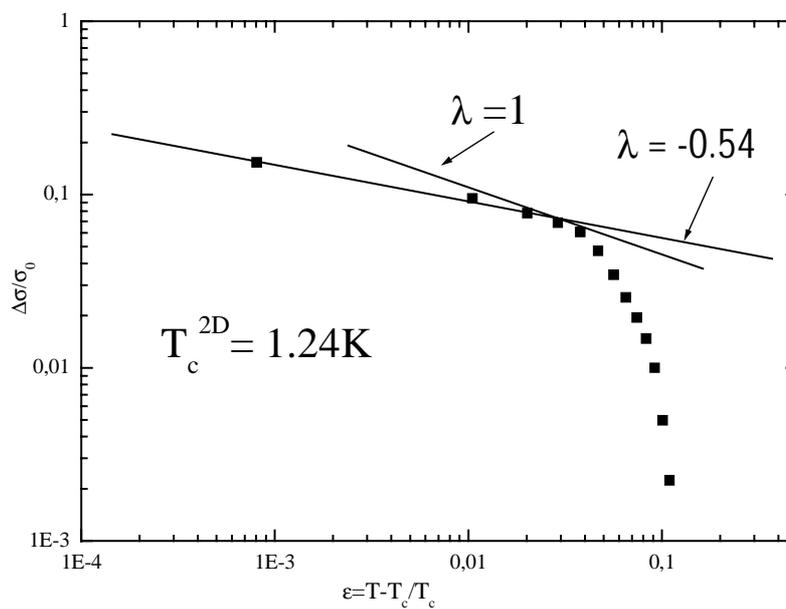
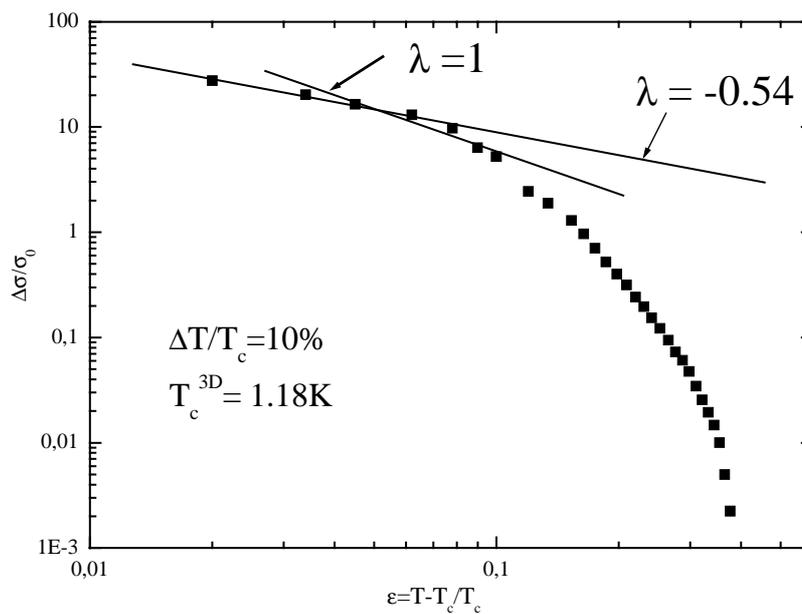
nous l'avons représenté en fonction de la température réduite  $\varepsilon = \frac{T - T_c}{T_c}$  dans une échelle

logarithmique. Cela a l'avantage de caractériser immédiatement le comportement des fluctuations (3D ou 2D) du matériau considéré en comparant la valeur de la pente (paramètre du fit)  $\lambda$ , de la courbe avec les exposants données par les équations (6) et (7). Cela en outre permet de se rendre compte de la nature du couplage entre les plans dans la direction perpendiculaire aux plans supraconducteurs de TMTSF. Cette représentation est illustrée sur la **figure I.4**.

Sur la **figure I.4**, on voit bien que le comportement 3D donné par l'exposant  $\lambda=0.5$  ajuste nettement mieux nos points expérimentaux. Ainsi, on est largement en présence d'un comportement 3D au voisinage de la température de transition. Toutefois même si on peut s'approcher du comportement 2D, on reste incapable de confirmer vraiment l'existence de ce crossover 3D/2D en absence d'un nombre significatif de points à ajuster. Notre système semble donc 3D. Nous allons confirmer ces résultats avec des lois d'échelles sous champ magnétique.



**Figure I.3:** Variation de l'inverse de la conductivité en fonction de la température pour différentes dimensionalités du système.



**Figure I.4 :** Excès de conductivité en fonction de la température dans une échelle logarithmique

### 2.2.2 : En champ magnétique non nul

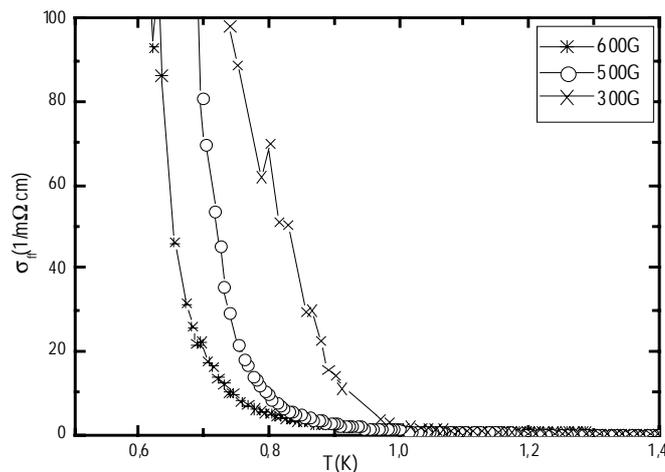
Comme nous l'avons mentionné auparavant, l'élargissement de la transition sous champ magnétique a entraîné l'utilisation de critères plus au moins adaptés à la détermination de  $T_c(H)$  ou  $H_{c2}(T)$ . Pour effectuer cette détermination, nous avons utilisé une loi d'échelle dans le cadre de la théorie de Ullah et Dorsey pour aboutir à la ligne du champ critique supérieur  $H_{c2}(T)$  dans notre système.

Nous avons soustrait la contribution des fluctuations de notre conductivité mesurée  $\sigma_m(T, H)$ , ainsi la conductivité fluctuative se met sous la forme :

$$\sigma_f(T, H) = \sigma_m(T, H) - \sigma_n(T, 0)$$

où  $\sigma_n$  est la conductivité de l'état normal indépendante du champ magnétique.

Après soustraction de la conductivité normale de nos mesures de conductivité, **figure I.5**, nous avons obtenu des lois d'échelles selon les équations (12) et (13). Cette analyse en loi d'échelle, consiste à déterminer la valeur de  $T_c(H)$  qui est le seul paramètre de fit dans ce scaling, en ajustant la température de transition pour chaque champ puis déterminer la pente  $\partial H_{c2}/\partial T$  de sorte que toutes les courbes se superposent (collapse) en une seule loi d'échelle. Ce résultat de l'ajustement est représenté sur **la figure I.6**.



**Figure I.5** : Variation de la conductivité fluctuative en fonction de la température pour l'échantillon #2.

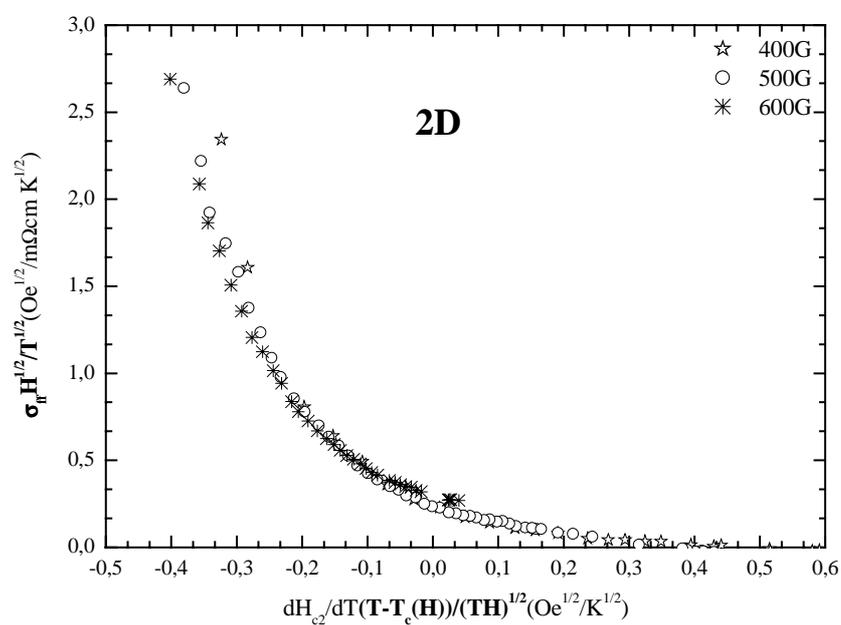
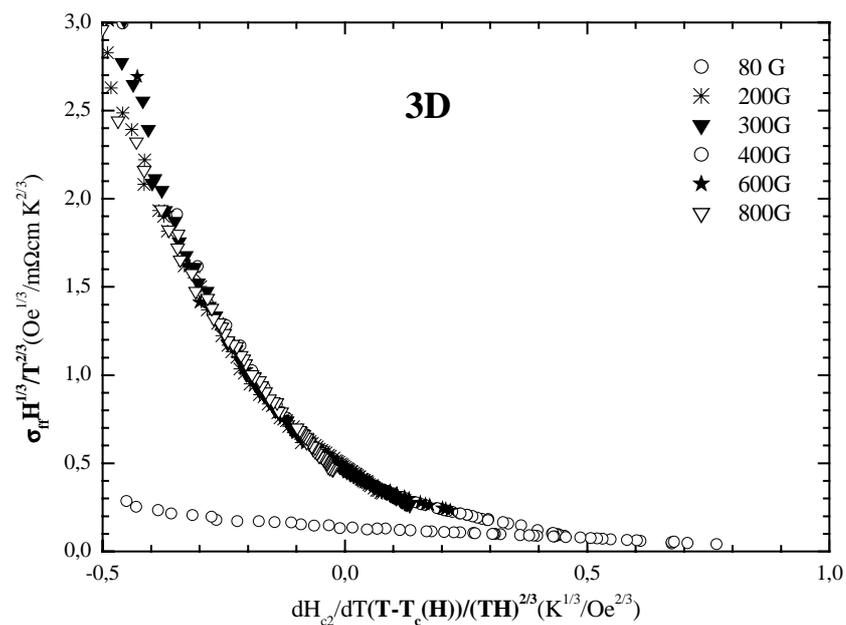
On constate tout d'abord que les deux courbes peuvent s'ajuster par une loi d'échelle 2D et 3D. Si nos courbes s'ajustent dans les deux cas de figure en utilisant les méthodes des fluctuations 2D ou 3D, c'est tout de même le caractère 3D des fluctuations qui donne le meilleur ajustement que dans le cas 2D. Ce comportement 3D coïncide avec celui trouvé dans le composé  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  [Welp91], mais diffère du cas du composé organique  $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu(NCS)}_2$  où les fluctuations se caractérisent parfaitement par un caractère 3D et 2D sans distinction [Lang94][Friemel97]. Récemment, un crossover 3D à bas champ (au voisinage de la transition) vers un comportement 2D à fort champ magnétique a été décelé dans le composé YBCO [Poddar97][Wahl97][Rosenstein2001].

Compte tenu de ces résultats, on peut penser que notre composé est moins anisotrope que les organiques 2D. Cela est totalement naturel puisque le composé  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  possède une longueur de cohérence  $\xi_c(0)=10\text{-}20\text{\AA}$  [Mansky95][Mailly83], qui est de l'ordre de la distance  $d=1.35\text{ nm}$  qui sépare chaque plan organique de TMTSF.

A partir du rapport des anisotropies,  $\gamma=\xi_b/\xi_c$  des longueurs de cohérence où  $\xi_a=1000\text{\AA}$ ,  $\xi_b=100\text{\AA}$  et  $\xi_c=10\text{\AA}$  [Mansky95], on peut estimer l'anisotropie,  $\gamma_{\text{Q1D}}$  dans  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  en fonction de celle des Q2D,  $\gamma_{\text{Q2D}}$  qui est bien déterminé dans la littérature par différentes méthodes par la relation [Jérome] :  $\gamma_{\text{Q1D}} \approx \frac{\gamma_{\text{Q2D}}}{3}$ .

Sachant par exemple que  $\gamma$  dans  $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu(NcS)}_2$  est  $\gamma_{\text{Q2D}}=50\text{-}100$  [Murata88b], on peut évaluer l'anisotropie  $\gamma_{\text{Q1D}}$  dans le perchlorate,  $\gamma_{\text{Q1D}}=10\text{-}50$ . Cette valeur rentre bien dans la gamme de l'anisotropie donnée dans certaines références [Mansky95].

Cela implique que les fluctuations supraconductrices dans le perchlorate comme dans le cas de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  sont de nature 3D et que la longueur de cohérence le long de l'axe  $c$  est de l'ordre de la distance entre les plans. Cela suggère par suite que le couplage dans la direction de l'axe  $c$  dans  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  comme dans YBCO est fort pour maintenir des fluctuations 3D pour tout champ magnétique appliqué.



**Figure I.6** : Résultat de l'ajustement des fluctuations 3D et 2D dans le composé  $(TMTSF)_2ClO_4$  pour l'échantillon #2.

### 2.2.3 : Champ critique supérieur $H_{c2}(T)$

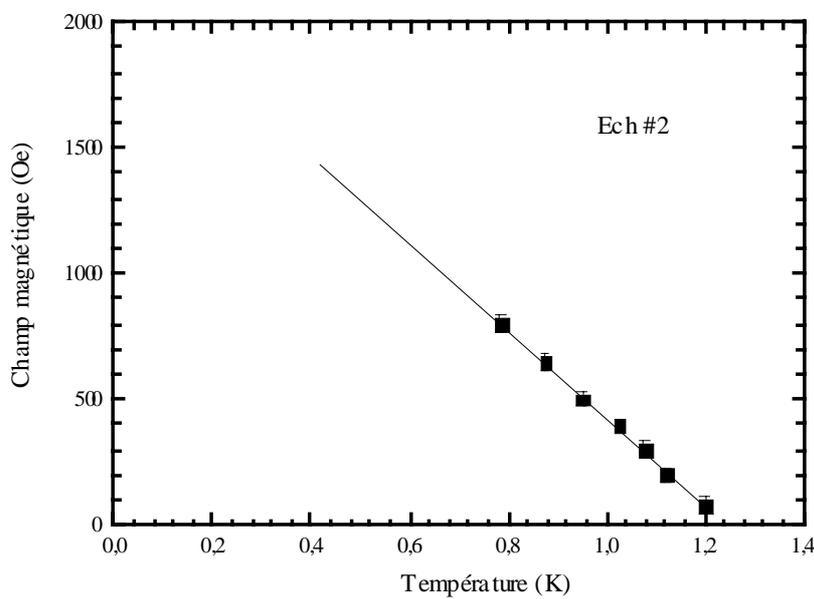
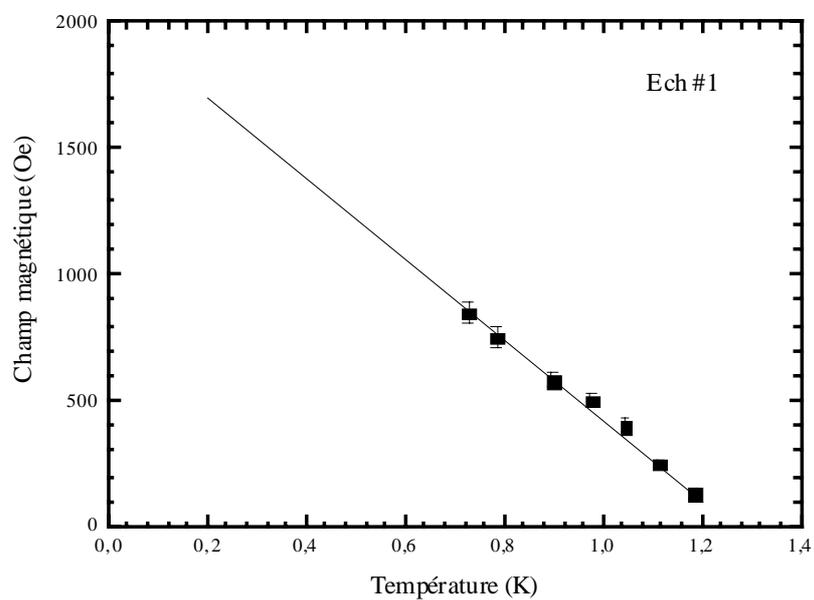
Sur la *figure 1.7*, nous avons représenté les valeurs de  $H_{c2}(T)$  issue de cette analyse. Le comportement de  $H_{c2}(T)$  est linéaire avec la température. Cette linéarité peut être identifiée à  $H_{c2} \propto 1/\xi^2$ , où la longueur de cohérence est proportionnelle à  $(1-T/T_c)$  [Wang2002]. Ce comportement a été prédit par la théorie de G.L anisotrope, où  $H_{c2\perp}(T) = \frac{\phi_0}{2\pi\xi^2}$ . La pente obtenue de ce fit est  $dH_{c2}/dT|_{T=T_c} = 800G/K$ , conduisant par extrapolation jusqu'à  $T=0$  à  $H_{c2}(0)=0.19T$ , qui est comparable à la valeur trouvée par d'autre groupe [Greene82]. Notons que cette linéarité est vue encore dans les supraconducteurs 2D et dans les SHT.

#### Résumé

Cette partie a été consacrée aux mesures de résistivité en fonction de la température sous champ magnétique orienté selon l'axe c et à l'analyse de la région proche de la température de transition. La transition normal –supraconducteur est élargie, à cause des fluctuations thermiques, fluctuations du paramètre d'ordre, qui détruisent tout ordre à longue distance du réseau de vortex. L'analyse des fluctuations à champ nul ou en fonction du champ dans le cadre des lois d'échelle révèle l'existence de fluctuations dont le caractère est de nature strictement 3D. Ainsi, ce composé peut avoir une anisotropie supraconductrice modérée identiquement au composé YBCO.

Le fort couplage le long de l'axe c, implique à priori que la longueur de cohérence  $\xi_c$  est supérieure ou de l'ordre de la distance inter plans, pour que les fluctuations gardent le même caractère quelque soit le champ magnétique appliqué inférieur à  $H_{c2}(0)$ .

Sachant que dans la littérature,  $H_{c2}$  a toujours été déterminé en utilisant des critères, nous pouvons constater que nos valeurs de  $H_{c2}$  correspondent à choisir comme critère le coude de la transition. Dans la suite, pour les autres échantillons pour simplifier, nous nous contenterons de ce critère.



**Figure I.7 :** Courbes  $H_{c2}(T)$  obtenues pour deux échantillons à partir des lois d'échelles 3D.

## PARTIE II- LIGNE DE FUSION DE VORTEX

INTRODUCTION.....	64
<b>1- Effet des fluctuations thermiques sur le réseau de vortex.....</b>	<b>65</b>
<b>2- Transition solide - liquide de vortex .....</b>	<b>66</b>
2.1: <i>Modèles théoriques pour la fusion.....</i>	<i>67</i>
2.2: <i>Détermination de <math>H_{fusion}(T)</math>.....</i>	<i>70</i>
<b>RESUME.....</b>	<b>71</b>

## **Introduction**

Une situation très intéressante se produit en dessous de  $H_{c2}(T)$  dans le diagramme de phase H-T. Au dessous de la température de transition  $T_c$ , une compétition entre l'énergie thermique  $k_B T$  et l'énergie de piégeage amplifiée par l'effet des fluctuations dans un système de basse dimension, provoque une forte agitation thermique des vortex autour de leur position d'équilibre. L'importance de ces fluctuations augmente substantiellement sous l'effet du champ magnétique, ce qui peut se manifester en particulier par l'absence de tout effet dû au piégeage sur une large gamme de température au dessous de la température de transition, et qui conduit par ailleurs à la suppression du courant critique [Palstra88][Hikada89]. Un tel comportement augmente considérablement la région des fluctuations critiques qui se traduit par une valeur élevée du nombre de Ginzburg  $G_i$ . Cela a pour conséquence la fusion du réseau vers un liquide de vortex pour une température caractéristique,  $T_f(H)$ . Il existe donc une ligne qui sépare l'état liquide de l'état solide à plus basse température, notée ligne de fusion  $H_{\text{fusion}}(T)$ .

Jusqu'à la présentation de ce travail de thèse, et à notre connaissance, il n'existe aucune mesure étudiant l'état mixte du composé organique Q1D,  $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ .

## **1- Effet des fluctuations thermiques sur le réseau de vortex**

Dans la suite, on se place dans l'état mixte,  $H_{c1} < H < H_{c2}$ , du supraconducteur, et on considère l'effet des fluctuations thermiques. Dans cette partie, on néglige tout effet lié à un potentiel dû au désordre extrinsèque (effet de la vitesse de refroidissement sur la mise en ordre des anions), sur les propriétés statiques et dynamiques du réseau de vortex. Par ailleurs, cette approximation impose strictement que la longueur de corrélation,  $R_a$ , du réseau de vortex est très grande devant l'espacement entre vortex, pour qu'on ait aucun effet supplémentaire sur la fusion des vortex dû au désordre.

Près de  $H_{c2}$ , dans le régime de fluctuations fortes, le vortex est complètement déstabilisé et les fluctuations sont données par l'amplitude du paramètre d'ordre. Loin de  $H_{c2}$ , en champ faible et moyen, ce sont les fluctuations de phase et de configuration qui l'emportent.

Par ailleurs, on peut distinguer différents régimes de dissipation en champ magnétique et en température traduits sur les courbes de résistivité électrique. Ce comportement est en partie lié à des états du système de vortex. A basse température et bas champ magnétique, le réseau de vortex est piégé sur des défauts ou sur des imperfections qui peuvent être intrinsèques ou introduites sous l'effet du refroidissement. Le mouvement des vortex est gelé et ces derniers se condensent en une phase solide qui peut être un réseau d'Abrikosov ou un verre de Bragg [Giamarchi2001]. Les vortex forment des lignes de flux tridimensionnelles. Dans cet état, l'ordre à longue distance des vortex est conservé jusqu'à un champ caractéristique, où la dissipation est totalement absente, ce qui se traduit par une résistivité nulle. En augmentant la température, les excitations thermiques provoquent l'agitation du réseau de vortex, ce dernier se met en mouvement et les vortex commencent à s'échapper de leurs centres de piégeage. La dissipation apparaît au fur et à mesure, on décèle une légère remontée de la résistivité. Pour des températures assez grandes, l'ordre à longue distance entre les vortex est détruit [Glazman91] dû à la déformation plastique du réseau; à cause de la modification des constantes élastiques, en particulier les constantes de torsions  $C_{44}$  et de cisaillement  $C_{66}$ . On peut comprendre le phénomène en terme de fluctuations de position de vortex. Lorsque leur position fluctue sur des distances de l'ordre de la distance qui sépare deux vortex entre eux, leur position sur un réseau ordonné n'est plus repérable et les vortex se déplacent librement. Leur description ainsi que leur comportement se rapprochent de ceux d'un liquide visqueux. A la température de fusion,  $T_f(H)$ , la corrélation entre les positions des vortex a complètement disparu. Le mouvement des vortex

entraîne le glissement de la phase du paramètre d'ordre entre deux plans consécutifs, la dissipation et par conséquent une forte augmentation de la résistivité électrique.

## 2- Transition Solide - Liquide de vortex

On a vu que les fluctuations thermiques jouent un rôle considérable sur les propriétés dynamiques de l'état mixte. En augmentant le champ magnétique, le réseau de vortex devient de plus en plus mou dû à la dépression du paramètre d'ordre [Ryu92], ce qui augmente les fluctuations latérales normales au champ magnétique. Dans cette région, l'interaction vortex-vortex devient exponentiellement petite, et par suite le module de cisaillement  $C_{66} \propto \exp(-a_0/\lambda)$  décroît rapidement [Blatter94], entraînant la fusion du réseau de vortex pour une température caractéristique  $T_f(H)$  [Nelson88][Gammel88][Nelson89][Fisher89][Feigel'man90]. La séparation des phases se fait, dans le diagramme de phase H-T, le long d'une ligne appelée, ligne de fusion noté  $H_{\text{fusion}}(T)$ .

La possibilité de fusion du réseau de vortex a été mentionnée par Huberman et Doniach [Huberman79] et étudié après en détail par Fisher et al [Fisher80] basé sur un mécanisme de dislocation dans le cadre de la théorie de fusion [Nelson79][Kosterlitz73]. En principe, un réseau de vortex doit fondre lorsque le champ appliqué atteint le champ critique supérieur où le module de cisaillement  $C_{66}$  disparaît comme  $(H_{c2} - H)^2$  [Brandt89]. La ligne de fusion 3D dans les supraconducteurs conventionnels, se produit exactement quand  $H_f = H_{c2}$ , puisque les fluctuations thermiques sont négligeables.

Cette ligne de fusion a été facilement observée expérimentalement dans les SHTC [Nelson88], puisque (a) une énergie thermique élevée,  $k_B T$  est facilement accessible et (b) le module de cisaillement de la ligne de flux de vortex est très petit à cause de la valeur élevée du paramètre de G.L,  $\kappa \approx 200$ . L'existence de cette ligne a été confirmée par une méthode de simulation numérique de type Monte Carlo [Xing90][Ryu92].

En général, à proximité de cette ligne se trouve la ligne d'irréversibilité  $H_{\text{irr}}(T)$  observable par mesures d'aimantation. Dans les composés organiques comme,  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Br cette ligne se trouve décalée vers les basses températures par rapport à la ligne de  $H_{\text{fusion}}(T)$  dans le diagramme H-T [Fruchter97], ce qui indique que le dépiégeage des vortex se produit dans la phase solide.

Des mesures similaires d'aimantation n'ont pas été rapportées sur notre composé (TMTSF)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub> à cause des faibles tailles de nos des échantillons .

### 2.1 : Modèles théoriques pour la fusion

Différentes approches ont été utilisées pour décrire la transition solide –liquide des vortex. Une approche semi- quantitative basée sur le critère de Lindemann (1910), suppose que le cristal fond lorsque la valeur moyenne thermique  $\langle u^2 \rangle^{1/2} = \langle u_x^2 + u_y^2 \rangle^{1/2}$  du déplacement des vortex  $u(\mathbf{R}_\perp, z)$  par rapport à leurs position d'équilibre  $\mathbf{R}_\perp$  dépassent une certaine fraction  $c_L$  de la distance qui les sépare ( $a_H$ ). Ce déplacement dû aux fluctuations en absence du piégeage s'écrit [Sudbφ91] :

$$\langle u^2 \rangle = \left( \frac{\mu_0}{4\pi H \phi_0 C_{66}} \right)^{1/2} k_B T \left( \frac{H \kappa^2 / 2}{H_{c2} - H} \right)^{1/2} \gamma^{1/2} \quad (\text{II.1})$$

où,  $C_{66} = \frac{H_{c2}^2}{32\pi\kappa^2} \frac{H}{H_{c2}} \left( 1 - \frac{H}{H_{c2}} \right)^2$  est la constante élastique, traduit la résistance du réseau de vortex au cisaillement dans un plan perpendiculaire au champ magnétique appliqué.

D'après l'équation (1), on voit bien que l'amplitude du déplacement dû aux fluctuations thermiques dépend de l'anisotropie du matériau. Ainsi, ce déplacement sera beaucoup plus important dans le cas du composé  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu(NCS)<sub>2</sub> ( $\gamma=100$ ) [Friemel97]( $\gamma=200-300$ ) [Ferrell90][Kawamoto95], et dans le SHTc, BSCCO ( $\gamma=100$ ) [Welp91], que dans le cas de notre composé (TMTSF)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub> ( $\gamma=30-100$ ) [Mansky95].

Une estimation de la température de fusion  $T_f(H)$  est obtenue dans les références [Houghton89][Brandt89], à partir du critère de Lindemann,  $\langle u^2(T_f) \rangle^{1/2} = c_L a_0$ , avec  $c_L=0.1-0.3$  qui est la constante de Lindemann, et qui exprime le rapport entre le déplacement moyen dû aux fluctuations thermiques et la distance entre deux vortex adjacents. Cette valeur a été confirmé par simulation numérique[Ryu92].

$$T_f(H) = \frac{c_L^2}{2^{3/2}} \frac{d\phi_0^2}{(4\pi\lambda_{ab})^2} \left( \frac{H_{cr}}{H} \right)^{1/2} \quad (\text{II.2})$$

où le champ de crossover peut être donné par[Glazman91] :

$$H_{cr} = 2\pi\phi_0 Ln(\gamma K_{max} d) / \gamma^2 d^2, \quad (II.3)$$

$$\text{où } K_{max} = \frac{1}{\xi_{ab}} \left(1 + \frac{T}{T_1}\right)^{1/2} \quad (II.4), \text{ et } T_1 \sim \frac{2\phi_0^2 \xi_{ab}^2}{(4\pi)^2 \lambda_c^2 d} \quad (II.5)$$

Le paramètre  $K_{max}$  détermine la taille du cœur de vortex. A basse température, cette taille coïncide avec  $\xi_{ab}$  et  $K_{max} \sim 1/\xi_{ab}$ . A une température caractéristique  $T_1$ , les fluctuations relatives de la position de vortex dans les plans adjacents,  $\langle (u_n - u_{n+1})^2 \rangle^{1/2}$ , deviennent de l'ordre de  $\xi_{ab}$  dans la région où  $T > T_1$ , la taille du cœur de la ligne de flux de vortex est déterminée plutôt par  $\langle (u_n - u_{n+1})^2 \rangle^{1/2}$  que par  $\xi_{ab}$ .

Cependant, pour un matériau peu anisotrope dans son régime 3D, Fisher et al [Fisher91] ont trouvé que l'expression de la température de fusion est donnée par la formule,

$$T_f(H) = 4c_L^2 \left( \frac{\lambda_{\perp}}{\lambda_c} \right) \frac{\phi_0^{1/2}}{H} \frac{\phi_0^2}{16\pi^2 \lambda_{\perp}^2}, \quad (II.6)$$

cette expression est similaire à celle donnée dans les références [Brandt89][Houghton89] et se restreint au domaine où  $H \ll H_{cr}$ .

Les différents modèles [Houghton89][Glazman91][Brandt89][Fisher91] cherchent à déterminer l'amplitude du déplacement des vortex sous l'effet des fluctuations thermiques dans des approches différentes. Brandt [Brandt89] et Houghton et al [Houghton89] ont calculé les déplacements des vortex dans le cadre d'un modèle d'élasticité non locale pour un système de vortex tridimensionnel 3D. Fisher et al [Fisher91] ont aussi estimé cette ligne dans un modèle de verre de vortex 3D. Ils ont trouvé un comportement identique à ceux de Houghton et al et de Brandt.

Houghton et al, dans leur modèle de ligne de fusion se sont basés sur le calcul des constantes élastiques du réseau de vortex en fonction du vecteur d'onde pour une symétrie tétragonale, sous champ magnétique appliqué perpendiculairement aux plans supraconducteurs. Ils ont trouvé que pour les supraconducteurs de forte anisotropie le réseau de vortex est considérablement moins rigide, ce qui conduit à la fusion à basse température.

Ainsi, en utilisant le critère de Lindemann, la variation du champ de fusion avec la température est

donnée par la formule :

$$[t/(1-t)^{1/2}][h^{1/2}/(1-h)][4(\sqrt{2}-1)/(1-h)^{1/2}+1]=2\pi\left(\frac{\varepsilon m_c}{m_{ab}}\right)^{-1/2}c^2=2\pi G_i^{-1/2}c_L^2, \quad (\text{II.7})$$

où  $t = \frac{T}{T_c(0)}$ ,  $h = \frac{H_{fusion}}{H_{c2}(T)}$ , et  $\varepsilon = 16\pi^3 \kappa^4 (k_B T_c)^2 / \phi_0^3 H_{c2}(0)$ , qui est le paramètre de Ginzburg.

Pour les températures  $T$  proches de la  $T_c(0)$  l'équation (II.7) se simplifie en

$$H_{fusion}(T) \approx \beta_m \frac{c_L^4}{G_i} H_{c2}(0)(1-t)^2, \text{ avec } \beta_m=5.6 \text{ [Blatter94].}$$

Cette loi approchée est couramment utilisée dans les SHTC pour analyser la ligne de fusion.

Glazmann et al, cependant ont considéré dans leur calcul le couplage Josephson entre les plans supraconducteurs pour un système 2D. Ce couplage entre les plans augmente légèrement la température de fusion, puisque la transition ne se produit qu'une fois que toutes les corrélations 2D deviennent de l'ordre de la température. Dans leur modèle la ligne de fusion prend la forme,

$$H_{fusion}(T) \propto \exp\left(\frac{cte}{T}\right) \quad (\text{II.8})$$

Pour décrire la manifestation du changement de la dimensionnalité 3D vers 2D dans la ligne d'irréversibilité  $H_{irr}$ , Schilling et al [Schilling93], ont établi une relation qui dépend de la dimensionnalité du système, puisque le déplacement en dépend aussi. Cette ligne de fusion dans le régime de réseau de vortex 3D est donnée par la relation :

$$H_{fusion}(T) = [\phi_0^5 c_L^4 / \pi^4 (\kappa T_c)^2 \gamma^2 \lambda_{||}^4(0)](1-t)^n, \text{ avec } n=2 \quad (\text{II.9})$$

Cependant, il existe d'autres approches au problème de la transition solide - liquide de vortex non reliées au critère de Lindemann. En 1991, Ma et Chui[Ma91] ont présenté un autre mécanisme de la fusion du réseau basé sur la prolifération de dislocations. Ils ont trouvé que l'énergie d'interaction de la dislocation avec les vibrations des lignes de flux produit une contribution négative à cette énergie d'interaction,  $F_{vib-dis}$ . Cette énergie est de l'ordre de  $F_{vib-dis} \sim Ln(L/a)$ , où  $L$  est la dimension de l'échantillon. A une certaine température, qui élimine

la force de l'énergie élastique, la création des dislocations libres devient favorable et donc le réseau de vortex devient instable. Ils ont identifié cette température à la température de fusion.

Plus récemment [Mikitik2001], la ligne de transition ordre- désordre entre la phase de Bragg et l'état solide de vortex a été examinée en prenant en compte le piégeage et les fluctuations thermiques en se basant sur le critère de Lindemann. Ces auteurs ont montré que la fusion du réseau de vortex et la forme de la ligne de fusion sont seulement dépendants du nombre de Ginzburg qui caractérise les fluctuations thermiques, et d'un paramètre qui décrit la longueur de corrélation due au désordre dans la phase de vortex. Ce modèle va nous servir dans le chapitre concerné à l'influence du désordre induit par vitesse de refroidissement. A cause des dislocations, on peut avoir un diagramme de phase H-T différent de celui de l'état relaxé.

## 2.2 : Détermination de $H_{fusion}(T)$

Sur la **figure II.1**, nous avons représenté les courbes de résistivité en fonction de la température pour différents champs magnétiques dans une représentation lin-log . Nous avons défini la température de fusion pour un champ donné, celle pour laquelle la résistance tombe en dessous de la sensibilité de nos mesures ( $\sim 10^{-2} \Omega$ ).

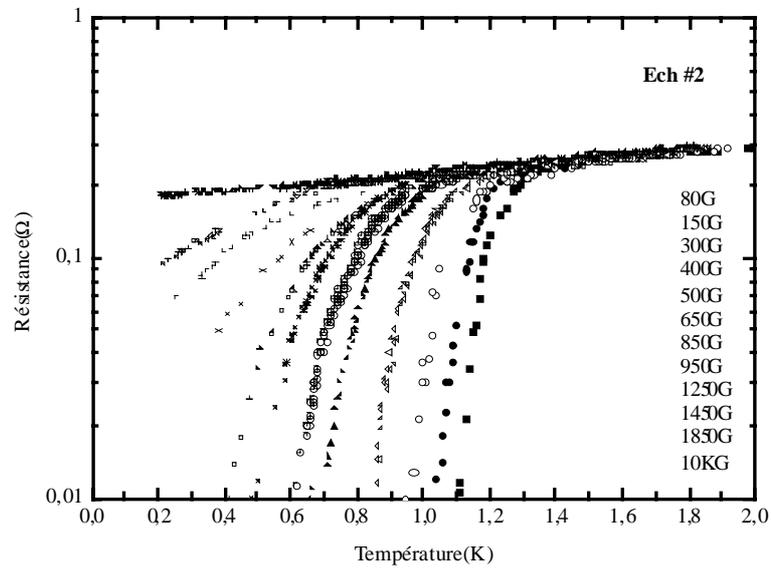
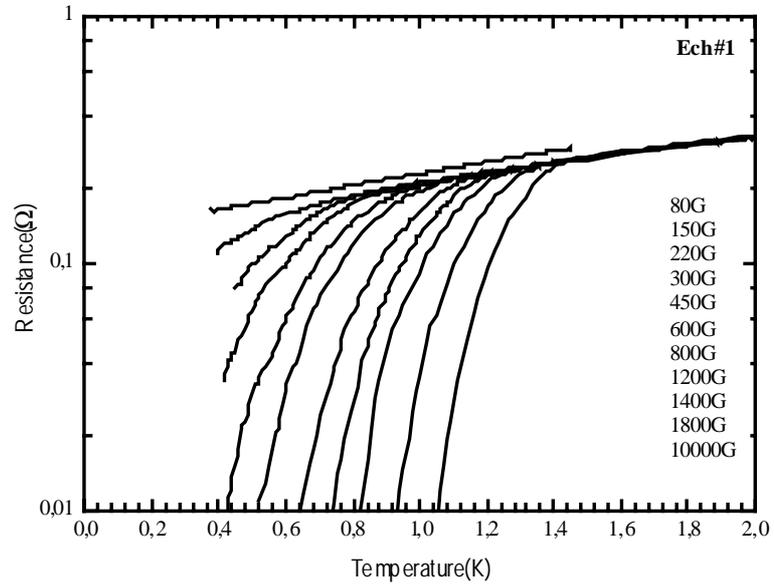
Dans notre analyse de la ligne de fusion nous avons utilisé la formule (II.7) complète, en se servant de la ligne de  $H_{c2}(T)$  établie à partir des fluctuations du chapitre précédent. Le seul paramètre de fit libre est donc la constante de Lindemann. Une extrapolation linéaire de  $H_{c2}(T)$  jusqu'à  $T=0$ , et en utilisant  $\xi_{ab}^2 = \phi_0 / 2\pi H_{c2}(0)$ , nous avons estimé  $\xi_{ab} \approx 800 \text{ \AA}$ . En prenant la valeur de  $\gamma=30$ ,  $\lambda=0.5 \mu\text{m}$ ,  $\kappa=10$  [Mansky95] et  $T_c=1.2\text{K}$  (c.f chapitre III) nous avons recalculé la valeur du nombre de Ginzburg  $G_1 \approx 3 \cdot 10^{-3}$ . La valeur du critère de Lindemann résultant de cet ajustement est  $c_L=0.15$ . Cette valeur est largement incluse dans la gamme prévue théoriquement 0.1-0.2 [Ryu92]. Ainsi, nous concluons que la théorie non locale du fusion du réseau de vortex décrit parfaitement nos résultats expérimentaux.

Nous avons de même procédé à un ajustement avec la formule (II.9). Nos points expérimentaux peuvent être parfaitement décrits par un modèle de fusion de vortex 3D, en prenant le paramètre  $n=1.9$ . La valeur de  $n$  est proche de 2. Dans ce modèle on trouve une valeur raisonnable de la constante de Lindeman  $c_L=0.16$  qui est de l'ordre de la valeur trouvée en prenant la formule de l'équation (II.7), **figure II.2** .

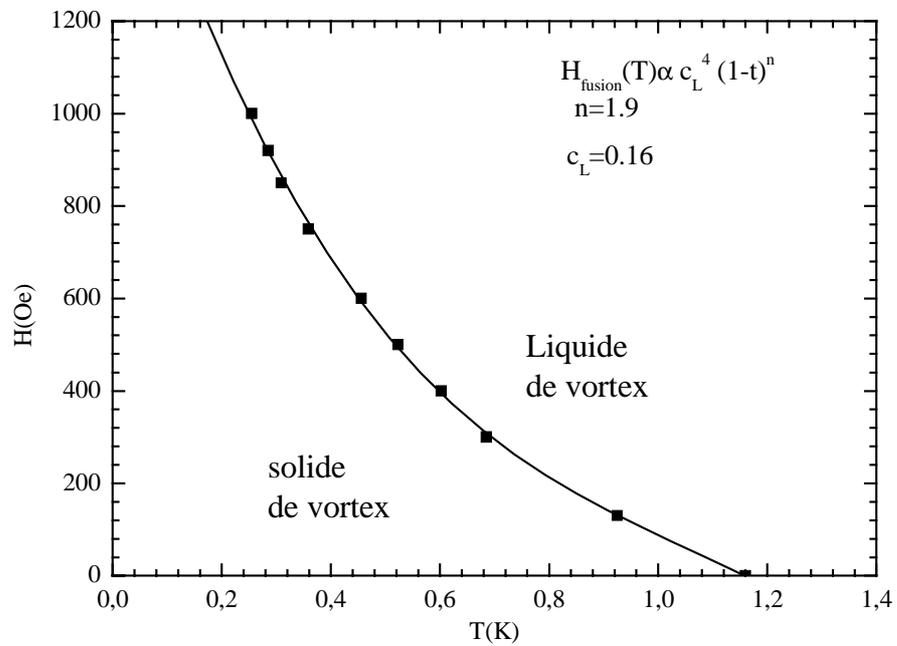
Le résultat de cet ajustement ainsi que la ligne  $H_{c2}(T)$  issue de l'analyse des fluctuations sont représentés sur le diagramme phase H-T récapitulatif des différents états des vortex, *figureII.3*.

### **Résumé**

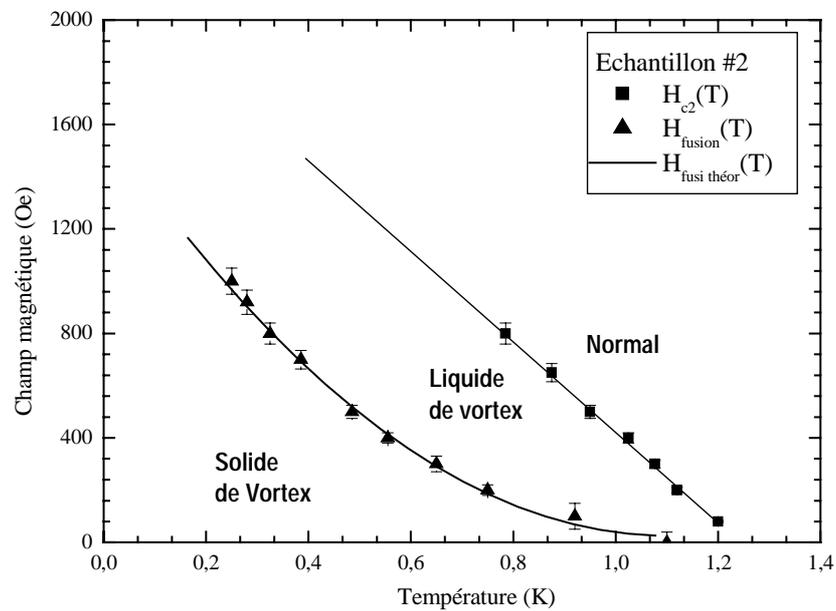
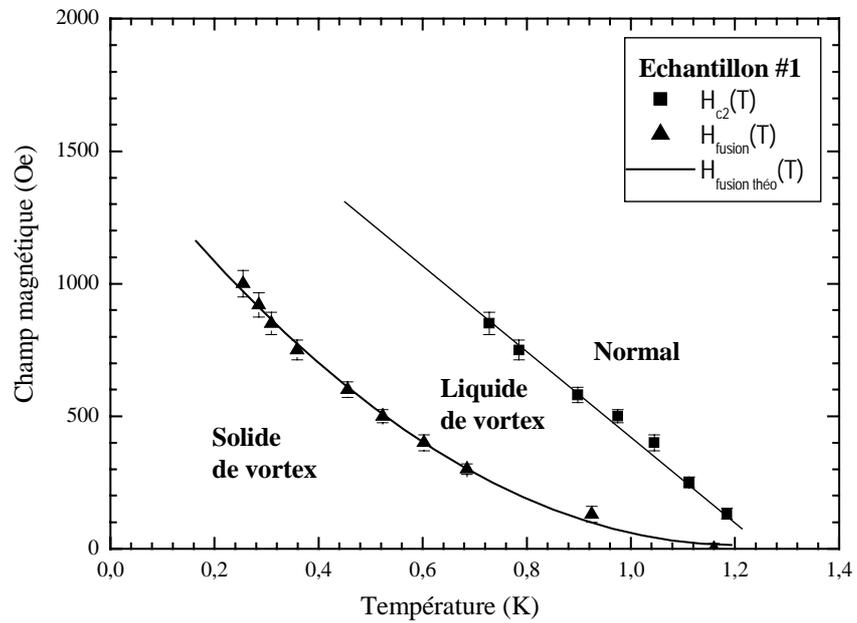
Nous avons d'abord établi la ligne de fusion de vortex à partir des mesures de résistivité interplans en fonction du champ magnétique. En utilisant la valeur du champ critique  $H_{c2}(T)$  déterminée à partir des fluctuations, chapitre précédent, nous avons pu analyser la ligne de fusion du réseau de vortex dans le cadre de la théorie non locale de Houghton et al qui tient compte de la modification des constantes élastiques avec le champ magnétique.



**Figure II.1:** Représentation lin-log de la résistance versus température pour deux échantillons pour différents champ .



**Figure II.2.** La ligne de fusion, et son ajustement avec le modèle de Schilling. Nos points expérimentaux sont bien décrits dans ce modèle en prenant les paramètres de fit  $n=1.9$  et la constante de Lindemann  $c_L=0.16$ .



**Figure.II.3.** Diagramme de phase  $H$ - $T$  du composé  $(TMTSF)_2ClO_4$  montrant les lignes  $H_{fusion}(T)$  et la ligne  $H_{c2}(T)$

## PARTIE III- PHASE LIQUIDE DE VORTEX

<b>1 - Approche dynamique au problème de piégeage</b> .....	75
<i>Introduction</i> .....	75
<b>2 - Piégeage des vortex</b> .....	77
2.1 : <i>Dissipation dans l'état mixte</i> .....	77
2.2 : <i>Influence du piégeage sur la dynamique des vortex</i> .....	78
<b>3- Phase liquide des vortex : comportement thermiquement activé</b> .....	81
3.1 : <i>Résultats expérimentaux</i> .....	81
3.2 . <i>Mécanisme de déformation dans l'état liquide de vortex</i> .....	88
3.3 : <i>Energie plastique de déformation dans un système 3D</i> .....	89
<b>4- Comparaison avec les organiques 2D</b> .....	93
<b>Résumé</b> .....	94

## **1 - Approche dynamique au problème de piégeage**

### *Introduction*

Ce chapitre concerne un traitement dynamique au problème de piégeage des lignes de flux de l'état mixte des supraconducteurs de type II. Cette méthode introduite au départ par Schmid et Hauger [Schmid73] et par Larkin et Ovchinnikov [Larkin74], permet de déterminer les propriétés thermodynamiques des vortex, en particulier de calculer la densité de courant critique et la caractéristique courant - tension dans un supraconducteur.

Feigel'man [Feigel'man90] et Vinokur [Vinokur91] ont amélioré l'approche par la suite pour tenir compte de l'influence des fluctuations thermiques sur le réseau de vortex. Cette méthode décrit en totalité l'évolution du piégeage de vortex dans l'état liquide. Cette approche dynamique va nous permettre d'étudier le mouvement des vortex dans le composé  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  sous l'action de la force de Lorentz.

En présence d'un courant électrique, la force de Lorentz peut être suffisante pour mettre en mouvement l'ensemble des vortex. La valeur du courant critique sera la valeur où les deux forces agissant de manière opposée sur le mouvement des vortex se contrebalancent exactement : la force de piégeage due à la variation spatiale de l'énergie de condensation en présence des défauts qui accrochent les vortex, et la force de Lorentz résultante du courant de transport. La dissipation de l'énergie due au déplacement des vortex se traduit macroscopiquement par une force de viscosité, s'opposant à ce déplacement, avec une vitesse  $v_L = \frac{jH}{c\eta}$ , où  $\eta$  est le coefficient de viscosité (donné plus loin), et l'apparition d'un champ électrique  $\vec{E} = \vec{H} \wedge \left(\frac{\vec{v}_L}{c}\right)$  (III.1).

Dû à l'effet de piégeage, traditionnellement, on distingue deux régimes de dissipation liés au mouvement des vortex dans l'état liquide du diagramme de phase H-T [Iye87] [Kwok90] : un comportement activé et un autre diffusif.

A haute température, le mouvement des vortex est dominé par un comportement diffusif et s'inscrit dans le cadre du modèle de Flux Flow (FF) pour lequel  $k_B T > U_0$ , où  $U_0$  est l'énergie caractéristique de piégeage. Dans ce cas, la force de Lorentz domine le mouvement des vortex

pour toute température proche de  $T_c$ . Alors qu'un comportement activé originaire du modèle de TAFF ( Thermally Activated Flux Flow) domine tout mouvement des vortex pour toute température  $T < U_0$ . Pour des températures,  $T \ll U_0$ , ce régime correspond soit à la phase réseau de vortex d'Abrikosov soit à une phase verre de Bragg [Giamarchi2001], tandis qu'une phase verre de vortex peut apparaître pour une énergie  $U_0$  infinie [Koch89].

Lorsque le champ excède la limite de désancrage ( depinning) la résistivité du supraconducteur est décrite dans le modèle de Bardeen- Stephen [Bardeen-Stephen65] par

$$\rho_{ff} = \rho_n \frac{H}{H_{c2}(T)}, \text{ pour le régime de Flux- Flow, où } \rho_n \text{ est la résistivité de l'état normal.}$$

Dans ce chapitre, nous allons analyser le comportement dissipatif des vortex dans l'état liquide du composé  $(TMTSF)_2ClO_4$  à partir des courbes de résistivité électrique présentées dans le chapitre précédent. L'analyse des courbes de résistivité dans le modèle de TAFF nous révèle effectivement un comportement activé thermiquement décrit par la loi d'Arrhénius. L'analyse de l'énergie d'activation  $U_0(T=0,H)$  nous montre une dépendance en  $1/H$ . Une étude comparative du comportement dissipatif avec les SHTC [Warmont98][Palstra90][Palstra91] sur un large domaine de champ magnétique démontre que notre composé est considéré comme un matériau fortement de type II mais peu anisotrope comparé aux composés à base de Bi et Tl.

En effet dans les SHTC, plusieurs expériences ont mis en évidence ce comportement activé de la résistivité et qui semble lié à des déformations plastiques des vortex dans l'état liquide [Palstra89][Brunner91][Kucera92][Qiu93,95][Cho94][Goupil95][Thopart2001]. L'aspect commun des SHTC et des composés organiques à basse  $T_c$  ( $T_c=10K$ ), tel que  $\kappa$ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu(NCS) $_2$  [Friemel97], et  $\kappa$ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu [N(CN) $_2$ ]Br [Pham-Phu98] a aussi été mis en évidence.

Cependant, la phase supraconductrice de notre composé organique quasi- 1D n'a jamais vraiment été étudiée, ce qui fait que la comparaison de nos résultats sera difficile en absence d'autres mesures dans la littérature.

## 2 - Piégeage des vortex

### 2.1 : Dissipation dans l'état mixte

Avant une interprétation de nos résultats expérimentaux, nous allons d'abord rappeler la théorie 'standard' permettant de décrire la dynamique des vortex dans l'état mixte.

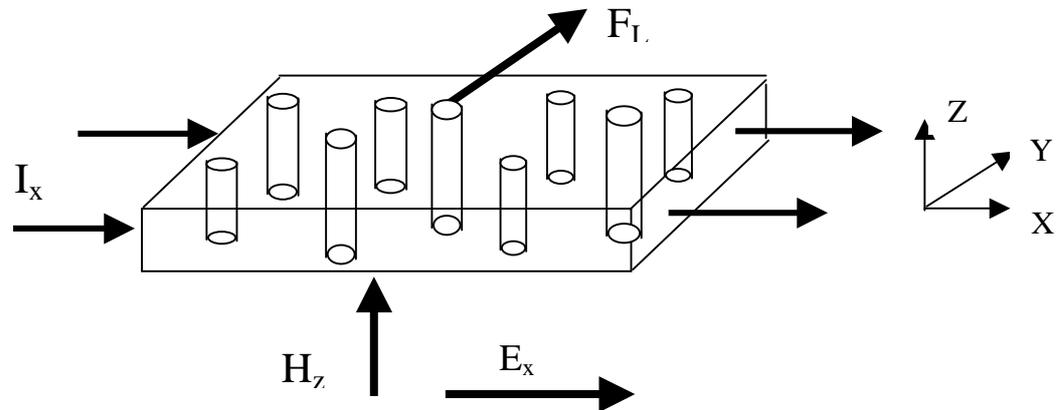
L'existence dans l'état mixte, d'un courant de conduction de densité de courant le long de l'axe  $x$ ,  $J_x$ , traversant un échantillon soumis à un champ magnétique  $H$  suivant l'axe  $z$  (*figure III.1*), provoque une force de Lorentz  $\vec{F}_L = \frac{\phi_0}{c} \vec{J} \wedge d\vec{l} = \vec{J} \wedge \vec{H}$ , perpendiculaire au courant de transport et au champ magnétique, sur chaque segment  $d\vec{l}$  de ligne de vortex. En absence de toute source de piégeage ( ancrage par inhomogénéités), les vortex se déplacent librement dans la direction perpendiculaire au courant, alternativement le réseau bouge et la dissipation d'énergie est d'autant plus effective que la vitesse du réseau est grande afin de limiter son accélération. La vitesse de ce mouvement est limitée par les interactions entre les vortex et par les interactions des vortex avec le courant de transport. Ceci se traduit par une force de viscosité qui s'oppose au déplacement des vortex avec une vitesse  $v_\phi$ :  $\vec{F}_V = -\eta \vec{v}_\phi$  et  $\vec{v}_\phi = \frac{H_\phi}{c\eta} \vec{J}$ . (III.2), où  $\eta$  est le coefficient de

viscosité.

Ce mouvement induit une force électromotrice (f.e.m) de champ électrique  $E$ ,  $\vec{E} \propto \vec{v}_\phi \wedge \vec{H}_\phi = \frac{\phi_0 H_\phi}{\eta} \vec{J}$ , perpendiculaire à  $\vec{v}_\phi$  et au champ  $H_\phi$ , c'est à dire, parallèle au courant de transport, et par suite dissipation et donc une résistivité ohmique non nulle  $\rho = \frac{E}{J} \propto |v_\phi \wedge H_\phi| / J$  (III.3)

Au champ critique  $H_{c2}(T)$ , le système transite dans son état normal et sa résistivité est  $\rho_n$ .

On détermine ainsi la viscosité de l'état liquide de vortex par :  $\eta = \frac{\mu_0 \phi_0}{\rho_n} H_{c2}$  (III.4)



**Figure III.1.** Image schématique du mouvement du vortex induit par le courant de conduction

Ainsi le courant appliqué induit une résistivité le long de la direction du courant à cause du déplacement visqueux des vortex quasi- libre.

### 2.2 : Influence du piégeage sur la dynamique des vortex

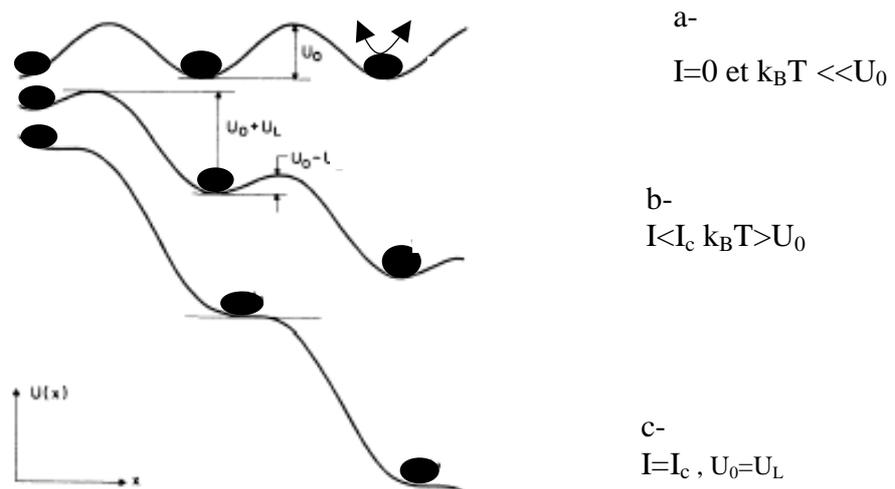
Pour expliquer la nature du piégeage dans l'état liquide des vortex, il faut considérer non seulement l'effet introduit par l'agitation thermique sur les vortex dans l'état solide mais aussi celui qui résulte du piégeage. Compte tenu de l'énergie propre d'un vortex, qui fait intervenir les grandeurs, Champ critique thermodynamique, et surtout les longueurs  $\lambda$  et  $\xi$ , qui dépendent du libre parcours moyen électronique, on conçoit que cette énergie peut présenter une variation spatial chaque fois que ces grandeurs se trouvent modifiés sous certaines conditions de température, de champ magnétique, etc.

Il en résulte une image différente pour la résistivité (ou la caractéristique  $V(I)$ ) selon la température et le courant appliqué.

A température nulle, les vortex sont piégés individuellement dans des minima du potentiel effectif de piégeage  $U(r)$ . Nous allons considérer l'effet de l'agitation thermique qui va introduire un dépiégeage des vortex.

Une illustration de cette situation est décrite graphiquement sur la **figure III.2**. En considérant un potentiel uniforme strictement 1D, ce modèle classique est identique à celui du dépiégeage d'une onde de densité dans le modèle de la tôle ondulée ou 'Washboard potential'. Dans la réalité, les vortex ne sont pas piégés individuellement mais corrélés entre eux, il faut considéré un volume corrélé  $V_c$ . Ce volume corrélé de vortex est piégé dans un puits de potentiel supposé sinusoïdal d'amplitude  $U(T,H)$  et de pas  $a_H$  du réseau de vortex [Anderson62] (invariance par translation).

La force de piégeage  $F_p$  est assimilée à une force de rappel. La force de Lorentz appliqué sur le volume corrélé,  $F_L = \mu_0 H V_c J$ , introduit un potentiel supplémentaire,  $U_L$  qui tend à abaisser de plus en plus la hauteur du puits de potentiel effectif de piégeage  $U(T,H)+U_L$ , au fur et à mesure que le courant augmente (**figIII.2b**). Sous l'effet de l'agitation thermique, on autorise au vortex de sauter thermiquement d'un puits au suivant quand il acquiert suffisamment d'énergie. La densité de courant critique est obtenue quand la hauteur de la barrière devient suffisamment nivelée ( $U(T,H)=U_L(a)$ ), pour que tout le volume corrélé de vortex puisse franchir la barrière vers le puits suivant (**figIII.2c**). On définit la densité de courant critique pour un volume cohérent de vortex par ;  $J_c(T, H) = U(T, H) / \mu_0 H V_c a$ .



**Figure III.2.** Potentiel effectif de piégeage sous l'influence d'un courant de transport

Ces sauts thermiquement activés des vortex à travers un potentiel de hauteur  $U_0 - U_L$  se traduit physiquement par la fréquence de saut :

$$v = v_0 \exp(-(U_0 - U_L)/k_B T), \quad (\text{III.5})$$

où  $U_0$  est la valeur moyenne de la barrière non perturbée, et  $U_L$  représente l'énergie associée à la force de Lorentz.  $k_B$  est la constante de Boltzmann.

En considérant les sauts vers l'avant et vers l'arrière, on obtient l'expression de la fréquence de saut effective suivante :

$$v_{eff} = v_0 \exp(-U_0/k_B T) \sinh\left(\frac{U_L}{k_B T}\right) \quad (\text{III.6})$$

L'énergie  $U_L$  de la force de Lorentz est donnée par la densité de la force de Lorentz,  $\vec{F}_L = \vec{J} \wedge \vec{B}$ . Ainsi ce potentiel s'écrit,  $U_L = \mu_0 J H V_c r_p$ , avec  $r_p$  indique la position du potentiel où le vortex est piégé.

A faible densité de courant, ce modèle prédit un comportement linéaire des courbes V-I : à petit courant pour lequel  $U_L \leq k_B T$  et  $\sinh(x) \approx x$ , on trouve la résistivité  $\rho = \partial V / \partial I)_{I \rightarrow 0}$

$$\rho = \frac{v_\phi H}{J} = 2\mu_0^2 H^2 v_0 V_c a^2 / (k_B T) \exp\left(-\frac{U_0}{k_B T}\right), \quad (\text{III.7})$$

On peut distinguer quatre régimes différents dans le transport électronique en fonction du courant et de la température.

En augmentant le courant ( $I < I_c$ ), l'agitation thermique domine le mouvement des vortex et la caractéristique V-I possède un comportement linéaire. Cependant, lorsque le courant appliqué devient de l'ordre du courant critique,  $I = I_c$ , le supraconducteur est dans son état critique, et des différences de potentiel apparaissent aux bornes du supraconducteur. Le mouvement des vortex se fait en particulier par des sauts induits par la force de Lorentz. On est en régime de Flux crêpes. Ce phénomène s'accélère très fortement lorsque la force de Lorentz s'approche de sa valeur critique. Ce qui se traduit par une forme exponentielle.

### 3- Phase liquide des vortex : comportement thermiquement activé

#### 3.1 : Résultats expérimentaux

Dans cette partie, nous allons nous intéresser à l'état liquide de vortex en procédant à une analyse des courbes de résistivité de  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ , décrites au chapitre d'avant, en fonction de la température et du champ magnétique appliqué parallèlement à l'axe c de plus faible conduction.

En diminuant la température, à près une décroissance, et juste avant qu'elle ne s'annule (au dessus de la température de fusion), la résistivité présente un comportement activé thermiquement (sous forme d'exponentielle) décrit par la forme :  $\rho = \rho_0 \exp(-U_0(T, H)/k_B T)$ . (III.8)

Afin de mettre clairement en évidence cette activation, nous avons tracé les courbes de résistivité pour un champ donné dans une représentation d'Arrhénius,  $\log(\rho)$  en fonction de l'inverse de la température ( $1/T$ ), *figure III.3*.

Dans le régime de TAFF, du fait que la résistivité est décrite par  $\text{Ln}\rho = \text{Ln}\rho_0 - m(\frac{T_c}{T} - T)$ , (III.9), où  $m = \frac{U_0(T, H)}{T_c}$ , généralement toutes les expériences supposent que ce comportement doit se manifester par une dépendance linéaire de la forme des courbes d'Arrhénius avec l'énergie d'activation  $U_0(T, H)$ , correspondante à la dérivée  $U_e = -d(\text{Ln}\rho)/d(1/T)$ . Cela implique que l'activation se présente sous la forme linéaire suivante [Palstra88],

$$U_0(T, H) = U_0(0, H)(1 - T/T_c) , \quad (\text{III.10})$$

Ce comportement est observé sur plusieurs composés des SHTC [Palstra88][Zeldov90][Warmont98] et de même sur les composés organiques  $\kappa$ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu(NCS) $_2$  [Friemel96]. Mais en réalité, le préfacteur de l'énergie d'activation  $U_0$  peut dépendre fortement de la température. La forme des courbes en représentation d'Arrhénius peut être reliée tout de même, à une dépendance à l'énergie d'activation  $U_0$ .

Palstra [Palstra90] a analysé cette dépendance dans un cas plus simple qui consiste à négliger la dépendance de la température avec le préfacteur de l'énergie d'activation. Un choix conventionnel [Hagen89] consiste à prendre l'énergie d'activation sous la forme :  $H_c^2(t)\xi^n(t)$ ,

avec  $n$  est compris entre 0 et 3.  $H_c$  et  $\xi$  sont le champ critique thermodynamique et la longueur de cohérence respectivement.

En utilisant une approximation parabolique de la forme,  $H_c(t) \propto (1-t^2)$ , et  $\xi^2(t) \propto (1+t^2)/(1-t^2)$ . Ils ont abouti à l'expression générale suivante,

$$U_0(T, H) = U_0(0, H) \frac{(1-t^2)^q}{(1+t^2)^{q-2}}, \quad (\text{III.11}),$$

où  $q = 2 - \frac{n}{2}$ , et  $t = T/T_c$  qui est la température réduite.

Cette fonction tend vers deux modèle théoriques. Lorsque  $q=1$  [Hagen89] et  $q=3/2$  [Yeshurun et Malozemoff88] et [Tinkham88].

Au voisinage de  $T_c$ , et comme cette fonction est typiquement proportionnelle à  $U_0 \sim H_c^3 \xi^3$ , où  $H_c$  est le champ critique thermodynamique et  $\xi$  est la longueur de cohérence, cette fonction peut être représentée par la forme,

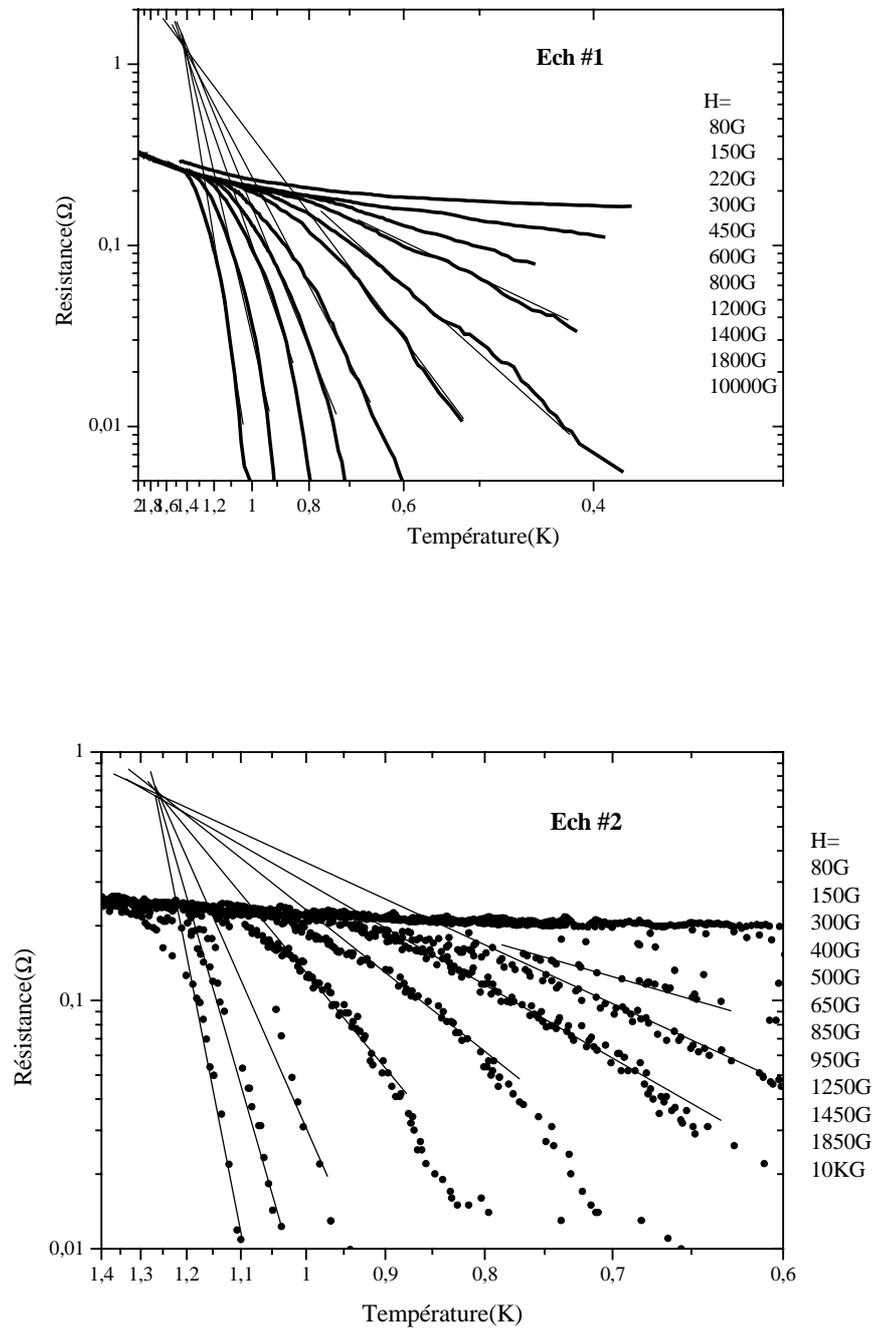
$$U_0 = U_0(0, H)(1-t)^\beta \quad (\text{III.12}),$$

où la dépendance en champ est incluse dans  $U_0(0, H)$  et  $\beta$  est un exposant du fit qui dépend des modèles considérés.

Sur la **figure III.3**, on observe que les courbes s'ajustent par des droites sur un large domaine de température au dessous de  $T_c$ . Ce comportement linéaire nous donne donc  $\beta=1$ .

Cette linéarité de l'énergie d'activation qui s'écrit sous la forme de l'équation (III.10) fait apparaître systématiquement une loi de puissance de  $U_0(0, H)$ ,

$$U_0(0, H) \propto H^{-\alpha}, \quad (\text{III.13})$$

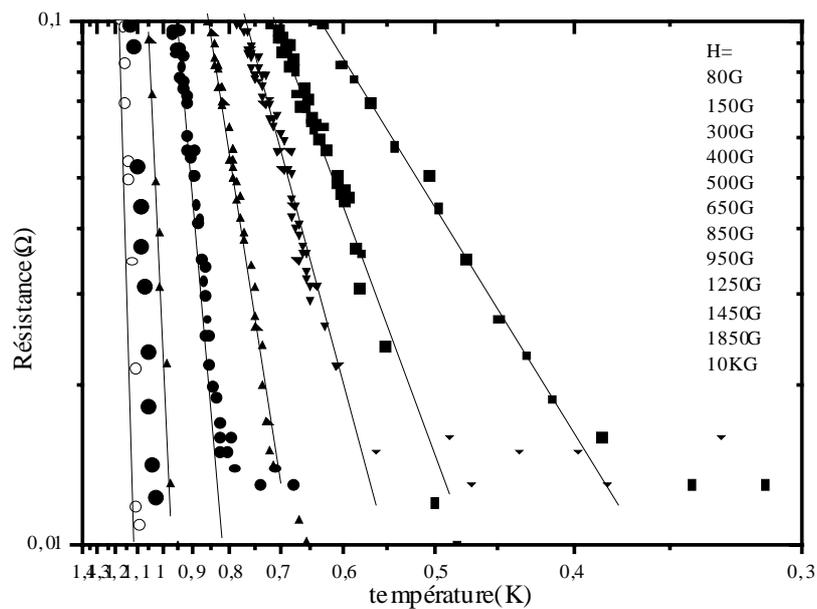


**Figure III.3** : Représentation d'Arrhénius des courbes de résistivité en fonction de la température pour différents champs magnétiques pour deux échantillons. Le comportement linéaire des courbes est bien manifesté à basse température. Le champ magnétique croît de gauche à droite.

Dans la suite on va procéder à une analyse de l'énergie d'activation en fonction du champ magnétique.

Sur la *figure III.5*, nous traçons le préfacteur  $U_0(0,H)$  de l'énergie d'activation en fonction du champ magnétique dans une représentation log- log, qui se calcule directement à partir des parties des ajustements linéaires ( *figure III.4*). Ce qui nous permettra de trouver l'exposant  $\alpha$ .

Les régions linéaires peuvent être ajustées par  $U_0(H) = 0.98K \cdot TH^{-1}$  pour l'échantillon #1 et  $U_0(H) = 1.2K \cdot TH^{-1}$  pour l'échantillon #2.



*Figure III.4* . Les parties linéaires des courbes de résistivité dans la représentation d'Arrhénius.

On observe un comportement linéaire de  $\log U_0$  versus  $\log H$  sur un large domaine du champ. Cette énergie de piégeage est relativement faible, elle varie entre 0.1 et 100 K. Cela est raisonnable en raison combinée de la basse  $T_c$  ( $T_c=1.2K$ ) et la faible résistivité de l'état normal dans notre composé. A titre de comparaison cette valeur de  $U_0$  atteint 3000K dans  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$  [Palstra88,90] et de l'ordre de 1000K dans  $\kappa$ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu(NCS) $_2$  [Friemel97], tandis que elle est de l'ordre de grandeur de notre composé 100K dans le conducteur organique  $\kappa$ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$ ]Br [Pham-Phu98] et 500K dans YBCO [Palstra90].

Pour des champs inférieurs à 600Oe, l'ajustement de la partie linéaire de la courbe nous donne un paramètre de fit  $\alpha=-1.1$  pour l'échantillon #1 et  $\alpha=-1.03$  pour échantillon #2. Cette valeur a été prédite théoriquement dans le modèle de Yeshurun et Malozemoff [Y-M88]( $\alpha=-1$ ), qu'on va exposer dans la suite.

Ce modèle se place très proche de  $T_c$  et en plus suppose une approximation linéaire. Ces auteurs ont considéré la dépendance de la température et du champ magnétique avec l'énergie d'activation. A partir du modèle de Kim et Anderson [Anderson62],  $U_0 = H_c^2 \xi^3$ , en particulier au voisinage de  $T_c$ , ils ont supposé d'une part que  $H_c(T)$  et  $\xi(T)$  sont donnés dans une approximation linéaire par la limite propre,  $H_c \propto (1-T/T_c)$  et  $\xi \propto (1-T/T_c)^2$ , ce qui donne,

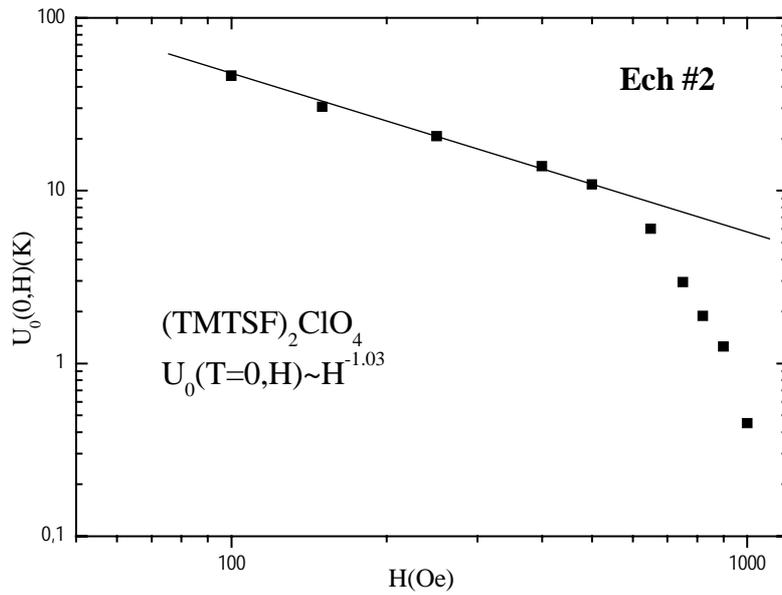
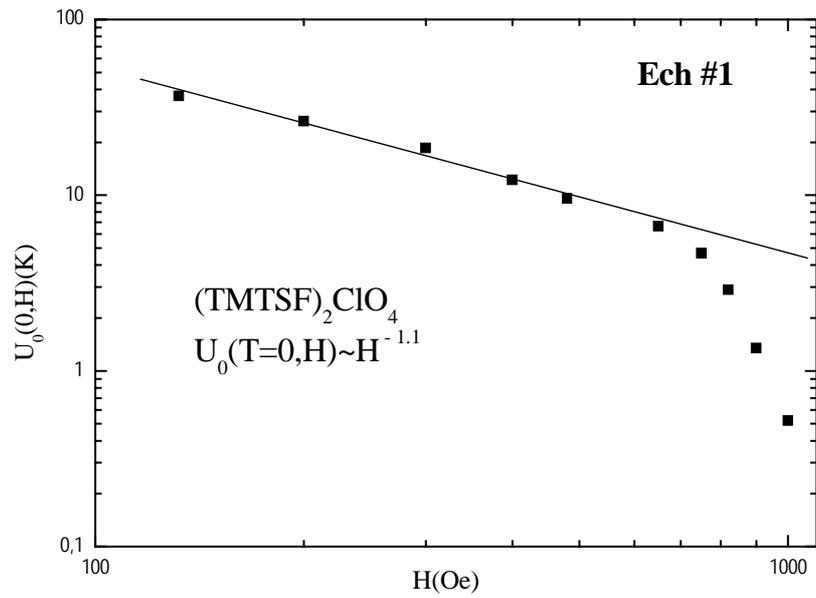
$$U_0 \propto \xi_0^3 (1-t)^n, \quad (\text{III.14})$$

D'autre part pour les supraconducteurs de large paramètre de Ginzburg- Landau  $\kappa$ , alors  $\xi^3$  peut être remplacé par  $\xi a_H^2$ . Cela à cause du crossover vers un autre comportement de piégeage collectif qui se produit lorsque la distance  $a_H = (\Phi_0 / H)^{1/2}$  entre les vortex qui devient suffisamment faible devant la longueur de pénétration  $\lambda$ .

En substituant dans l'équation (III.14), l'énergie d'activation sera donnée par sa formule la plus générale,

$$U_0(T, H) = (1 - T/T_c)^\beta \cdot H^{-1}, \quad (\text{III.15})$$

Cette formule fait systématiquement apparaître une dépendance en  $1/H$  avec le champ magnétique.



**Figure III.5 .** Le préfacteur de l'énergie d'activation  $U_0$  dans une représentation log-log. La ligne solide représente le fit avec  $H^\alpha$ , où  $\alpha=1.1$

Cette prédiction de la dépendance température–champ magnétique de  $U_0$  dans ce modèle est confirmé dans toutes nos mesures expérimentales. Cela prouve que le modèle de Yeshurun et Malozemoff décrit raisonnablement le comportement dans notre composé organique  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ .

On peut remarquer, que la valeur de  $\alpha=1/2$  a été trouvé pour  $H<3T$  et  $\alpha=1/3$  pour  $H>3T$  dans la plupart des SHTC [Palstra90][Puig99][Galante98][Warmont98], et même dans le composé organique Q2D,  $\kappa$ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu(SCN) $_2$ [Friemel97] et son analogue  $\kappa$ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$ ]Br [Pham-Phu98]. Dans ces composés caractérisés par une forte anisotropie, une telle loi de puissance implique des déformations plastiques des lignes de flux par création de doubles coudes.

A partir de la dépendance H-T de l'énergie d'activation  $U_0(T,H)$ , où  $U_0(H)\sim H^{-1}$  et  $U_0H \sim (1 - \frac{T}{T_c})^\beta$ , où  $\beta=1$ , on conclue que l'énergie d'activation effective est fortement associée à l'anisotropie intrinsèque du matériau considéré. Cela est évidemment en accord avec l'anisotropie modéré trouvée dans notre composé organique  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ ,  $\gamma=30-50$  [Mansky95].

Pour résumer cette partie, dans la phase liquide au dessus de la température de fusion, le comportement thermiquement activé des courbes s'ajuste au dessous de  $T_c$  par la loi,

$$\rho(T, H) = \rho_0 \exp[-U_0(H)(1 - T/T_c)/k_B T], \quad (\text{III.16})$$

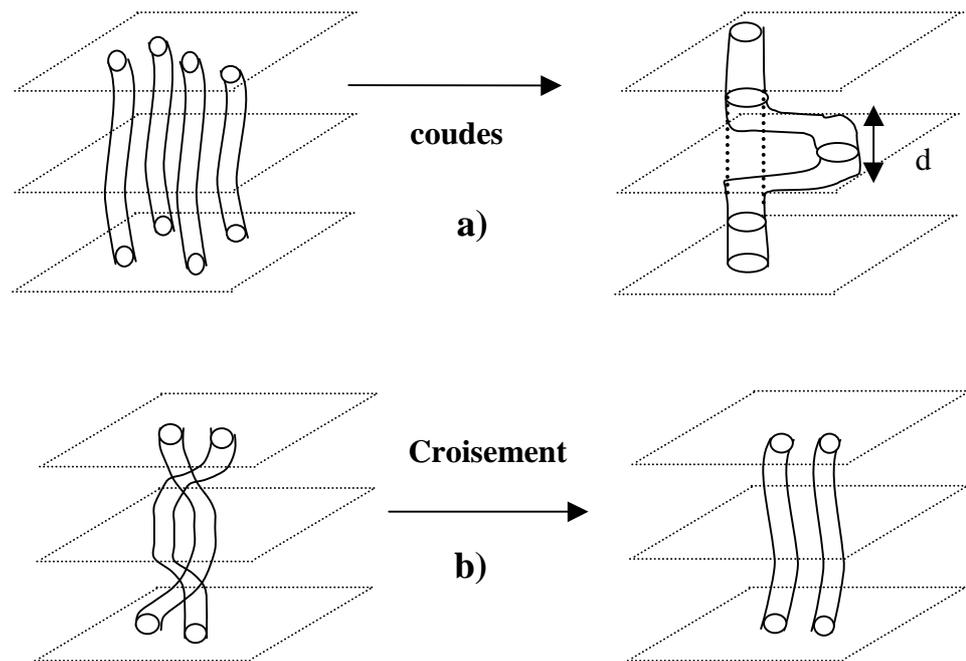
Le préfacteur de l'énergie d'activation montre une dépendance en  $1/H$  à bas champ magnétique ( $H<600\text{G}$ ), en accord avec la prédiction de Yeshurun et Malozemoff. A plus fort champ  $U_0(H)$  s'écarte de cette loi.

Dans la suite, nous allons essayer de comprendre cette loi de puissance en  $1/H$ .

### 3.2 . Mécanisme de déformation dans l'état liquide de vortex

Compte tenu du fait qu'il peut exister à priori dans un matériau une grande modulation dans l'intensité des forces de piégeage, c'est à dire, de la densité locale de courant critique, on conçoit que parmi l'assemblée de vortex, certains puissent être en mouvement ( à cause des fluctuations thermiques) alors que d'autres restent piégés ( à cause de piégeage résiduel). Ainsi dans l'état de vortex, il peut exister un régime de très forte viscosité. Notre système étant assez homogène, la résistivité suit un comportement thermiquement activé dans l'image du TAFF ( thermally activated flux flow). Cela suggère que les barrières d'énergies associées pour un système de vortex 3D subissent des déformations qui peuvent être d'origine plastique avec création de coudes dans les lignes de vortex ou bien un croisement correspondant à une coupure puis recombinaison des vortex.

La **figure III.6** représente les deux cas possible de déformations.



**Figure III 6.** *Processus de déformations plastiques dans un système de vortex 3D .a) : création d'un coude. b) : coupure et connexion dans le cas de vortex emmêlés.*

### 3.3 : Energie plastique de déformation dans un système 3D

Pour expliquer la dépendance dans le comportement en loi de puissance de l'énergie d'activation trouvée à partir des fits dans  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ ,  $U_0(H) \propto H^{-1}$ , nous allons introduire la configuration correspondante à la déformation des vortex en présence d'une barrière due à la création du doubles- coudes. Ce processus est relié au piégeage dû aux défauts introduit par le désordre qui localise les lignes de flux. Dans notre cas, il peut être dû à l'effet de refroidissement qui entraîne des cassures dans l'échantillon sous l'effet du refroidissement à haute température.

En présence de défauts où d'inhomogénéités dans le matériau sur une échelle du même ordre ou plus grande que  $\xi$ , ces irrégularités génèrent des barrières de potentiel qui empêchent le déplacement des vortex et contribuent collectivement à l'ancrage du réseau de vortex. A cause de cette distribution non uniforme des irrégularités, le vortex au cours de son mouvement se force à faire des trajectoires courbées pour éviter des lieux d'ancrages. Ce qui donne une déformation de type doubles- coude [Vinokur90,98].

L'énergie nécessaire pour la création d'un double coude dans les lignes de flux de droite a été calculée par Blatter [Blatter94]. La barrière de cette énergie a été estimé,

$$U_b = \frac{\phi_0^2 a_H^2}{\gamma 16\pi^2 \lambda_{ab}^2(T) l} \ln\left(\frac{\lambda}{\xi}\right), \quad (\text{III.17})$$

où  $l$  est la largeur de vortex qui va se plier,  $\Phi_0$  représente le quantum de flux,  $a_H$  la distance moyenne entre les vortex,  $\gamma$  est l'anisotropie supraconductrice et  $\lambda_{ab}(T)$  la longueur de pénétration dans les plans.

En prenant  $\lambda_{ab}^2(T) = \lambda_{ab}^2(0)(1 - T/T_c)^{-1}$ , et  $a_H = (\Phi_0 / H)^{1/2}$ , on peut réécrire :

$$U_{d-c} = \frac{\Phi_0^3}{\gamma 8\pi^2 \lambda_{ab}^2(0) l} (1 - T/T_c) \cdot H^{-1}, \quad (\text{III.18})$$

A partir du préfacteur de  $H^{-1}$  trouvé pour l'échantillon #1,  $U_0(H) = 0.98K \cdot TH^{-1}$ , nous pouvons en déduire le produit  $\gamma l \sim 2620\text{nm}$ . En utilisant  $\gamma=30$  [Mansky95], nous en déduisons  $l \sim 100\text{nm} \approx 100 \times d$ , ce qui indique également clairement le comportement très tridimensionnel de  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ .

A des champs supérieurs à 600Oe, on observe un écart au comportement linéaire et une variation logarithmique de l'énergie d'activation, voir insert de la **figure III.7**.

Ainsi, il est vraisemblable que le système de vortex soit dans un état quasi 2D pour les champ  $H > 600\text{Oe}$ , ce qui explique la chute rapide vers les plus basses énergies, et témoigne d'un fort dépiégeage dans l'état liquide dans notre système. Les barrières d'énergie pourraient être liées à la création de paires de dislocation dans les plans. Vinokur et al [Vinokur90] ont calculé l'énergie caractéristique  $U_p$  de cette paire de dislocations séparées par une distance  $a_0^2 / \xi_{ab}$  :

$$U_p \approx \frac{\phi_0^2 d}{32\pi^3 \lambda_{ab}^2(T)} \text{Ln}(a_0 / \xi_{ab}) + 2E_c , \quad (\text{III.19})$$

où  $E_c$  représente l'énergie du cœur de la dislocation. Cette énergie peut être réécrite sous la forme :

$$U_p \approx Cte - \frac{\phi_0^2 d}{64\pi^3 \lambda_{ab}^2(0)} (1 - T/T_c)^\beta \text{Ln}(H) , \quad (\text{III.20})$$

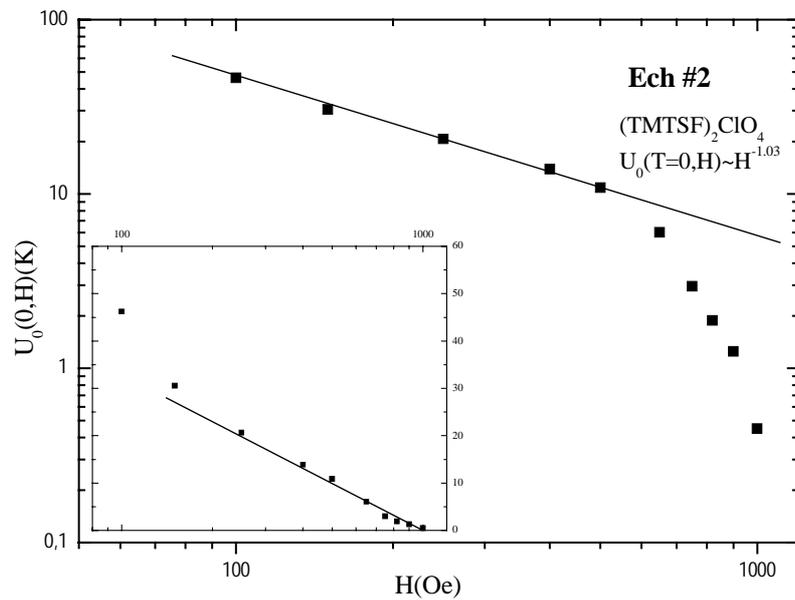
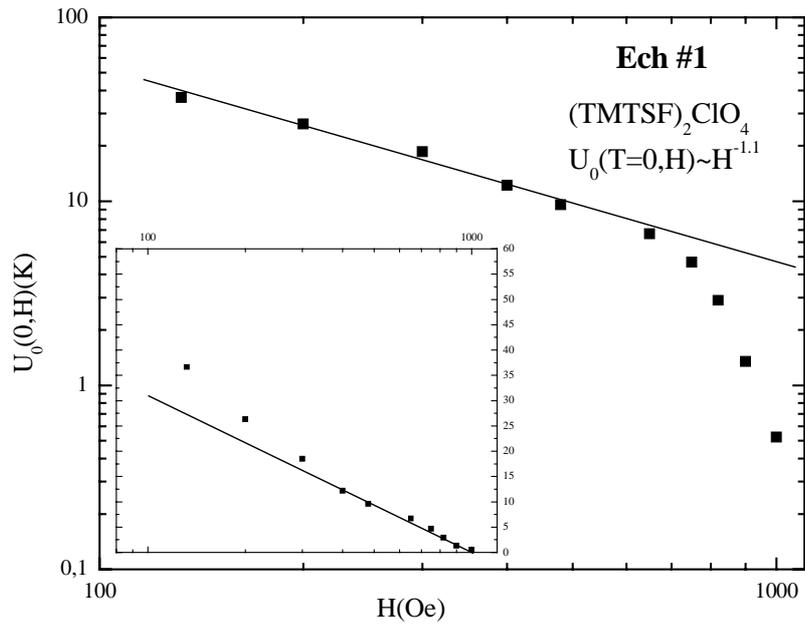
On trouve d'après l'insert de la **figure III.7** que  $U_p = 89 - 13.36 \ln(H)$ , or le préfacteur de l'équation (III.20) vaut 0.127 soit un désaccord d'un facteur 100 avec la valeur attendue. Il est donc vraisemblable qu'un mécanisme de création de paires de dislocation n'est pas pertinent pour le composé  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  au delà de 600Oe. Ceci est d'autant plus vrai que à bas champ, nous venons de trouver une longueur de corrélation de la ligne de flux de l'ordre de 100nm.

La chute observée de l'énergie d'activation reste pour l'instant peu comprise. Eventuellement, on peut considérer que cette forte décroissance est justement la signature de celle de la longueur de corrélation de la ligne de vortex selon  $z$  qui précède la transition vers un régime 2D. En utilisant la formule (III.18), on trouve  $l \sim 10\text{nm}$  à  $H=1000\text{Oe}$ , c'est à dire  $l \sim 10 \times d$ .

Pour conclure, l'analyse de l'énergie d'activation en fonction du champ magnétique nous révèle l'existence de deux comportements de vortex séparés par un champ (un crossover,  $H_{3D-2D}$ ) qui est de l'ordre de 600Oe. En effet, à bas champ magnétique ( $H < 600\text{Oe}$ ) le déplacement relatif des vortex dans les plans est très faible puisque les fluctuations thermiques et le piégeages sont relativement négligeable, cela se traduit par la valeur élevée  $l \sim 100\text{nm}$ . Les vortex s'alignent d'un plans à l'autre avec le champ magnétique, et conduit à des lignes de flux tridimensionnels 3D. Reflétant ainsi une forte corrélation entre les plans. Le matériau est dans

un comportement 3D. En augmentant le champ, les interactions entre les vortex dans les plans augmente, dues à la diminution de la distance  $a_H = (\phi_0 / H)^{1/2}$  entre les vortex et la corrélation entre les plans s'affaiblit. Pour des champ  $H > 6000\text{Oe}$ , les interactions entre les vortex dans les plans dominant celle d'un plan à l'autre. Quand la distance  $a_H$  devient de l'ordre de la distance effective,  $\gamma d$ , le long de la direction des plans le crossover se produit pour  $H_{3D \rightarrow 2D} \sim \frac{\phi_0}{(\gamma d)^2}$ , où  $\gamma$  est l'anisotropie, et  $d$  représente la distance entre les plans supraconducteurs.

Ce champ de crossover est d'environ 12-20kOe dans les organiques 2D, est qui est beaucoup plus grand par rapport à notre composé. Cela peut s'expliquer simplement par la forte anisotropie dans ces systèmes ( $\gamma=100$ ) et d'autre part par la valeur élevée du champ critique supérieur  $H_{c2}(T)=10\text{T}$ .



*Figure III.7. La variation de l'énergie d'activation en fonction du champ magnétique pour deux échantillons. L'insert représente la variation logarithmique de l'énergie d'activation en fonction du champ, représentation log-lin.*

#### 4- Comparaison avec les organiques 2D

Dans cette partie nous allons présenter une comparaison formelle des propriétés de transport électrique perpendiculaire aux plans supraconducteurs dans notre composé avec son analogue le quasi 2D,  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu(CNS)<sub>2</sub>.

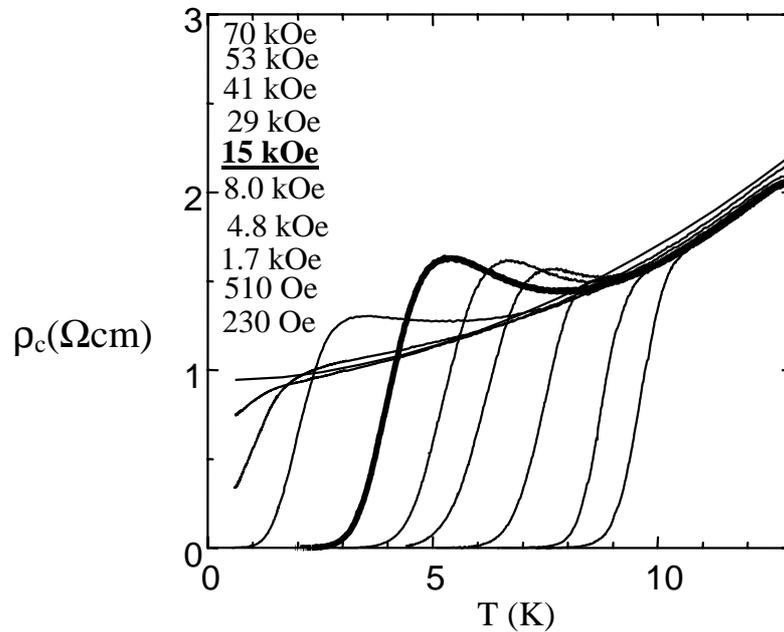
Outre la température critique, ces composés montrent d'autres particularités par rapport à notre composé. Leur structure cristallographique lamellaire formée d'un empilement de plans atomiques intercalés par des plans isolants, séparés d'une distance de 10Å dans la direction de l'axe c de facile conduction, confère une structure de type SIS faiblement couplée, qui se traduit par un couplage Josephson, identiquement aux supraconducteurs de haute température critique. Cette structure introduit une forte anisotropie uniaxiale ce qui se répercute évidemment sur les propriétés physiques en particulier sur la fonction de réponse supraconductrice aux excitations électriques, magnétiques, ou thermiques.

Les mesures de transport électrique perpendiculaire aux plans supraconducteurs en fonction de la température et du champ magnétique montrent une nette différence par rapport à notre composé organique.

La *figure III.8* montre effectivement différents régimes dans  $R(T)$  dus à différents processus intervenant en parallèle pour le transport perpendiculaire. A des températures proches de  $T_c$ , le mécanisme de conduction le long de l'axe c est dominé par le tunneling des quasi-particules entre les plans conducteurs [Abrikosov95][Ioffe93] à cause des fluctuations supraconductrices. La diminution du nombre de porteurs normaux est à l'origine de l'augmentation de la résistivité, jusqu'à une température où le couplage par effet Josephson prend effet. A partir de cette température les plans deviennent couplés. La diminution de la résistivité s'explique par la prépondérance du canal des paires de Cooper. Cette compétition entre les paires de Cooper et les quasi particules se traduit par le pic dans la courbe de résistivité. Ce pic se translate vers les basses températures au fur et à mesure que le champ magnétique augmente.

Il faut noter que le champ de crossover noté dans notre système  $H_{3D-2D}$  diffère de ce champ de découplage  $H_{\text{découplage}}$ . Ce champ de crossover  $H_{3D-2D}$  qui existe aussi dans les BEDT concerne le comportement des vortex sous champ magnétique, tandis que le champ de découplage correspond au couplage électrique ( Josephson) entre plans. Dans notre composé

(TMTSF)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub>, l'absence de ce pic est une démonstration claire de son caractère plus tridimensionnel et beaucoup moins fluctuatif que dans les organiques 2D.



**Figure III.8:** La résistivité  $\rho_c$  en fonction de la température pour différents champs magnétiques, d'après la référence [Friemel97] dans  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu(NCS)<sub>2</sub>

### Résumé

En conclusion, la dépendance de l'énergie d'activation en  $1/H$  avec le champ magnétique dans l'état liquide de (TMTSF)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub> peut être associée à la création d'une déformation plastique, due à la présence des défauts ( joints de grains, dislocations). Cette dépendance est bien en faveur d'une l'anisotropie modéré dans notre système. Cette dépendance a été de même observée dans le composé YBCO[Kwok98]. La chute observée dans l'énergie d'activation n'est vraisemblablement pas la conséquence de la création de paires de dislocations dans l'état de vortex 2D, comme dans le cas des organiques 2D[Friemel97], mais probablement due à la diminution de la longueur de corrélation des vortex qui diminue avec le champ magnétique.

## CHAPITRE IV. TRANSPORT NON LINEAIRE DANS LA PHASE SUPRACONDUCTRICE DU $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$

Introduction.....	95
<b>1- Position du problème</b> .....	<b>96</b>
1.1. Configuration des contacts .....	98
<b>2- Résultats de mesures à champ nul</b> .....	<b>98</b>
2.1 : Caractéristiques V-I en fonction de la température .....	98
2.2 : Analyse des résultats de mesures en fonction de la température .....	99
2.2.1 : <i>Variation de <math>I_c(T)</math></i> .....	99
2.2.2 : <i>Exploitation des résultats</i> .....	103
2.2.3 : <i>Comparaison de nos résultats avec la théorie BCS</i> .....	105
<b>Conclusion</b> .....	<b>106</b>
<b>3- Résultats de mesures sous champ magnétique</b> .....	<b>107</b>
3.1 : Caractéristique V-I sous champ magnétique .....	107
3.2 : Analyse des résultats .....	111
3.2.1 : <i>Variation de <math>I_c</math> en fonction du champ magnétique</i> .....	111
3.2.2 : <i>Analyse des résultats</i> .....	113

*'True Laws of Nature cannot be Linear' Albert Einstein*

## Introduction

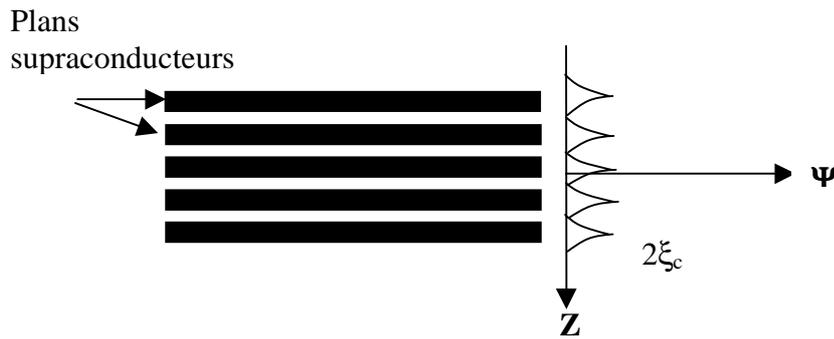
Afin de donner une description plus cohérente aux propriétés de transport gouvernant la phase supraconductrice du composé  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ , nous allons, dans ce chapitre, sonder en détail, les propriétés de transport électrique perpendiculaire aux plans supraconducteurs en utilisant les mesures de transport non linéaire ( caractéristiques V-I ). Ce type de mesures permet de déterminer le courant critique et la dimensionnalité du système. Nous présentons ainsi nos mesures de l'évolution de la résistance différentielle  $R_d = dV/dI$  en fonction du courant appliqué en présence et en absence du champ magnétique appliqué selon la configuration (I//c et H//c), puis à partir de ces mesures nous examinerons la variation d'un paramètre crucial, le courant critique  $I_c$  avec la température, à champ nul puis en fonction du champ magnétique. Notre analyse du courant critique à champ nul a été principalement analysé dans le modèle d'Ambegaokar et Baratoff pour une jonction Josephson. La dépendance température-gap peut être parfaitement ajustée dans le cadre d'une supraconductivité singulet avec le seul paramètre ajustable qui est le paramètre d'ordre supraconducteur  $\Delta(0)$ , avec  $2\Delta(0)/k_B T_c \approx 4$ . Ainsi notre analyse est en très bon accord avec la prédiction de la théorie de BCS en couplage faible  $2\Delta(0)/k_B T_c = 3.52$ . Entre autres, nos mesures révèlent que la supraconductivité est de nature tridimensionnelle en volume malgré le faible couplage dans la direction c.

## 1- Position du problème

Les propriétés magnétiques de la phase mixte des supraconducteurs fortement anisotropes ont été largement étudié expérimentalement est théoriquement. La majorité de ces nouveaux composés de haute température critiques sont caractérisés par une structure cristallographique lamellaire, de type Supra- Isolant- Supra (SIS) et/ou Supra- Normal- Supra (SNS), où la supraconductivité de caractère 2D est confinée dans les plans de  $\text{CuO}_2$ . Cette structure uniaxiale d'empilement de plans de nature différente plus au moins couplés entre eux par un couplage Josephson, introduit une forte anisotropie des propriétés de transport. La nature de ce couplage est dépendante d'un paramètre crucial, le rapport entre la longueur de cohérence supraconductrice de Ginzburg –Landau  $\xi_c$  et la distance  $d$  inter plans dans la direction de l'empilement, axe  $c$ . Selon la valeur du rapport  $t_c/\Delta$  [Feinberg90], où  $t_c$  est l'intégrale de transfert électronique perpendiculaire aux plans  $a$ - $b$ , et  $\Delta$  est le paramètre d'ordre, deux cas limite apparaissent naturellement.

Un premier cas correspond aux composés dont la longueur  $\xi_c$  est très faible par rapport à la distance entre les plans ( $\xi_c \ll d$ , c-à-d  $t_c/\Delta \ll 1$ ). Ce cas couvre tous les supraconducteurs à haute température et les organiques 2D tels que  $\kappa$ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu(NCS) $_2$ , pour lesquelles  $\xi_c=1-3\text{\AA}$  [Welp89] et  $d=12-15\text{\AA}$ . Le matériau est modélisé comme une assemblée de plans quasiment indépendant, dont le faible couplage se traduit via un couplage Josephson. L'amplitude du paramètre d'ordre supraconducteur s'étale sur toutes les couches supraconductrices [Mansky93] finissant exactement à zéro entre elles. Le modèle élaboré par Lawrence et Doniach [Lawrence et Doniach71] permet de rendre compte parfaitement de ce type de couplage. Cette structure détermine d'une part la nature des vortex (Abrikosov ou Josephson), de laquelle dépend le comportement de basse température ( transition 3D-2D) et d'autre part caractérise le type de supraconductivité au voisinage de  $T_c$ .

La nature de la couche intercalée dans ses systèmes joue un rôle essentiel, puisque c'est le caractère métallique (N) ou isolant (I) qui gouverne l'étalement du paramètre d'ordre par effet de proximité à l'extérieur des couches supraconductrices ( *figure IV.1*). En plus elle permet de déterminer le domaine de validité du modèle de Lawrence et Doniach selon le paramètre de couplage  $\eta$  défini par [Kogan81] :  $\eta = t_c^2 / \varepsilon_F = h^2 / 2m_c d^2$ .



**Figure IV.1** : Extension du paramètre d'ordre supraconducteur sur une distance  $\xi_c$ , dans la direction de plus faible conduction.

A l'opposé, une valeur élevée de  $\xi_c$  ( $\xi_c/d \geq 1, c$ -à- $d$   $t_{\perp}/\Delta > 1$ ), entraîne un fort couplage entre les plans et le paramètre d'ordre dans ce cas sera faiblement modulé par la structure. Le modèle de G L anisotrope est plus approprié pour décrire ce type de couplage [Feinberg90]. Le couplage des plans permet la définition d'une masse transverse pour les paires de Cooper, conduisant à une supraconductivité 3D anisotrope en volume.

Le problème majeur de l'analyse de nos résultats était relativement lié à une valeur exacte de la longueur de cohérence  $\xi_c$ . La valeur donnée dans les références [Mansky95][Mailly83], obtenue à partir des champs critiques supérieurs,  $\xi_c(0)=10\text{\AA}$ , tandis que dans les autres directions  $\xi_b \gg b$  et  $\xi_a \gg a$  ( $\xi_b(0)=100\text{\AA}$ ,  $\xi_a(0)=1000\text{\AA}$ ), qui est comparable ou plus petite que la distance entre les plans supraconducteurs dans la direction de l'axe  $c$ ,  $d=13.5\text{\AA}$ , suggère que  $(TMTTSF)_2ClO_4$  dans son état supraconducteur peut être assimilé à un empilement de jonctions Josephson, et donc un traitement dans le cadre du modèle 2D sera favorisé. Cependant, une autre valeur a été trouvée pour  $\xi_c=20\text{\AA}$ [Murata87], et donc l'applicabilité dans ce cas d'une supraconductivité 3D anisotrope peut être justifiée.

Dans ce contexte, et en se basant sur l'analyse de la variation du courant critique, l'objectif principal de notre étude était de déterminer si le composé  $(TMTSF)_2ClO_4$  présente une structure lamellaire de type SIS identiquement à son analogue le composé organique  $\kappa$ -(BEDT-TTF) $_2Cu(NCS)_2$ . Devant la diversité des valeurs de  $\xi_c$ , un traitement de l'un ou de l'autre des deux modèles sera fait avec grande précaution en absence de toutes autres mesures sur notre composé, à quoi qu'on va tenter de répondre dans ce chapitre grâce aux mesures de transport non linéaire

effectuées sur le composé  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  dans sa phase supraconductrice.

### **1.1. Configuration des contacts**

Le courant ( $I_{ac}=1\mu\text{A}$  et  $I_{dc}$  jusqu'à  $2\text{mA}$ ) a été appliqué dans la direction de l'axe de plus faible conduction,  $I//c$ , à champ nul et sous champ magnétique appliqué perpendiculairement aux plans supraconducteurs,  $H//c$ . La tension elle-même a été récupérée le long de cette direction. Un amplificateur Lock-in permet d'avoir la résistance différentielle pour obtenir les courbes  $dV/dI$  versus  $I$  ou les courbes  $V(I)$ . Par une simple intégration numérique des courbes  $dV/dI$  on obtient la caractéristique  $V-I$ .

## **2- Résultats de mesures à champ nul**

### **2.1 : Caractéristiques $V-I$ en fonction de la température**

Sur la *figure IV.2*, nous avons représenté l'évolution de la résistance différentielle  $R_d=dV/dI$ , et la caractéristique  $V-I$  en fonction du courant appliqué pour différentes températures. Ces figures montrent la forme d'une caractéristique typique de l'état supraconducteurs.

Au dessous de  $T_c$ , dans la région de bas courant, l'état de résistance nulle est bien observé. Quand le courant excède une certaine valeur du courant critique,  $I_c$ , la résistance tend simplement vers la valeur de l'état normal, même si on n'observe pas une résistance 'plate' à fort courant. Cette augmentation de la résistance pourrait être attribuée à un effet de chauffage qui est trivial, mais ce comportement a été observé systématiquement et les effets observés pour  $H//b$  ( Chapitre  $H//b$  ), permettent quasiment d'éliminer ces effets. L'origine de l'augmentation de la résistance différentielle reste peu claire actuellement.

A basse température l'apparition du pic de résistance différentielle donne précisément la valeur du courant critique supraconducteur. En augmentant la température, ce pic se réduit en amplitude et se translate vers les bas courants, ce qui indique la disparition de la supraconductivité. En s'approchant de  $T_c$ , la suppression du gap supraconducteur, et donc la densité d'état finie contribue à rejoindre rapidement la résistance  $R_n$  de l'état normal.

## 2.2 : Analyse des résultats de mesures en fonction de la température

La non linéarité des courbes V-I se traduit par l'apparition d'un courant critique. Pour déterminer  $I_c$ , nous avons adopté un critère qui consiste à prendre le maximum du pic dans la dérivée  $dV/dI$  pour chaque température. La densité de courant critique  $J_c$  s'obtient en divisant le courant critique  $I_c$  par la section de l'échantillon. On obtient le courant le plus élevé pour l'échantillon #1,  $I_c=(1.82\pm 0.02)$  mA, et  $I_c=0.65$ mA pour l'échantillon#2. Ce qui correspond à  $J_c=0.26$ A/cm<sup>2</sup>, et  $J_c=0.22$ A/cm<sup>2</sup> pour les échantillons #1 et #2 respectivement.

La valeur élevée dans cet échantillon était certainement due à l'effet de refroidissement. Cela suggère que cet échantillon a été extrêmement relaxé ( très lentement refroidi avec une vitesse plus petite que 0.1K/min) de manière à ce que l'ordre anionique à  $T_{AO}=24$ K soit parfaitement établi. Donc on pense que la supraconductivité est pratiquement homogène dans l'échantillon #1 à travers toute sa section. Autrement dit, il y aurait quasi absence des régions isolantes, favorisé dans le composé (TMTSF)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub> par les conditions de refroidissement. Ces mêmes remarques ont été relevées dans le composé (TMTSF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> à 11Kbar de pression où le courant critique mesuré dans la direction des chaînes a, est de l'ordre de 36mA[Vuletic01], alors qu'à 7Kbar dans la région de coexistence SC /SDW est très faible(6 fois plus petit),  $I_c=7$ mA.

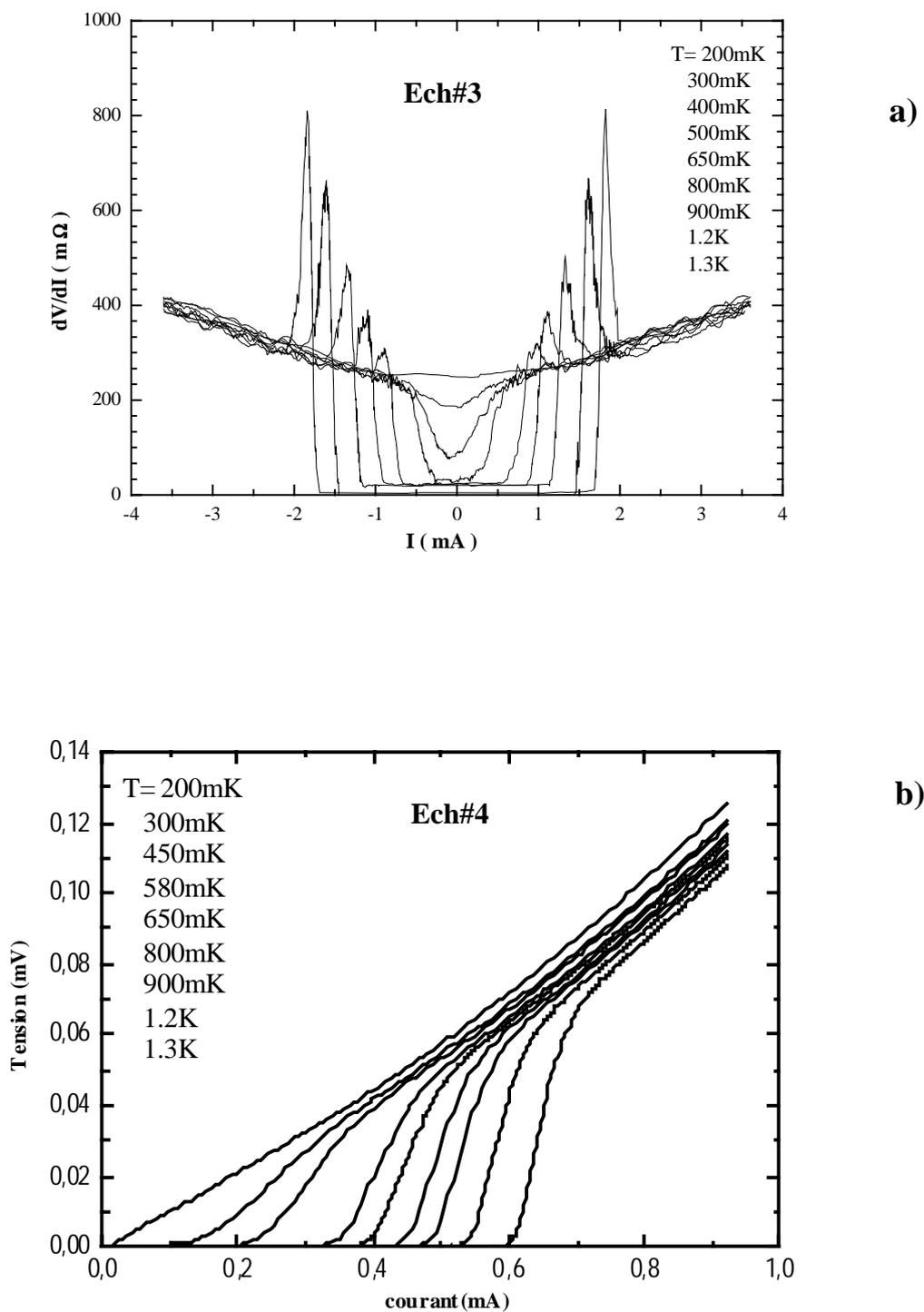
Une comparaison de  $I_c$  avec les valeurs de la littérature, s'il y a lieu, est très difficile. La valeur du courant critique dépend considérablement, d'une part de la qualité de l'échantillon sous les conditions de refroidissement et de sa dimension et d'autre part des différents critères utilisés pour la détermination de  $I_c$ .

Ainsi, notre valeur trouvée reste tout de même dans la gamme de la seule valeur trouvée dans la littérature,  $J_c=0.1\pm 0.05$  A/cm<sup>2</sup> [Murata81].

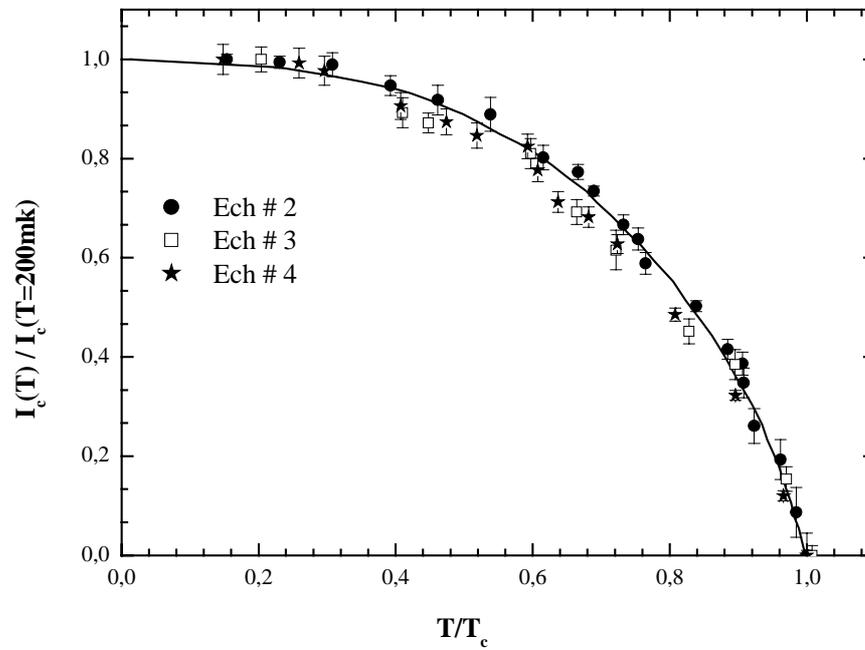
### 2.2.1 : Variation de $I_c(T)$

L'évolution de la variation du courant critique normalisé  $I_c(T)/I_c(200$ mK) en fonction de la température réduite  $T/T_c$ , pour trois échantillons est représenté sur la **figure IV.3**.

Il a été souligné par Kleiner et al [Kleiner92][Kleiner94] que la majorité des supraconducteurs anisotropes de types II possèdent une structure alternée des plans supraconducteurs et des plans isolants ou normaux.



**Figure IV.2 :** a) évolution de la résistance différentielle  $dV/dI$  en fonction du courant pour différentes températures, et b) caractéristique V-I.



**Figure IV.3 :** La variation du courant critique normalisé en fonction de la température. La ligne représente le fit théorique avec la relation d'Ambegaokar- Baratoff

Dans ces composés, la longueur de cohérence supraconductrice selon  $c$  est petite ou de l'ordre de la distance inter plans. Dans le but de déterminer la structure électronique du composé  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ , notre discussion va se baser sur le modèle d'Ambegaokar- Baratoff [Ambegaokar63,69], pour une jonction de type SIS.

Dans ce contexte, trois cas possibles sont envisagés pour une éventuelle structure de notre composé,

- i) En assimilant que le composé  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  se présente sous la forme d'un empilement de jonctions Josephson intrinsèques de structure SIS. Donc un traitement de type 2D sera largement employé pour décrire les propriétés électroniques.
- ii) En considérant que les anions  $\text{ClO}_4^-$  peuvent jouer le rôle des régions normales pour favoriser une structure SNS.
- iii) Ou tout simplement, le matériau peut être décrit comme un système de plans fortement couplés assimilable à une seule jonction, ce qui nécessite un traitement dans le cadre d'un modèle tridimensionnel.

Avant de se lancer dans cette analyse, on va rappeler brièvement le modèle d'Ambegaokar- Baratoff. La conductance de chaque jonction est donnée par :

$$g_{jct} = g_n (I_0^2(\gamma(T)/2 - 1), \quad (\text{IV.1})$$

où  $g_n = 1/R_n$  est la conductance normale de la jonction Josephson,  $I_0$  est la fonction de Bessel modifiée d'ordre 0 et  $\gamma(T)$  est le paramètre de couplage Josephson,

$$\gamma(T) = \frac{\hbar I_c(T)}{e k_B T} = \frac{\pi \hbar \Delta(T)}{2e^2 R_n k_B T} \tanh\left(\frac{\Delta(T)}{2k_B T}\right), \quad (\text{IV.2})$$

Le courant critique pour une jonction sera donné par :

$$I_c(T) R_n = \frac{\pi \Delta(T)}{2e} \tanh\left(\frac{\Delta(T)}{2k_B T}\right), \quad (\text{IV.3})$$

où  $\Delta(T)$  dénote le gap supraconducteur. Dans la limite où  $T \rightarrow 0$ , le modèle d'Ambegaokar- Baratoff

prédit que,  $I_c(0)R_n = \frac{\pi\Delta(0)}{2e}$ ,  $R_n$  représente la résistance de l'état normal de la jonction Josephson.

Pour un empilement de jonctions Josephson identiques [Gray93], la conductance est alors,  $\sigma_J = mdg_{jct}$ , où  $g_n$  représente la conductance de chaque jonction individuelle et  $m$  est la densité de jonctions par plan.

## 2.2.2 : Exploitation des résultats

### 2.2.2.1 : Concepts de base

Une première évidence de la nature du couplage entre les plans supraconducteurs peut être manifesté dans la forme de la caractéristique V-I. En général, la dépendance du courant critique versus la température permet en plus de distinguer entre une structure SIS et une structure SNS.

Selon l'équation (IV.3), et en supposant que la variation du gap supraconducteur est de type BCS isotrope (notons que le fait qu'on utilise le gap BCS ne veut pas dire nécessairement une symétrie de type s du paramètre d'ordre), le courant critique normalisé  $I_c(T)/I_c(200\text{mK})$  varie linéairement avec la température en approchant la température critique,  $T_c$ . Autrement dit, pour une structure type SNS, le courant critique présente une variation parabolique comme  $(T_c-T)^2$  au voisinage de  $T_c$  [deGennes66][Likharev79]. Ce comportement, SNS, est manifestement incompatible avec notre résultat, puisque au moins pour  $t=T/T_c \geq 0.80$ , la variation de  $I_c$  en fonction de la température est très linéaire, voir *figure IV.3*. Par suite, cela élimine fortement l'existence d'une structure de type SNS dans le composé  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ , même si cette variation en  $(T_c-T)^2$  à été prédite dans la référence [Murata87].

En contre- partie, cette variation linéaire de  $I_c$  en fonction de  $T$ , pour  $t \geq 0.8$ , laisse penser en premier lieu que le composé  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  peut présenter un empilement de jonction SIS. Pour cela on va examiner la validité de cette idée de plus près.

Expérimentalement, une preuve convaincante de l'existence d'un empilement SIS, couplé par effet Josephson, peut être trouvé dans la variation du courant critique en fonction de la température et du champ magnétique, dans les steps de Shapiro et dans les cycles d'hystérésis[Luo95][Cho94]. Une bonne preuve de l'effet Josephson est l'observation de ces pas de Shapiro. Ceux -ci apparaissent pour des valeurs  $V_k = kN \frac{h}{2e} f$ , où  $N$  est le nombre de jonctions

Josephson. Typiquement pour  $V \sim 0.01 \text{ mV}$  et  $N=1$ ,  $f=4.8 \text{ GHz}$ . Si maintenant  $N \sim 10^5$ , cela correspond à la fréquence  $f \sim 48 \text{ kHz}$ . La première gamme de fréquence est inaccessible avec notre équipement électronique. Nos tentatives d'observer quelques marches de Shapiro avec des fréquences de  $10 \text{ kHz} \rightarrow 5 \text{ MHz}$  ont échoué, cela laisse supposer que nous sommes peut-être dans la situation  $N=1$  ce que nous allons confirmer par la suite.

### 2.2.2.2 : Discussion

Un quantité très importante dans la caractérisation des jonctions tunnel Josephson est le produit du courant critique  $I_c$ , par la résistance de l'état normal  $R_n$  :  $I_c R_n$ .

La résistance de l'état normal du composé obtenu à partir de la caractéristique V-I est  $R_n = 0.25 \Omega$  pour l'échantillon #1. En supposant que le système ayant  $N = L_z/c \approx 10^5$  jonctions, où  $L_z$  est l'épaisseur de l'échantillon et  $c$  est le paramètre de maille dans la direction de l'axe  $c$ , la résistance de chaque jonction individuelle serait  $r_n = R_n/N = 2.5 \mu\Omega$ . Donc le produit  $I_c r_n$  est de l'ordre de  $2.5 \text{ nV}$ , qui est beaucoup plus faible que la valeur estimée pour une jonction tunnel conventionnelle,  $\pi\Delta(0)/2e = 310 \mu\text{V}$  [Ambegaokar63,69], en supposant que  $2\Delta(0)/k_B T_c = 3.52$ , que si on prenait la valeur du produit  $I_c R_n$ . Ceci indique que notre composé ne peut pas être la mise en série de  $10^5$  jonctions SIS. Notre composé est donc nécessairement tridimensionnel et le courant critique que nous mesurons n'est autre que celui d'un supraconducteur homogène.

Dans le tableau IV.1, nous reproduisons les principaux résultats trouvés dans notre composé.

Echantillons	$I_c$ (mA)	$R_n$ ( $\Omega$ )	$I_c R_n$ (mV)	$\Delta(0)_{\text{calculé}}$ (meV)
Ech #1	1.82	0.25	0.45	0.289
Ech #2	0.65	0.18	0.12	0.08
Ech#3	0.6	0.12	0.07	0.05

**Tableau IV.1.** Récapitulatif des caractéristiques principales de  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  pour trois échantillons.

Nous remarquons tout de même que rarement la valeur du produit  $I_c R_n$  n'approche la valeur  $\pi\Delta(0)/2e$  attendue et que nous sommes le plus souvent un facteur 4 en dessous. Ceci est peut-être dû à des défauts dans les échantillons. Ce comportement est largement observé même sur les SHTc

[Schlenga98][Hirata90].

Finalement, ces résultats suggèrent que le composé  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  peut être considéré plutôt comme une seule jonction dans laquelle les plans de TMTSF sont fortement couplés, malgré la faible intégrale de saut des électrons perpendiculairement aux plans (ab). Ce résultat est en contradiction avec la prédiction du groupe de Chaikin [Mansky95], qui, en se basant sur la valeur de  $\xi_c(0)=10\text{\AA}$  suggère que le composé  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  fortement anisotrope dans son état supraconducteur est constitué de plans continus couplés entre eux par un couplage Josephson.

### 2.2.3 : Comparaison de nos résultats avec la théorie BCS

Finalement, nous avons ajusté la dépendance du courant critique en fonction de la température réduite  $T/T_c$  par l'équation (IV.3) dans sa formule la plus générale. Dans l'analyse de nos résultats, nous avons utilisé le comportement BCS pour le gap supraconducteur, où seul paramètre ajustable serait le rapport :  $\frac{\Delta(0)}{k_B T_c}$ .

En procédant à une transformation on réduit l'équation (IV.3), au seul paramètre de fit libre qui est le gap supraconducteur, on obtient la variation du courant critique [Akaaboune2001]:

$$i_c(t) = \delta(t) \tanh\left(\frac{m\delta(t)}{2t}\right), \quad (\text{IV.4})$$

$$\text{avec, } t=T/T_c, \delta(t) = \frac{\Delta(T)}{\Delta(0)} \text{ et } m = \frac{2\Delta(0)}{k_B T_c}$$

La **figure IV.3** montre le résultat de ce ajustement parfait dans le cadre de la théorie de BCS, avec le paramètre de fit  $m=4$ . On voit que cette valeur est comparable à la valeur standard 3.52 de BCS.

La valeur trouvée  $\frac{2\Delta(0)}{k_B T_c} = 4$ , est comparable à celle trouvée par mesure de conductivité thermique  $m=4.6$  [Belin95], et par chaleur spécifique  $m=3.8$ [Bruseti83][Garoche82].

**Conclusion**

Pour conclure cette partie, nos mesures actuelles révèlent que le conducteur organique  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  est clairement tridimensionnel. On ne peut pas parler pour ce composé d'un empilement de jonctions SIS mais d'une supraconductivité plutôt homogène vraisemblablement tout de même affaiblie au niveau des anions dans la structure cristalline pour tenir compte des résultats du groupe de Chaikin[Mansky95]. Nos résultats sur la valeur du gap supraconducteur sont cohérents avec une supraconductivité BCS de type s et le paramètre  $2\Delta(0)/k_B T_c$  trouvé est voisin de celui trouvé pour ce matériau par d'autres techniques expérimentales.

### 3- Résultats de mesures sous champ magnétique

#### 3.1 : Caractéristique V-I sous champ magnétique

Pour montrer l'effet du champ magnétique, on a mesuré la caractéristique V-I pour un champ fixe, en faisant varier la température, *figure IV.4*. A partir de ces courbes nous avons extrait le courant critique comme dans le paragraphe précédent, pour chaque température. Le résultat de cette analyse est représenté sur la *figure IV.5*.

Les vortex causent localement la variation du courant critique dans la direction de l'axe c. Le courant critique augmente en diminuant la température et à tendance à saturer à très basse température, comme en champ nul. Sur la *figure IV.5*, nous avons rajouté l'ajustement par le modèle Ambegaokar utilisé dans le paragraphe précédent à champ nul. On voit bien qu'à partir d'une certaine température ces courbes s'écartent de la ligne BCS, ce qui va nous permettre de définir une température de fusion,  $T_f$ , du système de vortex de manière identique aux courbes de résistivité du chapitre III. En prenant par exemple,  $H=500G$  on trouve  $T_f=0.4K$ . Cette valeur correspond parfaitement à la ligne de fusion de notre diagramme de phase établi dans le chapitre III.

De même, nous avons fixé la température pour une mesure et nous avons varié le champ magnétique jusqu'à 1T. Sur la *figure IV.6* un ensemble de courbes typiques de V-I en fonction du champ magnétique appliqué est tracé pour  $T=200mK$ .

Ces courbes montrent aussi le comportement non linéaire observé à champ non nul, définissant un courant critique  $I_c(H)$ . Ce courant critique, et donc l'état supraconducteur, disparaissent quand  $H$  tend vers  $H_{c2}(T)$ . Ce qui nous permet d'estimer le champ critique supérieur, la valeur de  $H_{c2}(T)$ . On trouve  $H_{c2}(T)=0.2T$ . Cette valeur est en accord avec celle déterminée à partir des fluctuations supraconductrice (chapitre III).

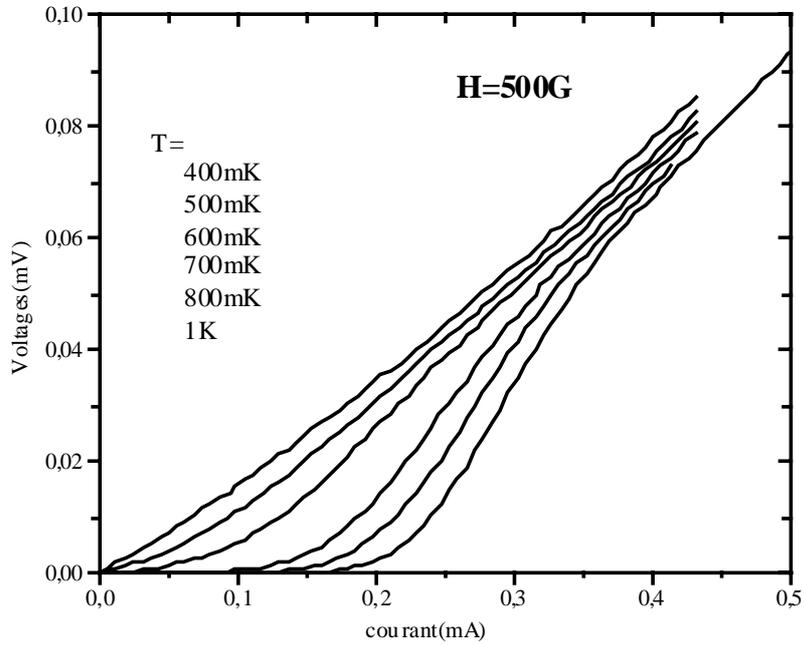
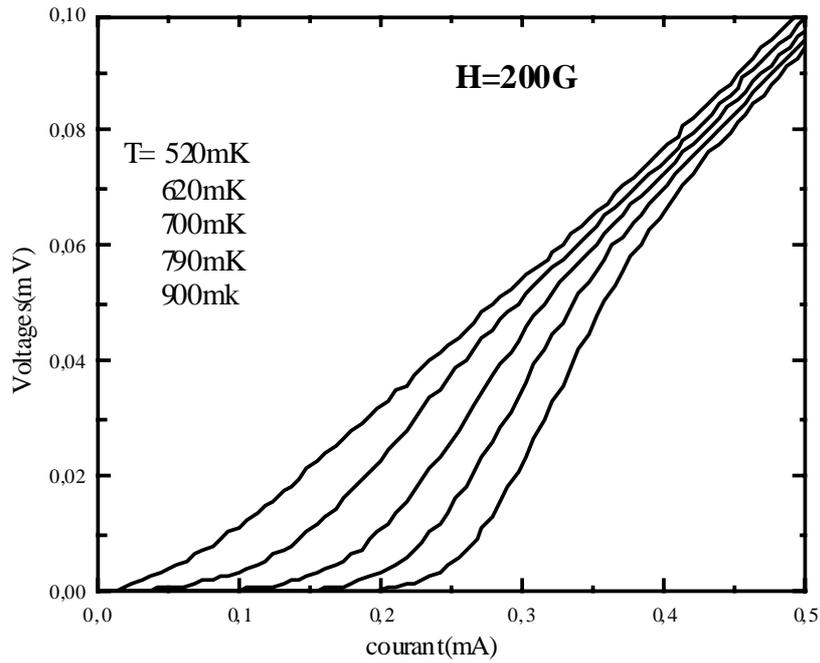
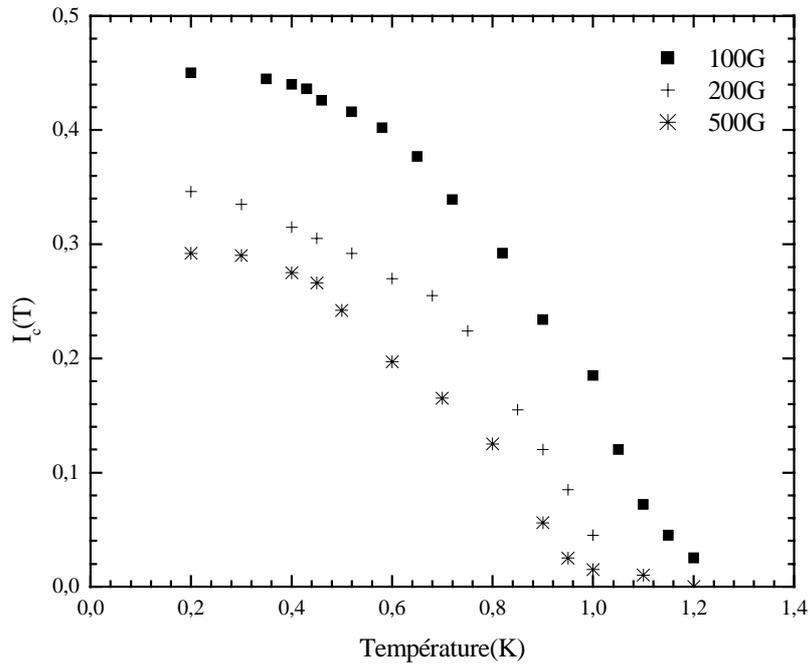
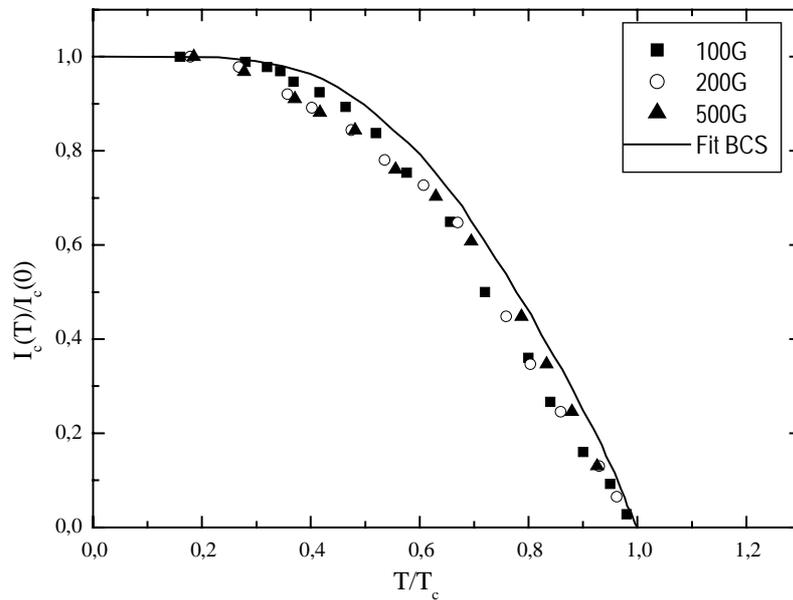


Figure IV.4 : Caractéristique V-I pour différentes température à champ fixe.



a)



b)

**Figure IV.5** : évolution de  $I_c$  en fonction de la température à champ magnétique constant. La ligne représente l'ajustement avec le modèle Ambegaokar- Baratoff. les points expérimentaux s'écartent de cette ligne ce qui indique le début de la fusion du réseau de vortex.

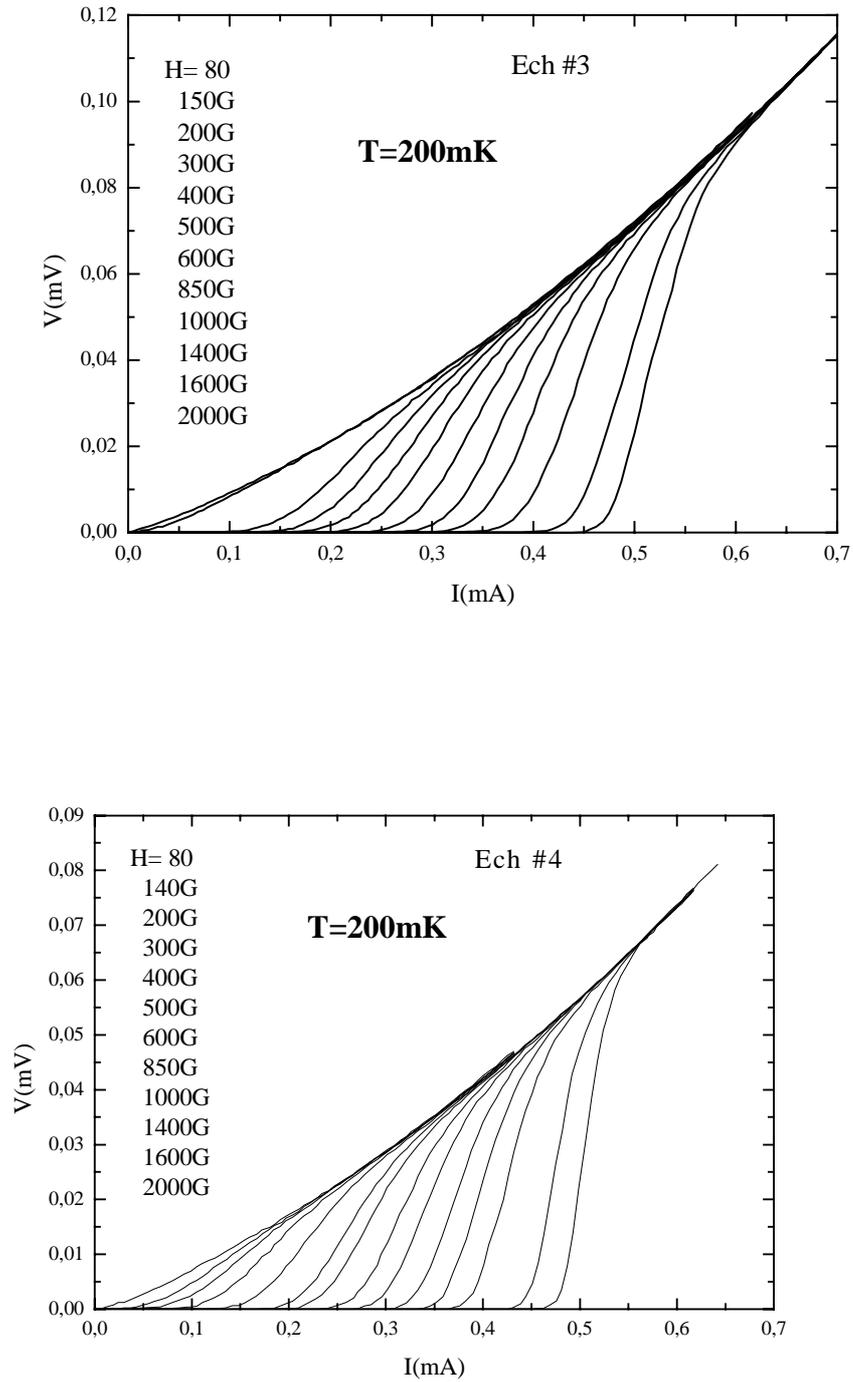


Figure IV.6 : Caractéristique V-I à température fixe pour différents champs magnétiques appliqués.

### 3.2 : Analyse des résultats

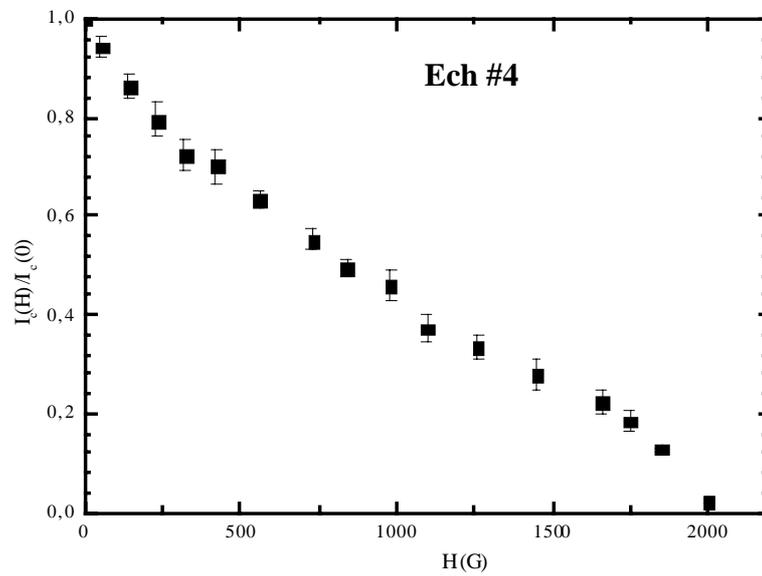
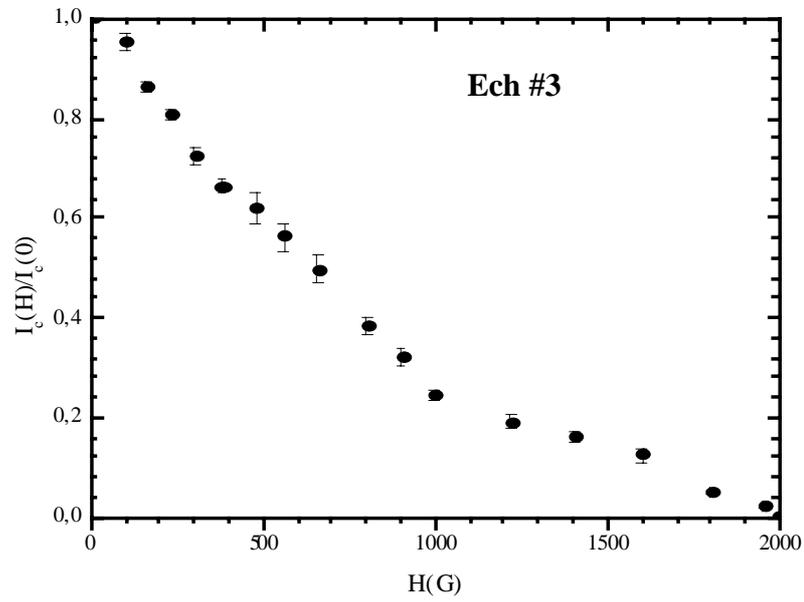
#### 3.2.1 : Variation de $I_c$ en fonction du champ magnétique

Là aussi, nous avons déterminé le courant critique pour chaque courbe de V-I pour un champ donné comme précédemment. La variation de  $I_c(H)$  est représentée sur la *figure IV.7*

On observe que  $I_c$  diminue très rapidement en augmentant le champ magnétique pour s'annuler à une valeur près de  $H_{c2}(T)$ . Cette décroissance du courant critique est amplifiée par les fluctuations thermiques qui augmentent avec le champ magnétique (c-à-d, avec la densité de vortex) et la température.

A bas champ, le réseau de vortex est encore rigide et donc les vortex sont alignés d'un plan à l'autre. Par suite, il n'y a pas de différence de phase du paramètre d'ordre généré entre ces plans. Ce qui correspond à une valeur élevée du courant critique. Une augmentation du champ magnétique augmente considérablement l'importance des interactions inter-vortex (à cause de la diminution de la distance entre les vortex), et amplifie l'effet des fluctuations thermiques, ce qui provoque un désalignement entre les vortex. Cette désorientation dans la position des vortex induit une différence de phase entre les plans, qui fait diminuer le courant critique localement [Miller85][Maley92][Daemen93]. Cela indique la modification des propriétés élastiques du réseau de vortex et par suite la possibilité de distorsion des lignes de flux. Donc, la fusion, et le système de vortex est dans l'état liquide.

Plusieurs modèles [Tachiki89] [Kleiner92][Daemen93][Kleiner94][Bulaevski96] ont été établis pour rendre compte de la dépendance du courant critique en fonction du champ magnétique. Tous ces modèles se basent sur l'anisotropie du courant critique qui dépend de la température et du champ magnétique.



**Figure IV.7** : Courant critique en fonction du champ magnétique.

### 3.2.1.1 : *Modèle exponentiel*

Daeman et al [Daeman93], ont calculé la dépendance du courant critique en fonction du champ magnétique le long de l'axe c. En partant du formalisme de Lawrence – Doniach, et en se plaçant dans l'état mixte du diagramme de phase H-T, du supraconducteur pour éliminer l'effet du piégeage, ils ont trouvé une dépendance de la forme,

$$I(H) = I_0 \exp(-H / H_{cr})$$

où  $I_0$ , c'est le courant critique à champ nul, et  $H_{cr}$  est le champ de découplage ou de crossover 3D/2D.

Dans le cas des matériaux peu anisotropes, ce qui est le cas de notre composé,  $\xi_c(0)/d \ll \gamma < \lambda_{ab}(0)/d$ , où  $d=13.5\text{\AA}$ , est la distance entre les plans,  $\xi_c(0)=10\text{\AA}$  et  $\lambda_{ab}(0)=0.5\mu\text{m}$ , est la longueur de pénétration et  $\gamma=30$ , est l'anisotropie.

ce champ de découplage est donné par :

$$H_{cr} \approx \frac{\phi_0^3}{16\pi^3 T d e \lambda_{ab}^2(T) \gamma^2}, \text{ avec } e=2.718$$

Pour une large anisotropie,  $\gamma \gg \lambda_{ab}/d$ , cas de SHTc, ils trouvent :

$$H_{cr} \approx \frac{\phi_0^3 d}{32\pi^3 T \lambda_{ab}^4(T)} \text{Ln}\left(\frac{8\pi^2 T \lambda_{ab}^4}{\phi_0^2 d^3}\right)$$

Quand le champ augmente au delà du champ de découplage  $H > H_{cr}$ , les vortex crêpes sont non corrélés d'un plan à l'autre et le courant critique le long de l'axe c décroît exponentiellement.

### 3.2.2 : *Analyse des résultats*

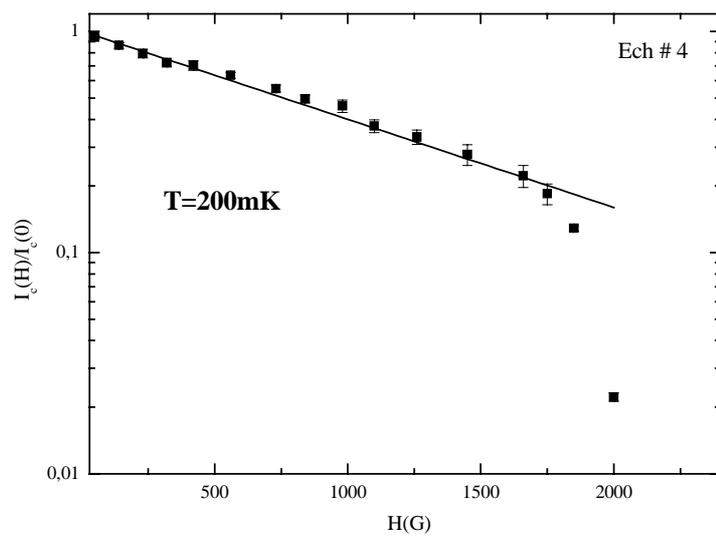
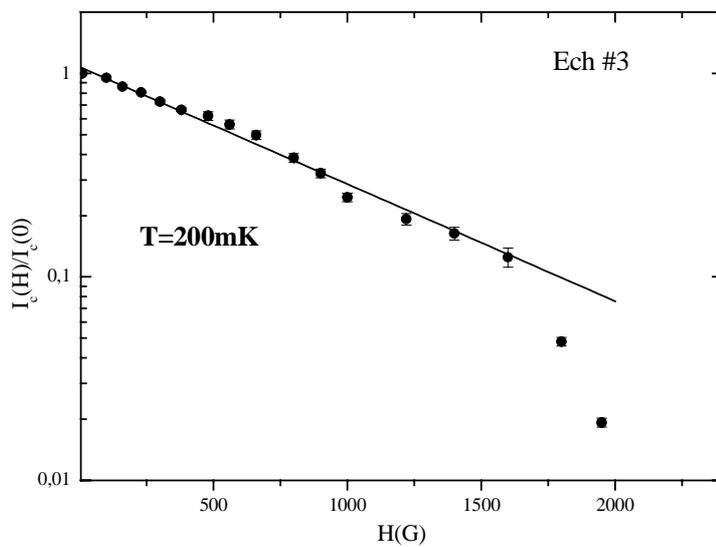
Nous avons comparé nos résultats du courant critique avec ce modèle exponentiel.

Pour cela, nous avons tracé la variation de  $I_c$  vs H dans une représentation log- lin, voir *figure IV.8*.

Le courant critique présente une variation de type exponentielle,  $I_c(H) \propto \exp(-H/H_{cr})$ , nous trouvons  $H_{cr}=800\text{G}$ .

Le champ de crossover 800G est voisin de celui,600G, où nous avons remarqué un changement de comportement de l'énergie d'activation dans la phase liquide. La valeur est logiquement plus grande puisque nous sommes dans des conditions de très basse température, 200mK, ce qui veut dire qu'on est dans l'état solide de vortex, ce qui augmente naturellement le champ de découplage ( Plus le champ ou la température augmentent plus on est sensible aux fluctuations qui vont diminuer la dimensionnalité de vortex).

Ce même comportement a été observé sur les composés à base de Bi ou Tl à hautes températures critiques[Schmitz91][Tkaczyk92], bien que les modèles théoriques prédisent une dépendance en loi de puissance avec le champ magnétique[Bulaevskii96].



**Figure IV.8** : représentation log- lin de  $I_c$  versus  $H$ . Les traits continus représentent le bon ajustement avec le modèle exponentiel.

**CHAPITRE V : EFFET DE DESORDRE SUR LES PROPRIETES  
SUPRACONDUCTRICES DE (TMTSF)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub>**

<b>I- Propriétés générales et aspect structural</b> .....	117
1- Transition ordre- désordre des anions .....	117
1.1 : <i>Aspect général</i> .....	117
1.2 : <i>Aspect structural</i> .....	119
1.3 : <i>Mécanisme de la transition de mise en ordre</i> .....	122
1.4 : <i>Autre forme de désordre dans les systèmes Q 1 - D</i> .....	123
<b>II- Résultats expérimentaux</b> .....	124
<b>1- Influence du désordre sur les propriétés de transport dans (TMTSF)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub></b> .....	124
1.1- L'état supraconducteur .....	124
1.1.1 : Transport linéaire.....	124
<b>Discussion</b> .....	130
1.1.2. Transport non linéaire : Caractéristique V-I à champ nul .....	135

## **I- Propriétés générales et aspect structural**

### ***1- Transition ordre- désordre des anions***

#### ***1.1 : Aspect général***

A la différences d'autres membres de la famille des organiques, le sel  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  est le seul à devenir supraconducteur à pression ambiante. Cependant, les propriétés physiques et l'état fondamental à basse température peuvent être fortement modifiés sous l'effet de la vitesse de refroidissement. Ceci est dû à la géométrie des anions  $\text{ClO}_4$  non centrosymétrique dans la maille cristalline.

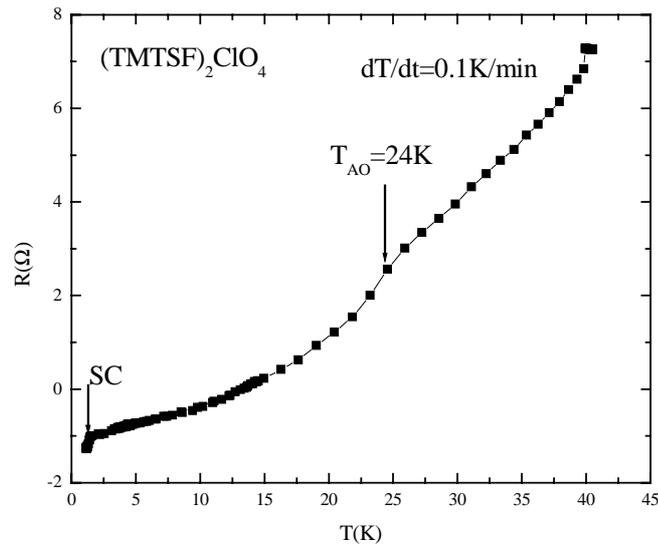
Lorsque la vitesse de refroidissement est d'environ 0.1K/min, entre 40K et 4.2K, on obtient un état très relaxé (R), état ordonné. Cette transition ordre- désordre se manifeste dans l'état métallique sur les courbes de résistivité,  $R(T)$  par un changement de pente autour de 24K[Gusber82], et l'apparition d'un état supraconducteur à  $T_c=1.2\text{K}$  [Takahashi82]. La *figure V.1* montre ces effets sur l'un de nos échantillons. Lorsque la vitesse franchit une certaine valeur (50K/min), on gèle complètement le désordre des anions au hasard au dessous de 24K. La suppression de l'état métallique se fait au profit de la stabilité de l'état onde de densité de spin, ODS à 6K[Schwenk84]. On parle d'un état Trempe ( Q pour Quenched).

Cet état magnétique, ODS a été identifié par des mesures de résistivité, RMN, RPE, et par des mesures de résonance antiferromagnétique [Tomic82][Walsh82]. Cette transition est précédée par un régime des fluctuations antiferromagnétiques tridimensionnelles.

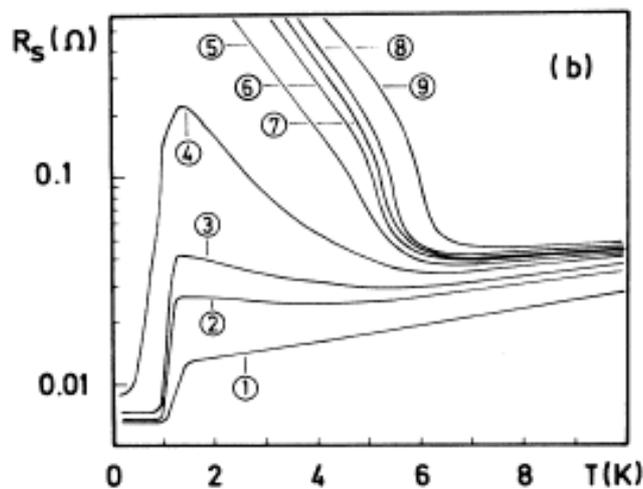
Entre les deux cas extrêmes, en contrôlant la vitesse de trempe, on obtient un état intermédiaire. Cet état est vraisemblablement un mélange inhomogène de régions supraconductrices et des régions ODS par analogie avec  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$  en fonction de la pression. La taille des régions ODS augmente avec le désordre jusqu'à la dominance totale et la suppression de la supraconductivité.

Le comportement de la résistivité pour différents états de désordre est représenté sur la *figure V.2*, d'après la référence[Shwenk84]. Le profil des courbes peut être qualitativement compris dans un modèle inhomogène où coexistent des zones où les anions sont désorganisés présentant la divergence de la résistivité typique d'un état de trempe, et des zones qui

deviennent supraconductrices au dessous de  $T_c=1.2K$ . Ce modèle de ségrégation de phase est justifié par analogie avec  $(TMTSF)_2PF_6$  où ici aussi la température critique ne semble pas affectée ( voir courbes 1 à 4 sur la figure V.2) quand on change d'état fondamental. L'accroissement de la résistivité observé est attribué à un effet de diffusion sur les régions antiferromagnétiques à courte distance.



**Figure V.1.** Courbe de refroidissement à champ magnétique nul à travers la mise en ordre des anions à  $T=24K$ . Un ordre parfait des anions est suivi par la transition supraconductrice à  $T_c=1.2K$ .



**Figure V.2 :** Résistance en fonction de la température dans  $(TMTSF)_2ClO_4$  pour différents degrés de désordre anionique d'après la référence [Shwenk84].

Néanmoins, les mesures de la chaleur spécifique effectuées par Garoche et al [Garoche82] indique que la densité d'états au niveau de Fermi n'est pas affectée par une telle mise en ordre, mais la diminution de  $T_c$  est attribuée à un effet de brisure de paires de Cooper (pair breaking) dû à la diffusion sur les impuretés non magnétiques [Pesty88][Matsunaga95] et non pas à un effet de compétition avec l'état ODS, ce qui réduit le libre parcours moyen électronique le long des chaînes organiques.

Dans ce chapitre on évoquera l'évolution des propriétés électroniques du supraconducteur organique  $(TMTSF)_2ClO_4$  à très basse températures en fonction de la vitesse de refroidissement. Nos analyses se baseront principalement sur les mesures de transport linéaire et non linéaire dans la phase supraconductrice comme dans les phases ODS induites sous champs magnétiques. Ces deux états sont soumis à une profonde modification des propriétés électroniques en raison de la limitation du libre parcours moyen par les défauts introduits sous l'action du désordre.

### 1.2 : Aspect structural

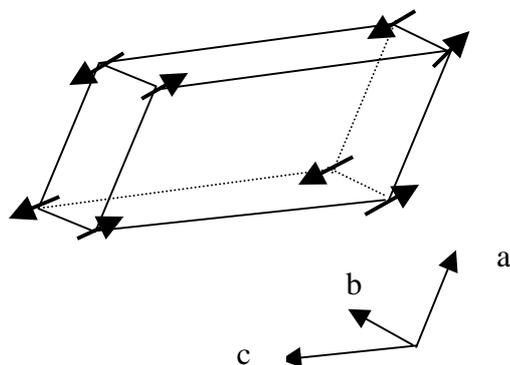
On a vu dans la section 1.3 du chapitre I, que les anions sont situés dans des cavités délimitées par les chaînes organiques de TMTSF. Les anions non centrosymétriques sont désordonnés à haute température, mais présentent une transition ordre- désordre du deuxième ordre à  $T_{AO} = 24K$ . Cette transition est la seule instabilité non induite par les chaînes organiques. Les mesures de diffraction X [Pouget83a][Pouget83b] effectuées sur les composés  $(TMTSF)_2X$  ( $X=ClO_4, ReO_4, BF_4, \dots$ ), ont montré des taches de surstructure diffuse et isotrope au dessous de 40K, et se condensant en des taches bien définies à  $T_{AO}=24K$ . cette transition se caractérise par le vecteur d'onde  $\vec{q} = (0, \frac{1}{2}, 0)$ , c'est à dire un ordre alterné des anions dans la direction b et un ordre uniforme dans les autres directions a et c, **Figure V.3**.

Les principales conséquences de cette mise en ordre sont, le doublement de la maille dans la direction de l'axe b et le changement de la périodicité dû à l'emplacement des anions. Ce nouveau réarrangement structural des anions de perchlorate définit deux orientations non équivalentes qui se traduit par la superposition d'un potentiel anionique de vecteur d'onde  $(0, \pi/b, 0)$ . Il s'ensuit que les chaînes se dimérisent faiblement dans la direction b, le gap d'anion

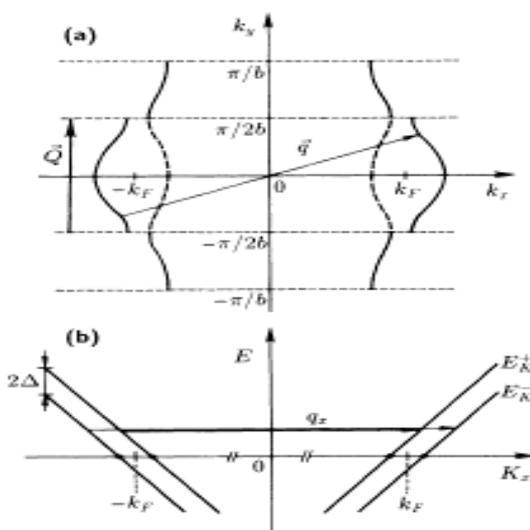
induit par cette superposition replie la zone de Brillouin et conduit à l'apparition de deux surfaces de Fermi ouvertes [Pouget83] (*figure V.4*).

Du fait que la transition ordre– désordre pour la composante du vecteur d'onde  $2k_F = a^*/2$ , est généralement non stable et que la distorsion des chaînes organiques TMTSF est faiblement modulée au dessous de  $T_{AO}$ , ceci implique que l'interaction directe entre les anions représente la contribution majeure dans cette mise en ordre [Pouget90]. Cela est confirmé par les mesures de chaleur spécifique qui évaluent l'entropie de la transition à  $k_B \log 2$  [Pesty85]. Donc les anions non centrosymétriques possèdent deux configurations possible dans la maille de  $(TMTSF)_2ClO_4$  à haute température. Dans cet état désordonné, un anion de  $ClO_4$  peut s'orienter de façon aléatoire vers l'un des atomes de Se de deux molécules de TMTSF plus proches voisines de façon similaire à un système d'Ising. A haute température, les deux positions sont équiprobables, tandis qu'à basse température, les anions choisissent de s'aligner parallèlement ou antiparallèlement dans chaque direction de l'espace. La *figure V.5* représente les deux configurations possibles.

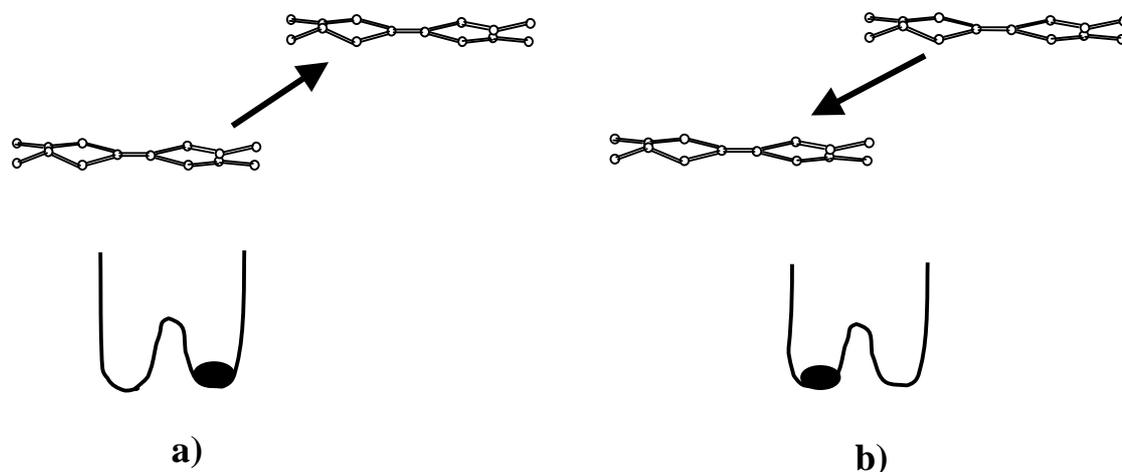
Les fortes interactions entre les anions de  $ClO_4$  qui se produisent le long des chaînes conductrices conduit à un potentiel local uniforme  $V(y) = V_0 \cos(\pi y/b)$ , à double puits symétrique. Afin de changer son orientation, l'anion doit franchir la barrière de potentiel  $V_0$ . Si  $V_0$  est beaucoup plus grand que l'énergie thermique  $k_B T_{AO}$ , les anions seront confinés, dans ce cas les effets associés à des réorientations individuelles qui influenceront l'occurrence de la transition. Ce potentiel est estimé à  $V_0 = 240K$  par mesure de RMN.



**Figure V.3 :** Orientation des anions  $ClO_4$  dans la maille de  $(TMTSF)_2ClO_4$   $T < T_{AO}$ . Les flèches représentent les anions  $ClO_4^-$ .



**Figure V.4 :** La surface de Fermi de perchlorate. a) La mise en ordre des anions se traduit par un doublement de la période cristalline dans la direction  $b$ . b) Cette périodicité conduit à l'ouverture d'une bande interdite dans le spectre d'énergie d'électron d'après Osada[Osada92]



**Figure V.5 :** Deux orientations d'un anion non centrosymétrique dans la structure de  $(TMTSF)_2X$ . La flèche indique l'orientation d'un anion vers l'atome de Se( S) d'une des deux molécules a) ou b) premiers voisines.

### 1.3 : Mécanisme de la transition de mise en ordre

Le mécanisme microscopique des interactions conduisant à la transition de mise en ordre d'anions (AO) est assez complexe.

Le mécanisme du couplage entre les anions et les plans organiques se produit à l'aide de la déformation élastique du réseau de Bravais triclinique. Une telle déformation est plus réalisable puisque l'ordre des anions implique un déplacement de charge ( et même un recentrage des anions  $ClO_4^-$  dans leur cage), qui modifie le couplage coulombien et donc l'énergie du réseau.

L'énergie moyenne de couplage entre les anions est d'origine coulombienne. Dans les anions tétraédriques, la stabilité de la périodicité du super- réseau à la transition est donnée par la balance entre l'interaction électrostatique de Coulomb directe entre les anions, qui favorise un ordre uniforme ( $q_a=0$ ) des anions dans la direction des chaînes, et les interactions médiées via les molécules organiques à travers le vecteur d'onde de polarisation  $2k_F$ , qui

favorise un ordre alterné ( $q_a = \pi/a \equiv 2k_F$ ) dans la direction de l'empilement. Par ce couplage électrostatique, le potentiel des anions pourrait se coupler aux faibles fluctuations de type ODC à  $2k_F$  de la chaîne organique qui ont été observées dans  $(TMTSF)_2PF_6$ . Les fluctuations prétransitionnelles associées à ce couplage sont de nature tridimensionnelle.

#### 1.4 : Autres formes de désordre dans les systèmes Q1 - D

On peut distinguer trois types de désordre dans ce type de conducteurs : défauts par irradiation, désordre par alliage et le désordre induit par la vitesse de refroidissement, dans le cas de  $(TMTSF)_2ClO_4$  pur.

Le désordre créé par irradiation est dû à un effet de changement chimique local des molécules organiques en créant des spins paramagnétiques. La destruction des molécules à pour effet de couper la conduction le long des chaînes organiques. L'irradiation crée ainsi un désordre assez fort. Une étude de la magnétorésistance dans  $(TMTSF)_2ClO_4$  montre que ce désordre n'a pas une description simple en terme de taux de diffusion des électrons [Hamzic88].

Le désordre par alliage, peut avoir plusieurs formes que l'on peut placer selon la proximité des défauts et des électrons de conduction, qui se trouvent au centre de la molécule de TMTSF. Le remplacement partiel des molécules de TMTSF par TMTTF dans les alliages  $(TMTSF_{1-x} TMTTF_x)_2ClO_4$  supprime la supraconductivité et stabilise d'abord la phase ODS et puis, vers  $x=0.05$  la phase spin -Peierls du  $(TMTTF)_2ClO_4$  correspondant au cas pur [Coulon82].

Un autres type d'alliages d'anions important est  $(TMTSF)_2(ClO_4)_{1-x}(ReO_4)_x$  [Tomic83][Tomic86]. Les deux anions ont la même symétrie non centrosymétrique. L'anion  $ReO_4$  s'ordonne selon le vecteur  $\vec{q} = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ , qui est un vecteur de nesting. Une faible quantité de  $ReO_4$  supprime la supraconductivité et établit la phase ODS. Pour des concentrations plus grandes de  $ReO_4$ , il y a compétition entre les deux types d'ordre d'anions, et vers une concentration de 0.5 l'ordre des  $ReO_4$  est bien établi pour ouvrir un gap à la surface de Fermi et conduit à un état isolant [Iacovac93].

## II- Résultats expérimentaux

### 1- Influence du désordre sur les propriétés de transport dans $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$

#### 1.1- L'état supraconducteur

##### 1.1.1 : Transport linéaire

###### *a- paramètres supraconducteurs*

Selon la vitesse de refroidissement à travers le passage de la transition de mise en ordre  $T_{AO}=24\text{K}$ , les propriétés électroniques de l'état fondamental seront fortement modifiées. Par mesures de rayons X, on peut caractériser la taille du domaine désordonné. Dans les parfaites conditions de refroidissement, l'échantillon est fragmenté en des domaines SDW, dont la taille moyenne est de  $1500\text{\AA}$  [Pouget90]. La taille de ces domaines augmente avec la vitesse de refroidissement. Cela augmente la probabilité de diffusion sur les centres d'impuretés, ce qui réduit le libre parcours moyen électronique le long des chaînes organiques.

Cependant, à partir des mesures de transport électronique, une augmentation de la résistivité de l'état normal à  $T=0$  permet de caractériser le désordre induit dans l'échantillon. Nous utiliserons ce paramètre (résistivité résiduelle) pour analyser nos données expérimentales.

A partir de l'état relaxé, en faisant varier la vitesse de refroidissement, on dispose d'un outil expérimental, identique à l'effet de la pression dans  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ , qui peut facilement de modifier et à volonté la quantité de désordre dans le même échantillon. La méthode est très simple mais très difficile à manipuler. Notre méthode consiste à introduire du gaz d'échange ( $\text{He}^4$ ), au moins à partir de  $100\text{K}$ , directement dans le vide d'isolement qui est en contact direct avec l'échantillon. Afin de contrôler la vitesse de descente, on régule avec une rampe de chauffage, et en même temps avec un pompage permanent sur le gaz introduit, jusqu'à avoir la vitesse souhaitée.

Nous avons suivi l'évolution de la résistivité mesurée le long de l'axe c, en particulier entre  $2\text{K}$  – $200\text{mK}$  pour deux échantillons pour chaque vitesse de refroidissement et pour différents champs magnétique appliqués suivant l'axe c. Après chaque série de mesures on réchauffe jusqu'à  $100\text{K}$  pour assurer la relaxation des anions, avant de changer la vitesse de descente à travers le passage de mise en ordre à  $24\text{K}$  comme décrit précédemment.

L'effet du désordre induit est bien marqué, comme représenté sur la *figure V.6*. La résistivité résiduelle ( $\rho_n$ ) augmente de façon monotone quand la vitesse passe de  $dT/dt|_{24K}=0.5K/min$  à  $dT/dt|_{24K}=10K/min$ . Cependant, on ne décèle pas une diminution de la température de transition, si ce n'est une très faible variation. Ceci indique, probablement qu'avec cette vitesse on arrive pas à introduire la quantité de désordre nécessaire pour avoir une localisation, et donc une réduction de  $T_c$ .

A partir de ces courbes, nous avons déterminé  $T_c(H)$ , ce qui nous donne la ligne du champ critique supérieur  $H_{c2}(T)$ . Pour chaque champ, nous avons pris  $T_c(H)$  comme le milieu du coude de la transition, comme annoncé dans le chapitre III. la *figure V.7* représente l'évolution de  $H_{c2}(T)$  ainsi que l'extrapolation à température nulle pour différentes valeurs de  $H_{c2}(T)$  correspondant à différentes vitesses de refroidissement.

On voit bien que la ligne  $H_{c2}(T)$  est très sensible au désordre. Ce tracé de la *figure V.7* montre une variation linéaire de  $H_{c2}$  avec la température. Pour la plus grande vitesse l'amplitude de la ligne augmente d'environ 40% par rapport à son état relaxé. Une extrapolation linéaire à  $T=0K$ , nous donne la valeur de  $H_{c2}(0)$  pour chaque vitesse.

Le champ critique supérieur passe de 0.2T dans l'état relaxé à une valeur de 0.36T dans l'état désordonné.

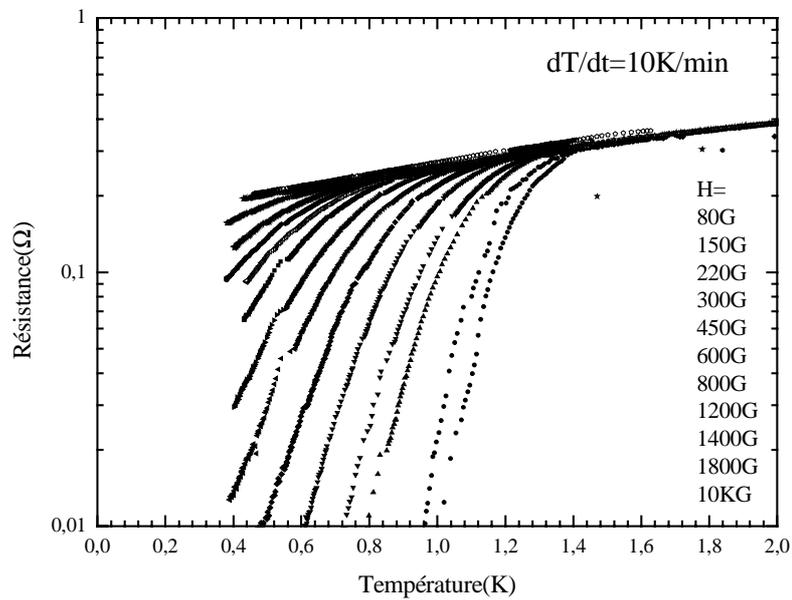
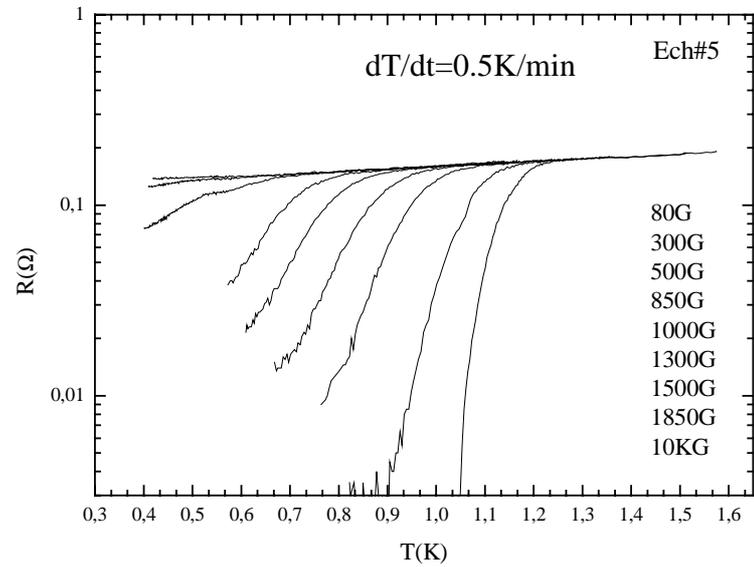
Dans un supraconducteur désordonné, le champ critique supérieur en fonction de la longueur de cohérence  $\xi$  reste donné par la relation :

$$H_{c2} = \frac{\phi_0}{2\pi\xi^2}. \quad (V.1)$$

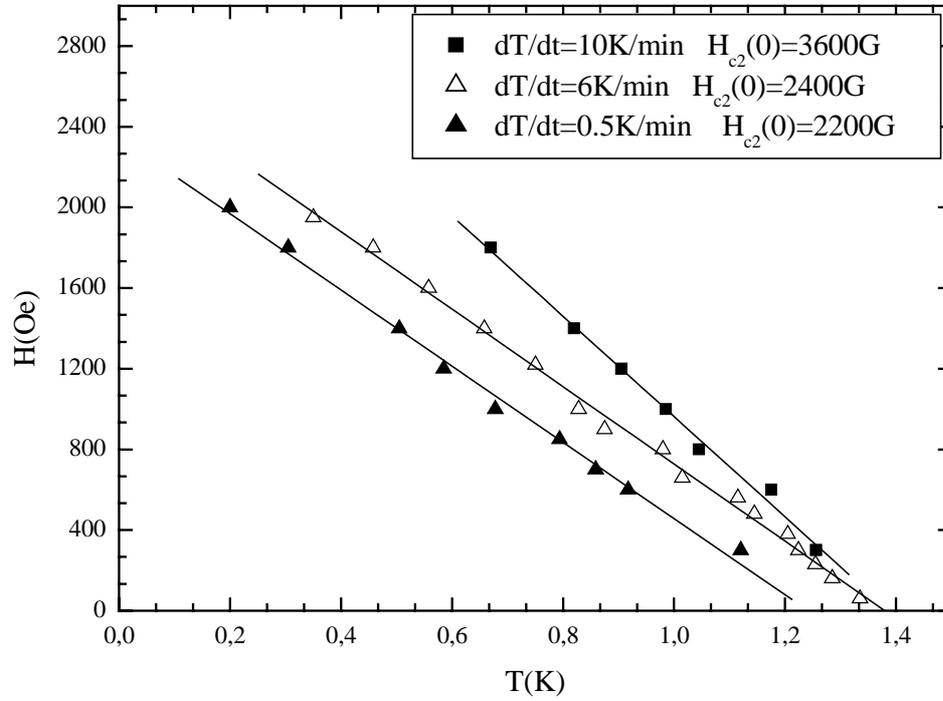
La longueur de cohérence est reliée au libre parcours moyen  $l_m$  des porteurs par la relation,

$$\xi^{-1} = \xi_0^{-1} + l_m^{-1}, \quad (V.2)$$

et  $l_m = v_F \tau$ , le libre parcours moyen.



**Figure V.6.** Résistivité en fonction de la température pour différents champs magnétiques, et deux vitesses de refroidissement pour l'échantillon #5.



**Figure V.7 :** La variation de  $H_{c2}(T)$  en fonction de la température pour les trois valeurs de la vitesse de refroidissement

En supposant que la conductivité est donnée par la formule de Drude,  $\sigma = ne^2\tau/m^*$ ,

où  $n$  est la densité électronique et  $\tau$  est le temps moyen de diffusion.

La résistivité de l'état normal est alors inversement proportionnelle au libre parcours moyen, et on peut écrire une relation entre  $H_{c2}$  avec  $\rho_n$  :

$$H_{c2}^{1/2} = a + b\rho_n \quad (V.3)$$

$$\text{avec, } a = \left(\frac{\phi_0}{2\pi\xi_0^2}\right)^{1/2}, \text{ et } b = \left(\frac{\phi_0}{2\pi}\right)^{1/2} \frac{ne^2}{m^*v_F}$$

Sur la **figure V.8**, nous avons tracé  $\sqrt{H_{c2}(T=0)}$  en fonction de  $R_n$ . La variation est bien linéaire comme prévu.

Nous pouvons alors en déduire la valeur du champ critique pour  $(TMTSF)_2ClO_4$  infiniment propre ( sans aucun désordre,  $R_n \rightarrow 0$ ):  $H_{c2}(T=0)=1600G$ , ainsi que la valeur de  $\xi_0$ ,  $\xi_0=800\text{\AA}$ . cette valeur est comparable à celle trouvée par Murata [Murata87], à partir de l'anisotropie des champs critiques pour un échantillon relaxé.

Nous pouvons également déterminer la longueur de cohérence en fonction de la résistivité résiduelle ( **figure V.9**), ainsi que le libre parcours moyen  $l_m$  par différence en utilisant la relation V.2. Nous pouvons remarquer qu'on est toujours supérieur à  $\xi_0$ , ce qui indique qu'avec notre plus grande vitesse de refroidissement on est toujours dans la limite propre pour un supraconducteur.

Les résultats obtenus sont représentés sur la **figure V.8** et **V.9**.

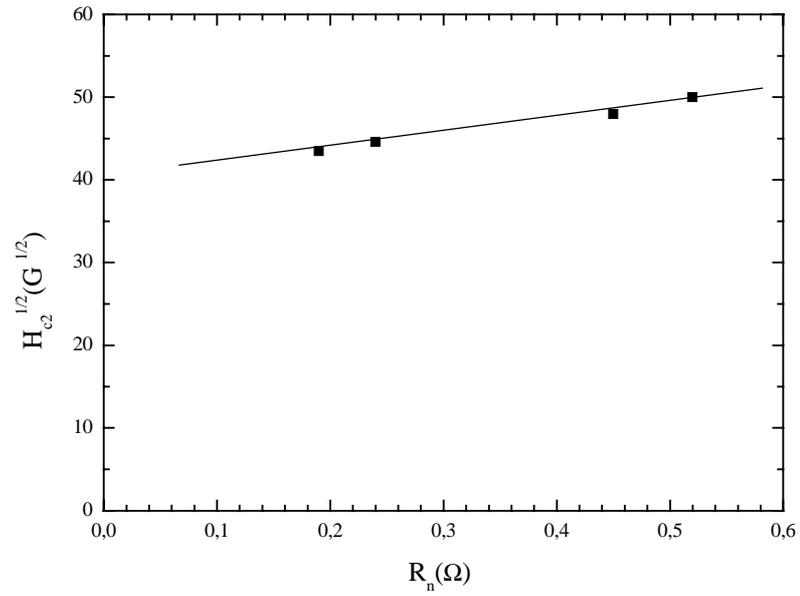


Figure V.8. Variation de  $H_{c2}^{1/2} (T)$  en fonction de  $R_n$  suit un comportement linéaire.

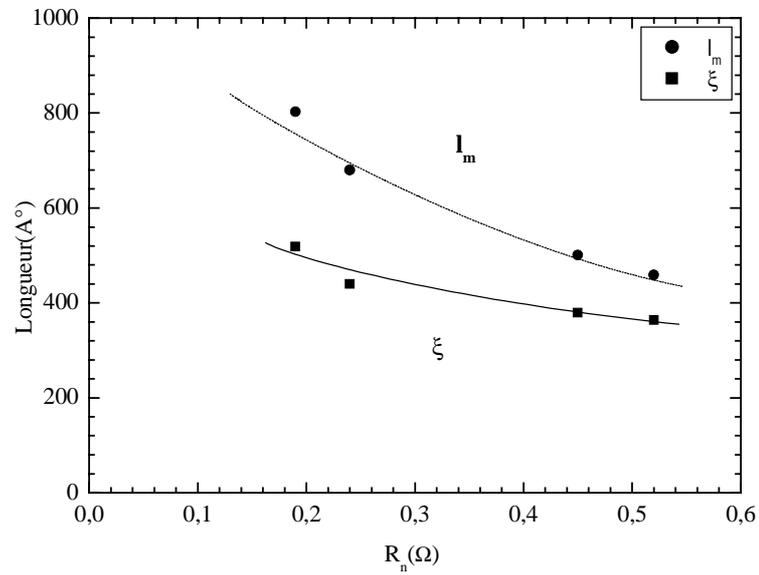


Figure V.9 . Evolution de  $\xi$  et  $l_m$  en fonction de la résistivité résiduelle.

## Discussion

Avec la quantité de désordre d'anions introduite, une grande sensibilité des propriétés électroniques au désordre pour le composé  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  a été obtenue.

D'après Suzumura et Schulz [Suzumura89] l'effet des impuretés non magnétiques sur les conducteurs organiques Q1D résulterait de l'anisotropie du gap ayant des nœuds (lignes des zéro) dans la surface de Fermi, selon les mécanismes d'échange interchaîne ou d'emboîtement antiferromagnétiques développés par Bourbonnais et Caron[Bourbonnais86]. La décroissance de la température de transition est typiquement proportionnelle à la concentration des impuretés.

D'autre part, Abrikosov [Abrikosov83] a trouvé que les impuretés magnétiques n'ont aucun effet sur les conducteurs organiques quasi 1D, ayant une supraconductivité de type singulet (SS), mais affecte plutôt les supraconducteurs triplets (ST). Par ailleurs l'effet de ces impuretés dépendrait directement du signe des interactions entre les électrons, faisant intervenir le terme de diffusion vers l'arrière  $g_1$  dans le modèle de g-ologie. La brisure (depairing) se produit selon que  $g_1$  est positif (SS) ou négatif (ST). Par conséquent, l'effet des impuretés non magnétiques dans le conducteur organique  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ , suit le comportement universel qui caractérise l'effet d'impuretés magnétiques sur les supraconducteurs conventionnels.

### *b- réseau de vortex*

Le réseau de vortex qui est a priori stable, se trouve perturbé sous l'effet soit d'un désordre thermique (augmentation de la température) qui produit la transition vers un état liquide de vortex avec des fluctuations locales, soit par un désordre introduit à volonté (irradiation, alliage, ou vitesse de refroidissement) sous l'effet de piégeage, qui favorise par contre une phase solide de vortex avec de fortes fluctuations spatiales statiques dans la position des vortex. Ce comportement peut être continûment contrôlé par une introduction de densité de défauts spécifiques de piégeage et par un ajustement expérimental, par exemple le champ magnétique pour contrôler la densité de vortex et la température pour les fluctuations thermiques.

Cette partie concerne une discussion de l'évolution de la ligne de fusion dans  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  en fonction du désordre introduit.

Nous avons déterminé la ligne de fusion à partir des courbes de la résistivité de la **figure V.6**, comme nous l'avons indiqué dans le chapitre IV, c'est à dire, quand la résistance tombe dans le bruit de fond.

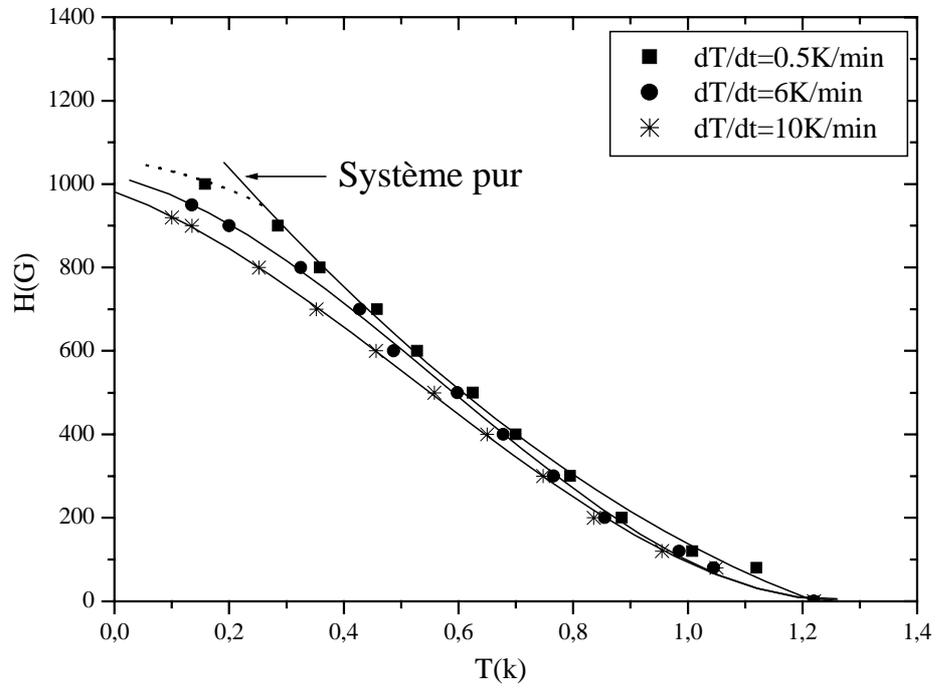
Sur la **figure V.10** nous représentons l'évolution de cette ligne de fusion  $H_{\text{fusion}}(T)$  pour un seul échantillon, pour différentes vitesses de refroidissement.

D'après ces courbes, on constate que le désordre a une influence non négligeable sur le réseau de vortex, la ligne de fusion change relativement peu comparée avec la ligne de  $H_{c2}$ , car au fur et à mesure que le désordre augmente, la ligne de fusion est systématiquement translatée vers les basses températures. Ce comportement est différent de celui observé sur le composé  $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$  [Pham-Phu98], où leur ligne de fusion était insensible à l'effet de désordre ajouté. Ceci indique que l'état de piégeage des vortex n'est pas profondément modifié par le désordre dans le système et que la taille de défauts introduit est faible comparée à la longueur de cohérence.

A bas champ magnétique et à très basse température, l'ajout du désordre peut entraîner un déplacement de la ligne de fusion. Dans l'image du critère de Lindemann, il faut déterminer les fluctuations de position des vortex :  $\langle u^2 \rangle$ . Ces fluctuations sont soit thermiques  $\langle u^2 \rangle_{\text{th}}$  soit liées au mauvais ajustement du réseau de vortex sur les défauts ce qui entraîne des fluctuations de positions :  $\langle u^2 \rangle_{\text{dés}}$ . En première approximation ces deux phénomènes sont indépendants et on a

$$\langle u^2 \rangle = \langle u^2 \rangle_{\text{th}} + \langle u^2 \rangle_{\text{dés}}.$$

A haute température le terme  $\langle u^2 \rangle_{\text{th}}$  domine et les fluctuations du déplacement sont faibles, la ligne de fusion doit être quasiment indépendante du désordre. A basse température, ce sera au contraire une dominance de l'effet du désordre,  $\langle u^2 \rangle_{\text{dés}}$ . Ainsi, la fusion du réseau de vortex apparaît pour  $\sqrt{\langle u^2 \rangle} = c_L a_H$ , où  $c_L$  est la constante de Lindemann : en augmentant le désordre ( donc  $\langle u^2 \rangle_{\text{dés}}$  ), la ligne de fusion doit se déplacer vers les plus bas champs magnétiques (  $c_L$  n'a pas de raison de changer), c'est exactement ce phénomène qu'on observe sur la **figure V.10**.



**Figure V.10.** Evolution de la ligne de fusion en fonction de la température pour trois vitesses de refroidissement. Quand le désordre augmente la ligne de fusion s'écarte de la ligne de fusion pour un système pur.

Pour finir notre analyse de l'effet du désordre sur les vortex, nous abordons la variation de l'énergie d'activation dans la phase liquide avec le désordre introduit. Cette quantité physique, subit elle aussi une grande modification en fonction du désordre, comme illustré sur la *figure V. 11*. On observe, surtout à bas champ magnétique, une forte augmentation de l'énergie de piégeage des vortex. Par contre aux plus forts champs, l'effet est très faible.

On observe également que l'énergie d'activation  $U(H)$  varie toujours comme  $H^{-1}$  à bas champ. Ceci indique que le mécanisme de piégeage, même si la pente a tendance à augmenter au fur et à mesure que le désordre augmente, n'est pas fortement affecté par le désordre. La forte augmentation de  $U(H)$  ( un facteur 4 à  $H=100G$  entre 0.5K/min et 10K/min) traduit simplement celle du nombre de centres de piégeage.

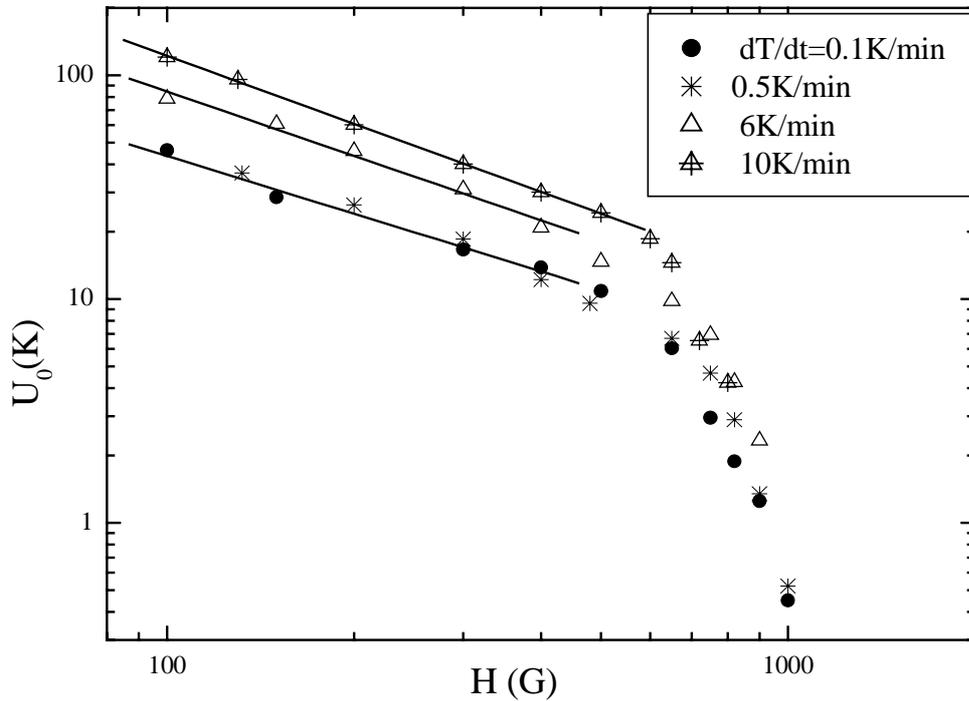
En prenant la formule établie dans le chapitre III, (partie III) donnant,

$$U(H) = \frac{\phi_0^3}{\gamma 8\pi^2 \lambda_{ab}^2(0)l} (1 - T/T_c) H^{-1},$$

une augmentation du désordre implique une augmentation de la longueur de pénétration, l'augmentation de  $U(H)$  peut alors être considérée comme une diminution de l'anisotropie  $\gamma$  du matériau. Néanmoins, si l'anisotropie diminuait, le champ de crossover devait se déplacer vers les plus forts champs magnétiques ce qui n'est pas le cas comme, le montre la *figure V.11*, et les fluctuations devraient être plus faibles entraînant un déplacement de la ligne de fusion vers les forts champs magnétiques (ou hautes températures ) ce qui est l'opposé de nos observations. La dernière possibilité est donc une évolution de la longueur de corrélation des vortex dans la direction  $c$  traduite par la quantité  $l$ . Une augmentation de  $U$  traduit automatiquement une diminution de  $l$ , puisque quand le désordre augmente la distance entre les impuretés diminue, ce qui est logique. Même si on s'écarte de la loi en  $H^{-1}$  ( les fits des courbes de l'énergie d'activation) en augmentant le désordre, on remarque par exemple que  $l$  passe de 100nm à faible vitesse de refroidissement à 30nm pour 10K/min à bas champ. Le phénomène est d'autant plus notable que la densité de vortex est faible, on peut comprendre que l'augmentation de l'énergie d'activation  $U(H)$  traduit simplement un meilleur piégeage des vortex sur les défauts et que les vortex sont beaucoup mieux piégés sur les défauts à bas champ magnétique.

On peut donc dire que l'augmentation du désordre entraîne une augmentation logique de  $H_{c2}$  par diminution de la longueur de cohérence supraconductrice, un faible effet sur la

ligne de fusion ( qui ne dépend que des constantes élastiques du réseau de vortex, peu modifiées à faible désordre) et un piégeage résiduel accru dans la phase liquide de vortex démontrant par la même occasion qu'un tel piégeage résiduel peut exister dans la phase liquide de vortex où certains auteurs affirment que cette phase correspond à une absence totale de viscosité du réseau de vortex.



**Figure V.11.** Evolution de l'énergie d'activation en fonction du champ pour différentes vitesses de refroidissement.

Nous allons maintenant étudier les conséquences de l'ajout de désordre sur les caractéristiques courant – tension.

**1.1.2. Transport non linéaire : Caractéristique V-I à champ nul**

Nous avons complété la description de l'influence du désordre sur la phase supraconductrice à partir des caractéristiques V-I.

Nous avons mesuré la caractéristique V-I en courant continu et en pulsé, pour deux échantillons pour différentes vitesses de refroidissement. Les informations obtenues sont importantes car celle-ci est reliée à des propriétés microscopiques de la supraconductivité.

Sur la **figure V.12**, nous représentons les courbes V-I en fonction de la température à champ nul, pour trois vitesses de refroidissement, 0.5K/min, 6K/min et 10K/min, les courbes à 0.1K/min ayant déjà été montré au chapitre III.

Cette figure montre l'effet progressif du désordre sur le comportement des V-I. Ceci se traduit par une diminution du courant critique à température donnée. La variation de  $I_c$  en fonction de la température est représentée sur la **figure V.13a**.

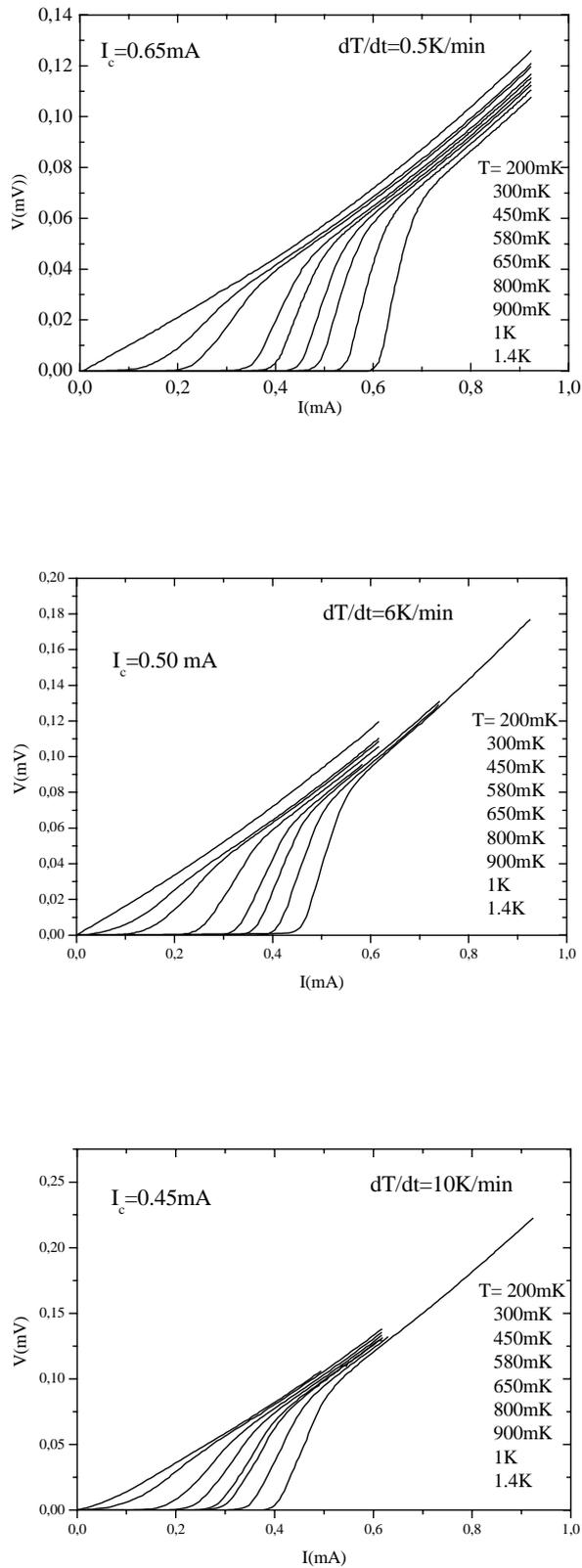
La première chose que nous remarquons est que la température critique n'a pas changé (valeur de la température où  $I_c=0$ ). La deuxième chose est que si nous traçons la variation de  $I_c(T)/I_c(0)$  en fonction de la température réduite  $T/T_c$ , **figure V.13b**. Pour les différentes vitesses de refroidissement on conserve une même allure pour la courbe  $I_c(T)/I_c(0)$  mais que le facteur  $2\Delta(0)/k_B T_c$  d'ajustement diminue légèrement au fur et à mesure que le désordre augmente.

Il suffit donc, maintenant d'expliquer la diminution de  $I_c(T_{\min}=200\text{mK})$ .

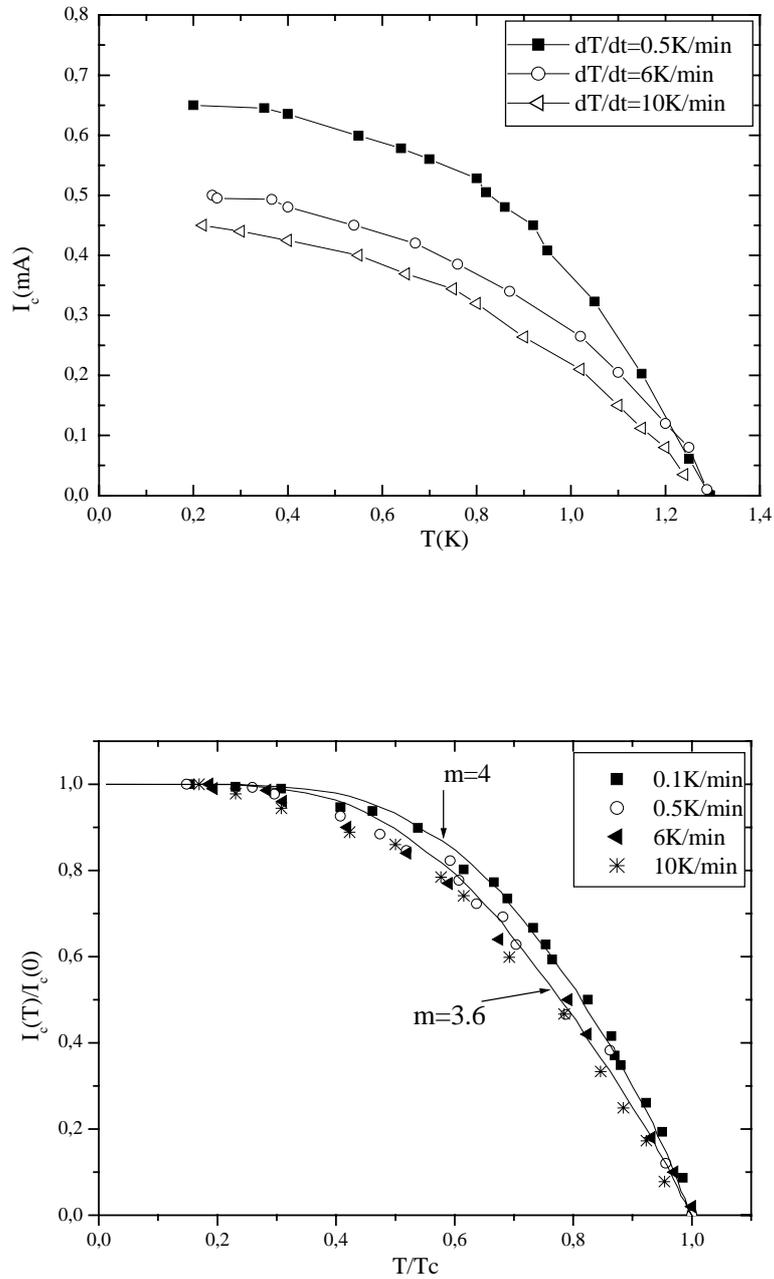
Sachant que,  $R_n=0.15\Omega$ ,  $0.16\Omega$ ,  $0.2\Omega$  pour les trois vitesses de refroidissement respectives : 0.5K/min, 6K/min et 10K/min, nous obtenons successivement pour ces trois vitesses le produit  $I_c R_n=0.098\text{mV}$ ,  $0.075\text{mV}$  et  $0.1\text{mV}$ , ce qui donne une valeur moyenne de  $100\mu\text{V}$  ( le critère de détermination de  $I_c$  est peu précis ). La diminution de  $I_c$  est donc directement reliée à l'augmentation de la résistance selon l'axe c.

Pour conclure, nous pouvons dire qu'à champ magnétique nul, le courant critique suit une loi BCS et sa diminution est directement reliée à l'augmentation de la résistance résiduelle, mais sans qu'on puisse parler d'éventuelle modification notable du gap supraconducteur  $\Delta(0)$ , même si on observe que nos points expérimentaux peuvent être ajustés

par deux paramètres de fit  $m=4$  (dans l'état relaxé) et  $m=3.6$  (quand le désordre augmente) (figure 13b). Ceci traduit la diversité des valeurs de  $m$  trouvées dans la littérature ou peut être même la barre erreur dans la détermination du courant critique.



**Figure V.12.** Caractéristiques V-I pour différentes températures et à différentes vitesses de refroidissement.



**Figure V.13.** a) Variation de  $I_c$  en fonction de la température pour trois vitesses.  $I_c$  diminue quand la vitesse augmente. b) Fit avec le modèle Ambegaokar -Baratoff avec un gap BCS. Nos points peuvent être ajustés pour deux paramètres de fits,  $m=4$  et  $3.6$ .

## CHAPITRE VI. DIAGRAMME DE PHASE H-T DE (TMTSF)<sub>2</sub>CLO<sub>4</sub> POUR H//B

<b>Introduction</b> .....	138
<b>1- Mesures de transport linéaire sous champ magnétique parallèle à l'axe b</b> .....	139
1.1 : L'état «normal » haute température.....	142
1.2 : Le problème du champ critique supérieur pour H//b.....	145
1.3 : Structure du réseau de vortex dans l'état supraconducteur.....	146
1.4 : Phase liquide de vortex .....	149
<b>2- Mesures de transport non linéaire</b> .....	150
<b>Résumé</b> .....	153

## **Introduction**

Il existe deux mécanismes qui conduisent à la suppression de la supraconductivité au delà d'un champ critique. Le premier est relié au mouvement orbital des électrons. Le champ se couple aux électrons via l'Hamiltonien  $(p_A + A_p)/2m$ . Cette perturbation, qui brise la symétrie par renversement du temps, agit avec un signe opposé sur les états  $p$  et  $-p$  et tend à briser les paires de Cooper. Celles-ci acquièrent une impulsion totale non nulle le long du potentiel vecteur, ce qui augmente l'énergie libre de la phase supraconductrice et favorise l'état normal. Le second mécanisme, résulte du couplage Zeeman. Le champ se couple aux spins des électrons, brise aussi la symétrie et détruit la supraconductivité pour des champs supérieurs au champ de Pauli (ou critère de Clogston-Chandrasekhar) donné par  $H_p = 1.84k_B T_c / \mu_B$ , pour un supraconducteur de spin singulet.

Ce principe a été contredit récemment par des travaux théoriques [Lebed86] [Burlachkov87][Hasegawa96][Miyazaki96] et expérimentaux [Lee94][Naughton96] [Lee97][Lee2000], en particulier dans les conducteurs organiques Q1D. Expérimentalement cela se traduit par des anomalies dans la résistivité en champ magnétique parallèle à la direction  $b, (H//b)$ . Dans ces composés, le champ critique supérieur  $H_{c2}$  est beaucoup plus grand que celui perpendiculaire aux plans  $H_{c2}^\perp$ , et excède largement la limite de Pauli  $H_p$  par un facteur 2 ou 3.

La stabilité d'un état supraconducteur à fort champ magnétique et à basse température a été expliquée qualitativement de manière semiclassique par une réduction de la longueur de cohérence  $\xi$  perpendiculaire aux plans, due à la bidimensionalisation du système induite par le champ magnétique [Lebed86]. Dans la limite des très forts champs magnétiques ( $\omega_c \gg t_z$ ), l'amplitude de la taille de l'orbite de l'électron  $l_\perp(H)$ , devient inférieure à la distance entre les chaînes. Dans ce cas, le mouvement des électrons devient localisé dans les plans  $(a, b)$ , ce qui entraîne l'absence de frustration orbitale du paramètre d'ordre [Tesanovic92]. Dans les sels de Bechgaard, la faible valeur de  $t_z = 5K-10K$ , permet d'atteindre la limite quantique extrême ( $\omega_c \gg t_z$ ) pour des champs magnétiques de 5T. D'autre part, l'effet Zeeman peut être compensé en partie par une impulsion finie des paires de Cooper, en introduisant un état supraconducteur non uniforme dans la direction du champ magnétique proposé pour la première fois par Larkin- Ovchinnikov- Fulde – Ferrell (LOFF) [Fulde64][Larkin65]. Dans

cette état, les paires de Cooper sont formées par les électrons  $(k, \uparrow)$  et  $(-k+q, \downarrow)$ . La transition d'un état de supraconductivité homogène vers un état LOFF aurait été observée aussi récemment dans le supraconducteur quasi-bidimensionnel  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu(NCS)<sub>2</sub> [Lebed97][Singleton2001].

Dans ce chapitre, nous présentons le diagramme de phase H-T du composé (TMTSF)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub> déterminé à partir des mesures de transport électrique perpendiculaire aux plans supraconducteurs et sous champ magnétique aligné presque parallèlement à l'axe b. En absence d'un montage tournant dans la dilution, notre alignement n'est pas parfait mais on peut considérer que nous sommes à un angle proche de 2 degré maximum de l'alignement parfait. Dans la suite, par simplicité, nous omettrons le «presque».

Nos mesures mettent clairement en évidence deux régimes en champ magnétique : à faible champ magnétique ( $H < 1$  Tesla), l'état normal est métallique et dans la phase supraconductrice, on retrouve des propriétés similaires à celles observées en champ magnétique perpendiculaire aux plans. A fort champ magnétique ( $H > 1$  Tesla), l'état «normal» est plutôt semiconducteur, la résistance ne tombe plus jamais à zéro et le champ critique à tendance à diverger. Nous proposons que ce champ corresponde à un crossover dimensionnel 3D- 2D marqué et non à une alternance de régions SDW et supraconductrices comme suggérées récemment dans (TMTSF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> par Lee et al [Lee02][I.J.Lee2002]. Nos mesures de résistivité sont accompagnées de mesures de transport non linéaire inexistantes dans la littérature du domaine.

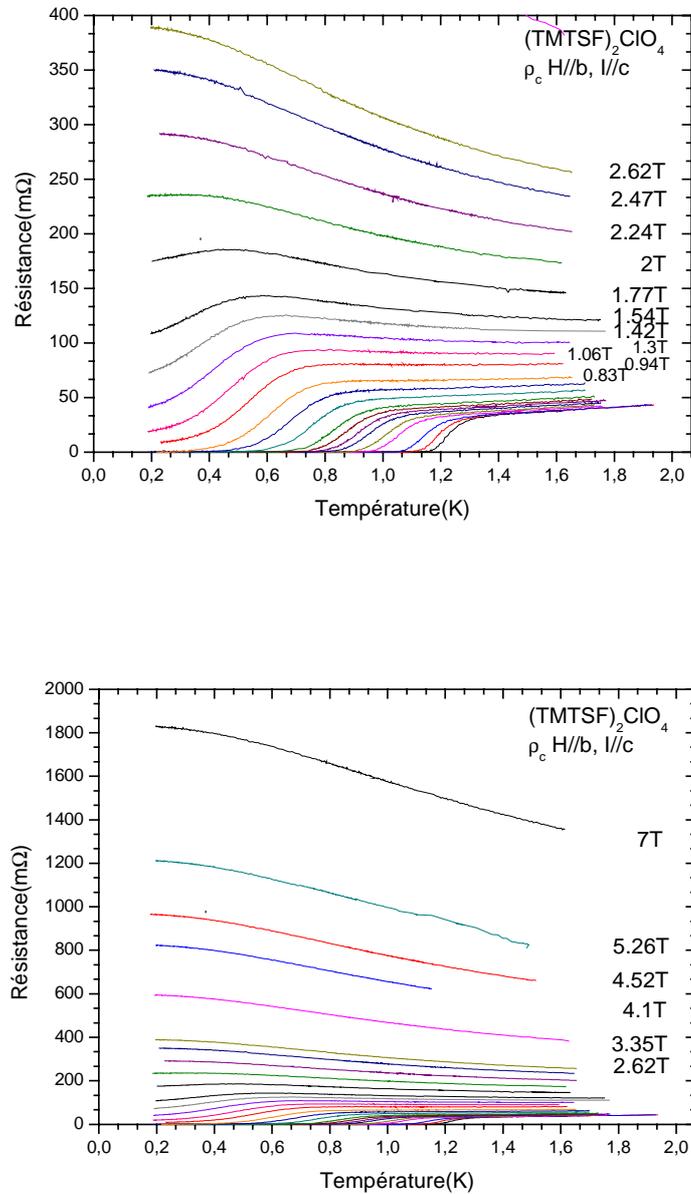
### **1- Mesures de transport linéaire sous champ magnétique parallèle à l'axe b**

Nous présentons ici les mesures de résistivité interplans du composé (TMTSF)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub> en fonction de la température pour différents champs magnétiques appliqués parallèlement à la direction de moindre conduction b. Les domaines de température et de champ magnétique explorés sont  $0.2\text{K} < T < 1.8\text{K}$  et  $0 < H < 8\text{T}$  respectivement.

La variation de la résistivité  $R_{zz}$  en fonction de la température pour différents champs magnétiques est représentée sur la *figure VI.1*.

On remarque, comme en champ parallèle à l'axe c, que l'introduction d'un champ magnétique élargit la transition à cause des fluctuations supraconductrices. Le comportement

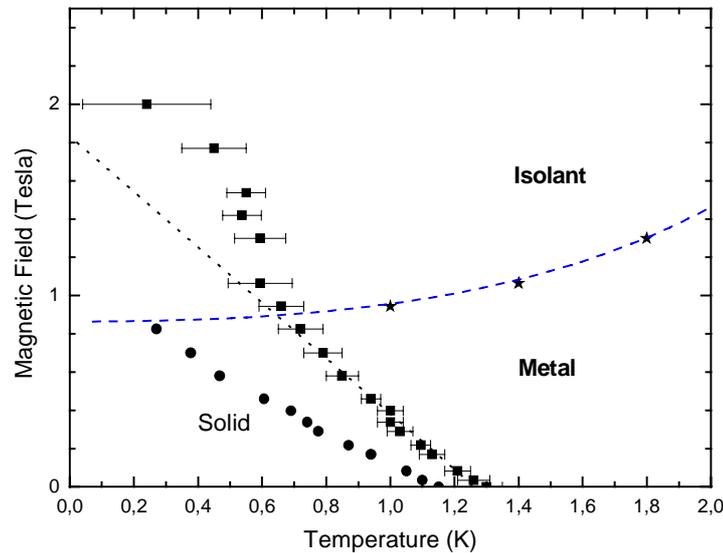
de l'état normal est métallique à champ nul et jusqu'à un certain champ  $H=1T$ , mais change rapidement au delà de ce champ vers un comportement isolant. Quand le champ magnétique augmente, dû à cette dépendance négative dans l'état normal, les courbes montrent un pic suivi d'une transition supraconductrice. La position du pic est bien définie à des champs intermédiaires ( $\sim 1T$ ) et se décale vers les basses températures en augmentant le champ en devenant de plus en plus floue. Un tel comportement a été observé dans notre composé dans la littérature comme précisé au début du chapitre et ressemble aussi à celui observé dans l'état supraconducteur des composés organiques 2D tels que  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu(CNS)<sub>2</sub> [Friemel97] mais en champ perpendiculaire aux plans supraconducteurs et a été expliqué par une transition de découplage des plans conducteurs. Néanmoins, l'origine du phénomène est différente de celle des organiques 2D.



**Figure VI.1.** Résistance en fonction de la température pour différents champs magnétiques. En haut, les courbes jusqu'à 2.6T. Les courbes où le champ magnétique n'est pas indiqué correspondent respectivement aux champs: 0T; 0.035T; 0.082T; 0.17T; 0.22T; 0.29T; 0.34T; 0.4T; 0.46T; 0.58T; 0.7T de bas en haut. En bas, les forts champs magnétiques >2.6T.

## 1.1 : L'état « normal » haute température

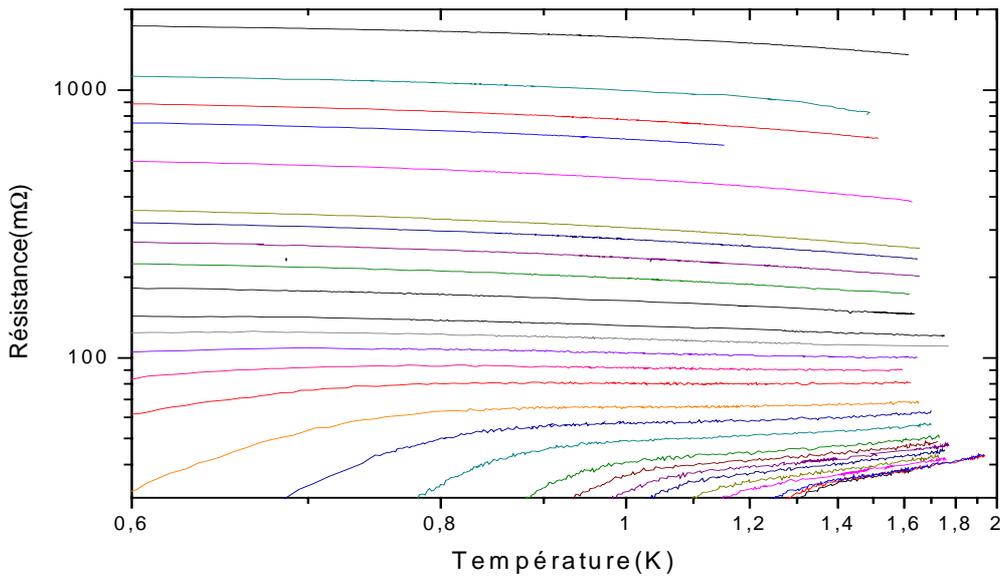
Tout d'abord, nous remarquons sur la figure 1 que pour des champs supérieurs à 1 Tesla, la résistivité de l'état 'normal' présente un comportement semiconducteur. Sur la **figure VI.2**, nous avons indiqué par des étoiles, les valeurs de  $T_p$  qui représentent la position du minimum de résistivité et qui sépare un comportement métallique à haute température d'un comportement semiconducteur à basse température (éventuellement supraconducteur ensuite). Nous voyons ainsi apparaître une première ligne dans le diagramme de phase indiquant un champ seuil pour une transition «métal-isolant» à 0.9 Tesla à  $T=0$ . Ceci nécessite donc de s'interroger sur la nature de l'état normal au dessus de la température critique.



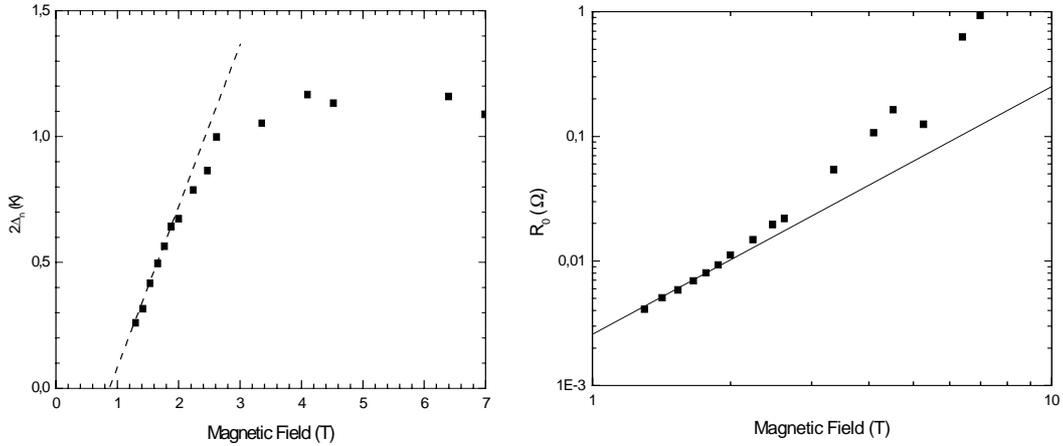
**Figure VI.2.** Diagramme de phase  $H$ - $T$  pour  $H//b$  et  $H < 2T$ : Les carrés pleins correspondent au champ critique supérieur, les points à la ligne de fusion, les étoiles à la transition «métal –isolant » dans l'état normal. Les lignes pointillées sont des aides visuelles.

Cet état semiconducteur est malheureusement fortement incompris aussi bien dans  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$  que  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ . Etant donné que nos mesures sont effectuées dans la direction de plus faible conductivité, un comportement semiconducteur traduit nécessairement une perte de cohérence du transport dans cette direction  $c$ . Pour essayer de déterminer un éventuel gap dans le transport dans la direction  $c$ , nous avons essayé d'ajuster les courbes de résistance dans l'état normal par une loi activée selon :  $R=R_0 \exp(\Delta_n/k_B T)$ . La **figure VI.3**

représente les courbes de résistance en fonction de  $1/T$  laissant présager un ajustement correct selon cette loi. Nous remarquons néanmoins qu'aux plus forts champs magnétiques, l'ajustement sera plus difficile car la pente semble diminuer au fur et à mesure que la température diminue. La **figure VI.4** représente l'évolution des paramètres  $R_0$  et  $2\Delta_n$  en fonction du champ magnétique  $H//b$ . Nous remarquons donc bien l'existence d'un «champ seuil» de 0.9 Tesla avec une variation linéaire en champ magnétique du paramètre  $2\Delta_n$  et une loi usuelle en  $H^2$  du préfacteur de la résistance. Au delà d'un champ d'environ 2.5 Tesla, nous remarquons un écart net à ces lois pour les deux paramètres de fit. Nous pensons que cet écart est au moins de nature artificielle car l'ajustement avec une loi d'Arrhénius s'effectue sur un intervalle de température de plus en plus réduit. Il faut donc considérer les points au delà de 2.5 Tesla comme faiblement pertinents. Une étude sur une gamme de température plus étendue est nécessaire mais est impossible en utilisant une dilution telle que la notre.



**Figure VI 3.** Courbes de résistivité en représentation d'Arrhénius pour  $H//b$  et  $I//c$ . Les champs magnétiques s'échelonnent de 0 à 7 Tesla et sont identiques à ceux de la figure 1.



**Figure VI.4.** Facteurs d'ajustements  $2\Delta_n$  (à gauche) et  $R_0$  (à droite) de l'ajustement des courbes de résistivité pour un champ supérieur à 1 Tesla. A gauche, la ligne pointillée est une aide visuelle. A droite, la ligne continue est un ajustement par une loi en  $H^2$ .

Nous remarquons que les valeurs de  $2\Delta_n$  sont très faibles et de l'ordre du Kelvin au moins en dessous de 2.5 Tesla. La variation linéaire avec  $H$  de  $2\Delta_n$  suggère une relation de proportionnalité  $\Delta_n \propto (\omega_c - \omega_{c0})$  qui reste à comprendre et avec  $\omega_{c0}$ , la fréquence cyclotron correspondant à 0.9 Tesla. Au delà de 2.5 Tesla, la **figure VI.3** indique qu'un ajustement avec deux canaux de conduction en parallèle : un canal semiconducteur (loi en  $R=R_0 \exp(\Delta_n/k_B T)$ ) et un canal métallique (comme cela a été fait dans la région de coexistence SDW/Supraconductivité de  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$  [Vuletic02]) ou supraconducteur (par analogie avec les travaux dans le supraconducteur quasi-bidimensionnel  $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu(NCS)}_2$  [Friemel97]) serait plus pertinent. Nos données restent néanmoins insuffisantes pour tenter un tel ajustement.

Par conséquent, nos résultats suggèrent l'existence d'un champ magnétique de cross-over de 0.9 Tesla entre un état métallique 3D à basse température et un état avec petit gap (selon c) à fort champ magnétique (plans découplés). Cette idée a déjà été évoquée dans la littérature mais reste discutée. En effet, en prenant  $v_F=210^5$  m/s,  $c=1.3\text{nm}$  et l'intégrale de transfert dans la direction c,  $t_c=5\text{K}-10\text{K}$ , le champ de découplage 3D-2D,  $H_{3\text{D}-2\text{D}}$  se produit entre 4T et 7T, soit pour un champ 4 ou 8 fois plus élevé que notre «champ seuil» 0.9T.

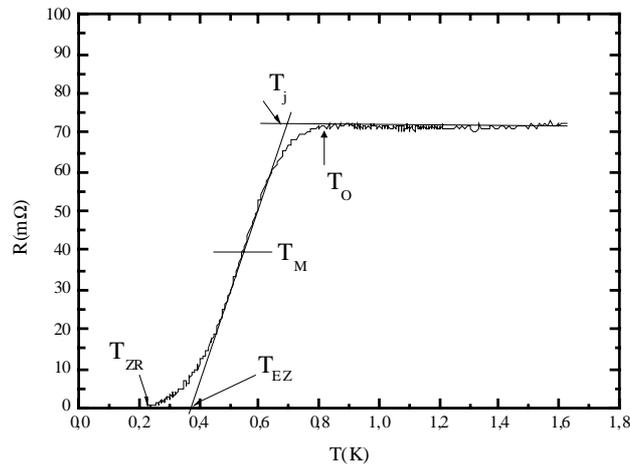
Néanmoins, ceci n'est pas à écarter complètement car on peut se demander si quand un électron ne voit plus que 5 chaînes dans la direction  $c$ , on peut encore parler de système tridimensionnel. Une autre idée vient de faire surface dans l'état supraconducteur de  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$  [Lee02] avec H//b : le composé pourrait être un empilement de régions supraconductrices d'épaisseur 0.1 à  $1\mu\text{m}$  et de régions isolantes (onde de densité de spin). En admettant une structure identique dans l'état normal, ce dernier modèle reste compatible avec le fait que la résistance est divergente dans une large gamme de température. Néanmoins, ce modèle est incompatible avec une saturation voire une diminution de la résistance aux plus basses températures (car les résistances sont en série dans un tel modèle). Un modèle avec des résistances en parallèle (métallique et SDW) n'améliore pas la situation sauf si on considère que les régions métalliques ne percolent pas d'un bord à l'autre de l'échantillon, ce qui n'est pas immédiat à démontrer.

### 1.2 : Le problème du champ critique supérieur pour H//b

En se basant sur la *figure VI.1*, nous avons construit notre diagramme de phase H-T avec H//b en s'inspirant du travail effectué pour H//c.

La première étape est donc la détermination de la température critique. Différents critères peuvent être utilisés. Par exemple, le groupe de P.M.Chaikin ([Lee94] [Naughton96] [Lee97] [Lee200] [Lee02]) définit cinq critères de choix pour cette température critique comme indiqué sur la *figure VI.5*,  $T_O$  représente le début du coude,  $T_j$ , la température de jonction prise entre les extrapolations linéaires,  $T_M$ , le milieu de la transition (50% de la résistance de l'état normal),  $T_{EZ}$ , l'extrapolation à résistance nulle et  $T_{ZR}$  quand la résistance devient nulle. Il est évident que nous ne prendrons pas  $T_{ZR}$  (ou éventuellement  $T_{EZ}$ ) qui représente la ligne de fusion du réseau de vortex. Notre critère pour la détermination de la température critique,  $T_c(H)$ , est de prendre le coude de la transition, critère  $T_j$ , celui qui se rapproche le plus d'une analyse de fluctuations en champ parallèle à  $c$ , comme nous l'avons montré dans un chapitre précédent. La *figure VI.2* montre le champ critique supérieur ainsi que la ligne de fusion obtenus pour H//b. Le champ critique n'est présenté que pour  $H < 2T$ . Au delà de  $2T$ , on peut remarquer, sur la figure 1, qu'il est difficile de définir une température critique même si la résistance présente à basse température une saturation et non une divergence en extrapolant la région haute température vers la température nulle. Nous aurions envie de définir une température critique constante de l'ordre de 200mK, quasi indépendante

du champ magnétique. Nos résultats sont donc différents de ceux du groupe de P.M.Chaikin qui observe une décroissance de la résistance à basse température, même si celle-ci ne tombe pas à zéro. Ceci est dû très vraisemblablement au mauvais alignement de l'axe  $b$  de notre échantillon et du champ magnétique.



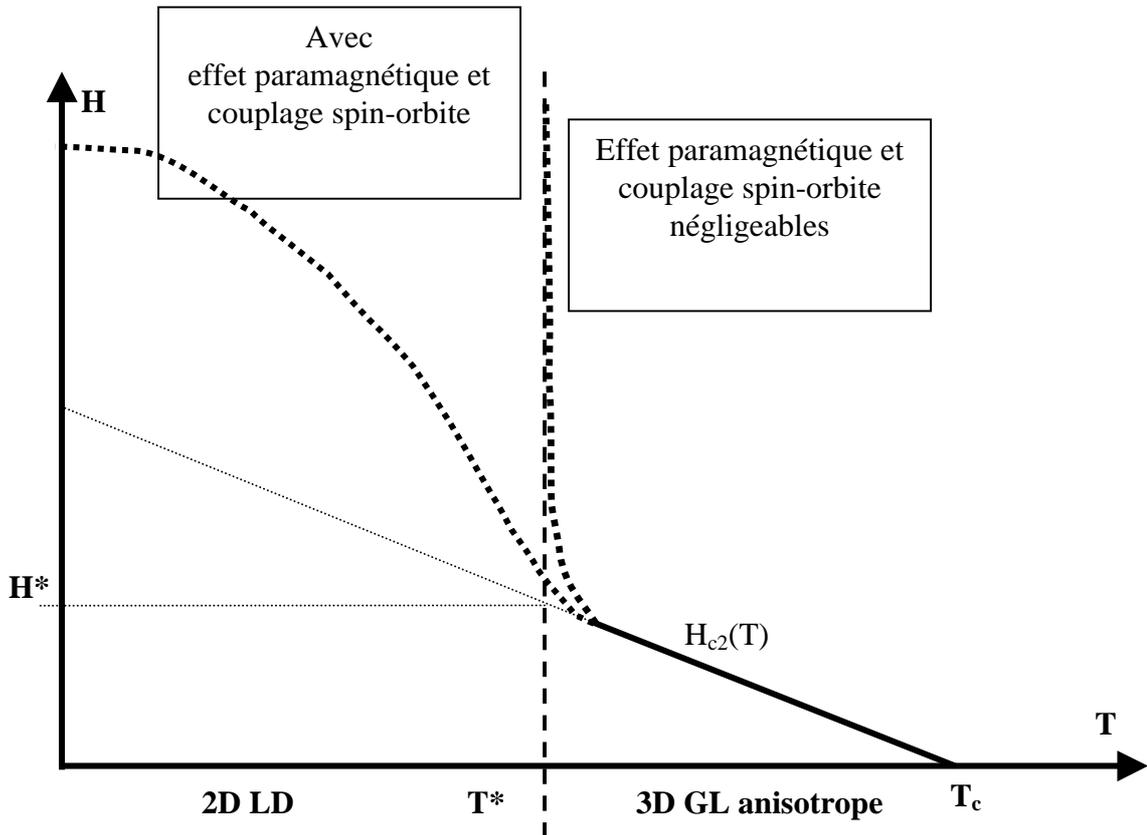
**Figure VI.5:** les différents critères pour déterminer la température critique,  $T_c(H)$

Néanmoins, nous pouvons clairement observer deux régimes pour la ligne du champ critique supérieur : en dessous de 1 Tesla, on observe une évolution linéaire de la température critique avec le champ magnétique avec une température critique à champ nul de 1.3 Kelvin et un champ critique extrapolé à température nulle d'environ  $H_{c2b} = 1.8-1.9$  Tesla qui correspond à un champ critique légèrement inférieur à la limite de Pauli (2.4 Tesla). Au delà de 1 Tesla, le champ critique semble amorcer une divergence et s'éloigne franchement de la ligne pointillée de la **figure VI.2**. Ce champ de transition correspond d'ailleurs exactement à celui du changement de l'état normal d'un état métallique vers un état isolant.

### 1.3 : Structure du réseau de vortex dans l'état supraconducteur

Une manière de répondre aux problèmes d'un éventuel découplage et de la divergence du champ critique est d'étudier les vortex. En effet, une telle divergence a été prédite (tout en restant dans la limite paramagnétique de Pauli) dans les systèmes lamellaires pour une température inférieure à une température  $T^*$  où la longueur de cohérence,  $\xi_c$ , devient inférieure à la distance,  $d$ , entre les plans [Klemm75][Deutscher78][pour une revue, voir Feinberg94]. En notant  $s$ , l'«épaisseur» du plan supraconducteur, Klemm et al prévoient une

divergence sans limite de  $H_{c2}$  si  $s$  est quasi nul sans effet de couplage spin-orbite et en négligeant les effets paramagnétiques également. La température seuil,  $T^*$ , où  $H_{c2}$  diverge correspond à  $\xi_c(T^*)=d/\sqrt{2}$ . Ces résultats initiaux ont ensuite été adaptés à des cas plus réalistes ( $s \neq 0$ ) [Deutscher78] et aux supraconducteurs à haute température critique [Feinberg94]. Ces modèles prévoient ainsi différents régimes pour la ligne  $H_{c2}(T)$  qui peuvent être schématisés sur la **figure VI.6**:



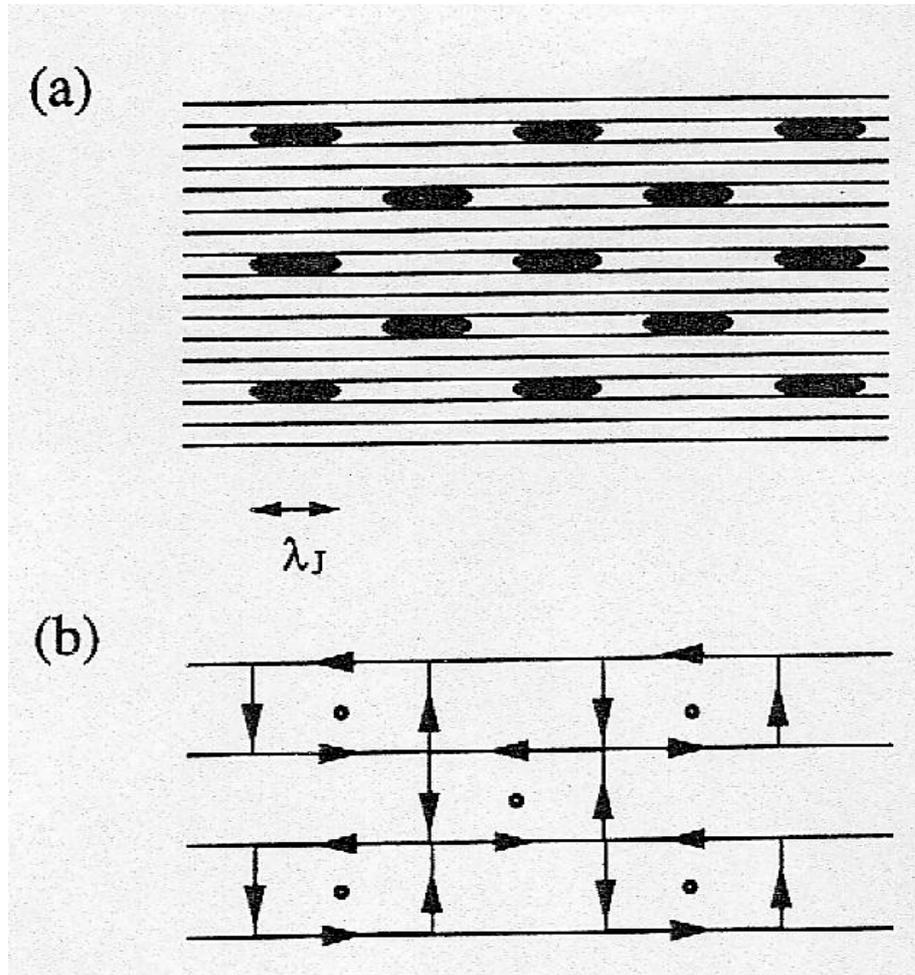
**Figure VI.6:** Diagramme de phase prévisible pour un supraconducteur anisotrope avec  $H$  strictement parallèle aux plans. Les deux cas d'évolution de la ligne de champ critique sont présentés. Le modèle bidimensionnel de Lawrence-Doniach (LD) s'applique pour  $T < T^*$ , le modèle tridimensionnel de Ginzburg-Landau (GL) s'applique pour  $T^* < T < T_c$ .

Nous pouvons remarquer que le comportement que nous observons expérimentalement (**figure VI.2**) ressemble qualitativement à celui de la **figure VI.6**. Il faut noter que comme nous ne sommes pas alignés strictement parallèlement à la direction  $b$ , notre diagramme de phase ne peut pas vraiment présenter une divergence de la ligne  $H_{c2}$  contrairement à ce que peut observer le groupe de Chaikin. Il est alors tentant d'identifier la température où se produit le changement de pente à  $T^*$ . De  $T_c=1.3K$ ,  $T^* \approx 0.65K$  qui correspond par hasard à  $T_c/2$ , et en

supposant que  $\xi_c$  varie en  $(1-T/T_c)^{1/2}$ , nous obtenons, la valeur  $\xi_c(T=0)=d/2=6.5\text{\AA}$ . Cette valeur est plus faible que celle de la littérature(=10\AA[Mansky95]) mais n'est pas aberrante.

En utilisant le modèle de Klemm et al[Klemm75], nous pouvons vérifier si un effet de couplage spin-orbite est pertinent. L'effet de la diffusion spin orbite dans notre système peut être estimé en utilisant la relation  $\tau_0 / \tau_{so} = (Ze^2 / \hbar c)^4$ , où  $\tau_0^{-1}$  est le temps de diffusion obtenu à partir de la résistivité de l'état normal, et Z le nombre atomique. Pour TMTSF, Z=34, et  $\tau_0^{-1} \sim 0.1K$  [Gor'Kov85] ce qui donne  $\tau_{so}^{-1} \sim 410^{-3} K$ . Cette valeur est très faible pour qu'un effet de diffusion spin-orbite puisse se produire dans le composé (TMTSF)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub>. Néanmoins Huang et Maki [Huang89] ont ajusté la ligne H<sub>c2</sub> pour H//b pour le composé (TMTSF)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub> en supposant un couplage spin-orbite dans les limites d'un système propre ou sale : ceci imposerait que  $1/\tau_{so} = 10K$ .

D'autre part, ce changement de dimensionalité s'accompagne d'un changement dans la structure du réseau de vortex pour le champ H\* correspondant. Pour H<H\*, le réseau de vortex a une structure de type Abrikosov avec des cœurs de vortex Josephson. Pour H>H\*, la distance entre vortex dans la direction c ne peut descendre en dessous de d, la distance latérale peut diminuer à volonté sans aucune limitation dans le cadre du modèle de Lawrence-Doniach, ce qui entraîne la divergence du champ critique [Bulaevskii93]. Cette évolution est présentée sur la **figure VI.7**. Le champ H\* est :  $H^* = \Phi_0 / (2\pi\gamma^2 d^2)$ . A partir de la **figure VI.2**, nous pouvons estimer H\*≈1Tesla. Nous obtenons alors une anisotropie modérée,  $\gamma \approx 14$ , ce qui est dans l'intervalle 10-30 de la littérature.



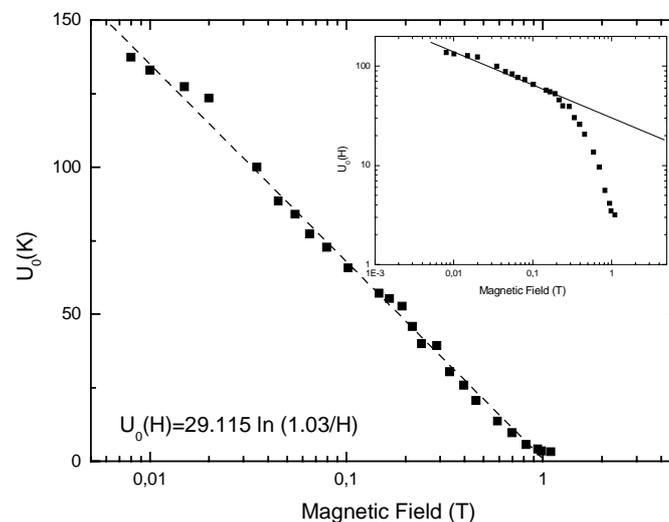
**Figure VI.7 :** Réseau de vortex Josephson en champ magnétique parallèle aux plans (a)  $H < H^*$ , les régions noires correspondent aux cœurs Josephson des vortex (b)  $H > H^*$ , les cœurs occupent tout l'espace, les courants circulants sont représentés par les flèches. D'après [Feinberg94]

Enfin, de l'extrapolation à champ nul de la courbe  $H_{c2}(T)$  à haute température et en l'identifiant, dans le cadre du modèle de Ginzburg-Landau anisotrope, à  $\Phi_0/(2\pi\xi_a\xi_c)$ , on peut obtenir une mesure plus précise de la longueur de cohérence  $\xi_a$  :  $\xi_a=2740\text{\AA}$ . Finalement, en utilisant, la valeur obtenue pour  $H_{c2}$  en champ parallèle à  $c$  :  $H_{c2,c}=\Phi_0/(2\pi\xi_a\xi_b)=0.2\text{Tesla}$ , on obtient  $\xi_b=60\text{\AA}$  qui traduit une anisotropie non négligeable dans les plans (ab).

#### 1.4 : Phase liquide de vortex

La **figure VI.8** représente l'énergie d'activation dans la phase liquide de vortex en échelle log-lin. Cette énergie d'activation évolue donc logarithmiquement avec le champ magnétique

selon la loi :  $U_0(H)=29.115K \ln(1.03/H[\text{Tesla}])$ . Contrairement à la situation  $H//c$ , il est très difficile de trouver un régime avec un comportement en loi de puissance qui serait plus caractéristique d'un système tridimensionnel de vortex. Ceci est possible éventuellement à très bas champ avec une loi en  $H^{-1/3}$  pour des champs inférieurs à 2000G, la puissance 1/3 est incompatible avec les modèles existants. Ici encore, le champ de 1 Tesla apparaît comme champ caractéristique où le piégeage des vortex devient inexistant et où la phase solide de vortex doit disparaître ce qui est compatible avec l'extrapolation de la ligne de fusion observée sur la *figure VI.2*. L'origine de la loi logarithmique reste incomprise.

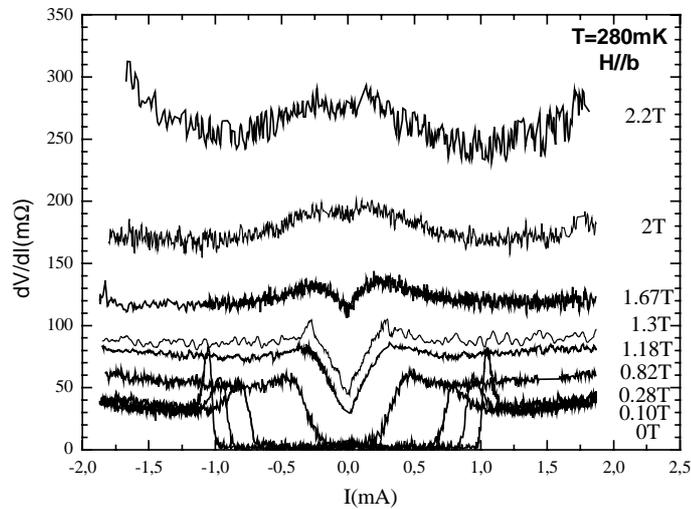


**Figure VI.8:** Energie de piégeage résiduelle dans la phase liquide de vortex pour  $H//b$ . En insert: échelle log-log, la ligne continue correspond à une loi de puissance d'exposant  $-1/3$ .

## 2- Mesures de transport non linéaire

Pour compléter notre image de l'état supraconducteur et de l'état normal, nous avons réalisé des mesures de transport non linéaire.

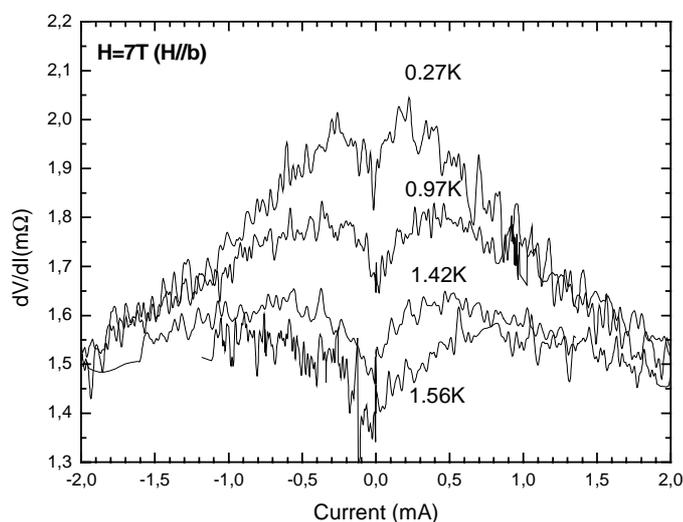
La *figure VI.9* représente nos mesures de résistance différentielle en fonction du courant appliqué pour différents champs magnétiques appliqués  $H//b$ .



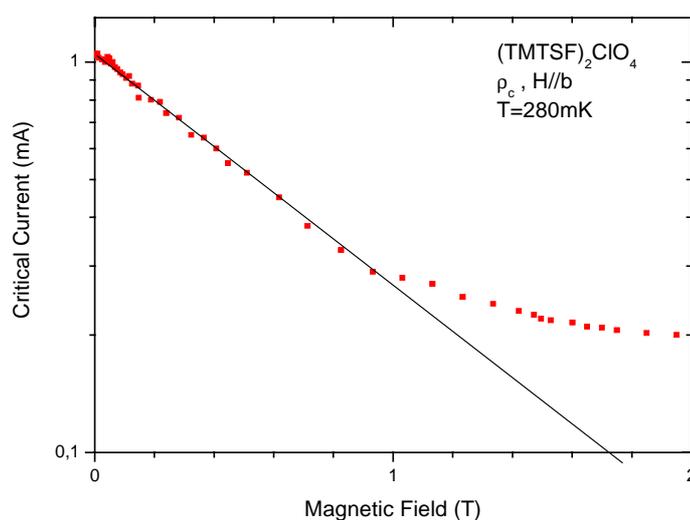
**Figure VI.9** : Résistance différentielle en fonction du courant pour  $H/b$  et à bas champ magnétique. La température est fixée à 280mK.

A bas champ magnétique, les courbes  $dV/dI(I)$  montrent bien un creux marqué dans la caractéristique à faible courant signature de la supraconductivité. Ce creux semble disparaître pour des champs magnétiques voisins de 2Tesla. Au delà de 2Tesla, au voisinage de la tension nulle, il reste un petit «trou» qui n'évolue guère avec le champ magnétique. L'origine de cette anomalie n'est pas comprise, car elle est quasi indépendante du champ et persiste même à plus haute température à 1.5K comme le montre la **figure VI.10** pour un champ magnétique de 7 Tesla. Ces caractéristiques montrent également clairement l'évolution de l'état normal d'un état métallique à bas champ (**figure VI.9**) (courbure vers le haut des caractéristiques à fort courant) vers un état isolant à fort champ magnétique (**figure VI.10**) (décroissance de  $dV/dI$  à fort courant, similaire à celle d'un état onde de densité de spin ou de charge). On peut remarquer la courbe à 2.2Tesla qui présente les deux évolutions semiconductrice puis métallique. Finalement, la **figure VI.11** représente l'évolution du courant critique supraconducteur en fonction du champ magnétique : au delà de 1 Tesla, celui-ci devient difficile à définir à cause du «trou» persistant à fort champ magnétique. Nous obtenons, une variation exponentielle de nouveau selon la loi :  $I_c(H)=1.06\text{mA} \exp(-H/0.7)$  avec  $H$  en Tesla, faisant apparaître un champ magnétique caractéristique de 0.7 Tesla. Nous remarquons que

l'extrapolation pour un courant critique nul correspond à un champ magnétique de l'ordre de 2 Tesla qui est une approximation de la valeur de  $H_{c2}(T=0)$  que nous avons suggéré sur la *figure VI.2*.



**Figure VI.10:** Résistance différentielle en fonction du courant appliqué pour  $H=7T$  ( $H/b$ ) et des températures variant entre 270mK et 1.56K.



**Figure VI.11:** Courant critique en fonction du champ magnétique  $H$  ( $H/b$ ) pour une température de 280mK.

## **Résumé**

Nos mesures de transport pour une direction du champ magnétique très proche de la direction  $b$  montrent un diagramme de phase original. Notre alignement imparfait nous permet tout de même d'entrevoir les caractéristiques physiques de la situation «lock-in» qui correspond à l'alignement parfait réalisé par le groupe Chaikin.

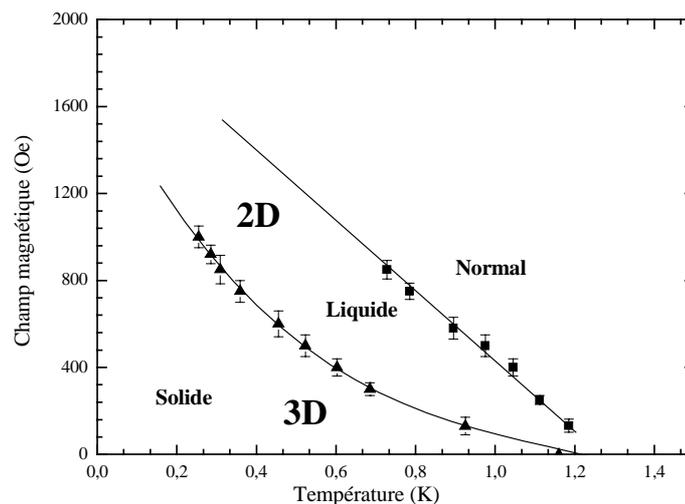
Notre champ critique supérieur amorce une divergence pour une température inférieure à 0.65K que nous attribuons à une température de découplage des plans lorsque la longueur de cohérence transverse devient inférieure à  $d/\sqrt{2}$ . A cette température est associée un champ  $H^*$  qui sépare également deux régimes pour les vortex Josephson. Les valeurs de ces températures et champs de transition sont en accord relativement bon avec ceux attendus en utilisant les valeurs de la littérature qui restent imprécises. Au contraire, nous avons pu obtenir de nouvelles valeurs des longueurs de cohérence dans chacune des trois directions cristallographiques ainsi qu'une valeur de l'anisotropie entre la direction  $c$  et les plans  $ab$  :  $\gamma \approx 15$ .

Certains de nos résultats restent à comprendre et en particulier si les transitions du réseau de vortex sont corrélées ou non à la transition métal-isolant observée à haute température. Des mesures avec un courant injecté selon la direction de plus haute conduction pourraient être utiles en complément sur ce sujet.

## Conclusion générale

Au cours du travail présenté dans cette thèse, nous nous sommes intéressés plus particulièrement, à l'étude de la phase mixte du supraconducteur organique  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ , qu'il soit dans son état relaxé ou dans son état faiblement trempé, par mesures de transport linéaire et non linéaire et sous champ magnétique appliqué parallèlement et perpendiculairement aux plans supraconducteurs.

Dans l'état relaxé, nous avons présenté une étude détaillée de la phase de vortex. Nos résultats de transport linéaire, peuvent être parfaitement représentés par le diagramme de phase H-T suivant.



*Diagramme de phase final représentant les domaines d'existence des différentes sous phases de vortex dans  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$*

A la recherche de la dimensionalité de  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ , l'analyse des fluctuations à champ nul à travers l'excès de conductivité, nous révèle un caractère 3D marqué. Sous champ magnétique, la transition supraconductrice se trouve élargie, et nous avons procédé à la détermination de la ligne de transition à l'aide de lois d'échelles.

Loin de  $H_{c2}(T)$ , à très basse température, les fluctuations thermiques (fluctuations de position) provoquent la fusion du réseau de vortex, suivant la ligne  $H_{\text{fusion}}(T)$ , qui sépare l'état

solide de vortex de la phase liquide de vortex. Cette ligne est décrite par un modèle de fusion de vortex tridimensionnel.

Nous avons fini l'étude de l'état liquide de vortex par une analyse de l'énergie d'activation. Nous avons trouvé une dépendance en  $1/H$  de l'énergie d'activation indiquant le rôle crucial joué par les cassures de l'échantillon lors du refroidissement et qui est en faveur d'une déformation plastique des vortex. Le comportement du système de vortex change pour un champ de l'ordre de 600Oe. A plus fort champ ( $H > 600\text{Oe}$ ), l'énergie d'activation varie plutôt logarithmiquement avec la température, ce que nous avons expliqué par la diminution de la longueur de corrélation des lignes de flux dans la direction  $c$  quand le champ augmente et non pas par un processus de création de dislocations dans un système de vortex 2D.

Les mesures de résistivité en champ magnétique appliqué le long de l'axe  $b$  de conduction modérée ( $H/b$ ), montrent une survie de la supraconductivité à très fort champ magnétique. Cette possible survie de la supraconductivité, aussi observée par Chaikin, peut être expliquée par le changement de la dimensionnalité effective du système 3D vers 2D, résultant de la réduction de la longueur de cohérence supraconductrice à très fort champ magnétique. Le changement de la dimensionnalité à partir d'un champ de découplage de 1T, s'accompagne d'une transition métal- isolant.

A la recherche de la structure électronique exacte (1D, 2D ou 3D) du composé  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  à basse température, nous avons réalisé des mesures de transport non linéaire. L'analyse des courants critiques à champ nul, montre que la supraconductivité est de nature 3D en volume malgré le faible couplage dans la direction  $c$  ( $t_a \gg t_b \gg t_c$ , où  $t_a$ ,  $t_b$  et  $t_c$  sont les intégrales de transfert électronique dans les directions  $a$ ,  $b$  et  $c$  respectivement) et que le transport est cohérent dans cette direction.

Les anions  $\text{ClO}_4^-$  non centrosymétriques donnent lieu à une transition de mise en ordre à  $T_{AO}=24\text{K}$ . Le désordre d'anions résiduel est très sensible à la vitesse de refroidissement, il est d'autant plus faible que la vitesse est suffisamment lente.

Nous avons suivi l'évolution des propriétés de transport dans la phase supraconductrice en fonction du désordre. La ligne de fusion se translate vers les basses températures quand le désordre augmente, ce qui implique que la fusion à basse température résulte de la dominance du terme de désordre dans l'image de la fusion de Lindeman puisque

les fluctuations sont négligeables.

Cette étude est quasiment la première dans le domaine des organiques 1D et pourrait être étendue à des états plus désordonnés dans  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  où une coexistence marquée SDW/SC va apparaître. Même sans désordre, le composé sœur  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$  supraconducteur sous pression serait à étudier dans le même cadre que ce qui a été fait ici.

Les organiques 1D ont le l'avantage d'avoir des champs critiques accessibles pour toutes les directions cristallographiques, ils serait intéressant également d'étendre cette étude surtout pour des direction H//a ou H//b à d'autres composés organiques.

## RESUME

L'étude de la phase supraconductrice du conducteur organique quasi 1D,  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ , à partir de mesures de transport électronique linéaire ( mesure de la résistivité le long de l'axe  $c$ ,  $\rho_c$  ) en champ magnétique appliqué perpendiculairement et parallèlement aux plans supraconducteurs, nous a permis de déterminer le diagramme de phase de vortex, en établissant toutes les lignes caractéristiques (ligne du champ critique supérieur, ligne de fusion).

L'analyse des courants critiques et des fluctuations supraconductrices montrent aussi que la structure est tridimensionnelle et que le transport dans la direction  $c$  est très cohérent, malgré le faible couplage dans cette direction.

Dans l'état liquide de vortex, l'énergie d'activation montre une dépendance en  $H^{-1}$  caractéristique de la déformation plastique des lignes de flux tridimensionnelles à cause vraisemblablement de joints de grains apparaissant lors du refroidissement.

L'augmentation du désordre introduit par la vitesse de refroidissement montre une augmentation du champ critique supérieur, une ligne de fusion qui se décale vers les plus basses températures et une diminution de la longueur de corrélation des lignes de flux selon la direction la plus faiblement conductrice.

**ABSTRACT**

The present thesis work, was focusing in particular, on the superconducting state of quasi one dimensional organic conductor  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ . We have determined a new vortex phase diagram of this compound, by interlayer transport measurement, performed under magnetic field applied perpendicular to the layers.

Starting from an analysis of the critical current and the superconducting fluctuations, we have demonstrated that the electronic structure of  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  is three dimensional in nature and the transport along the weakest conductivity axis ( c-axis) is very coherent although the coupling is weak in this direction.

In the mixed state, the pinning energy in the liquid phase shows a  $1/H$  dependence which corresponds to the plastic bending of the flux line lattice.

Finally, we have also studied the effect of the disorder introduced by different thermal cooling rates. Our results show strong modifications on the superconducting parameters.

## Références bibliographiques

### *Référence du chapitre I.*

- [Auban99] P.Auban-Senzier, C.Lenior, P.Batail, D.Jérome, S.Tomic, Eur.Phys.J.B 7,529 (1999)
- [Bechgaard80] K.Bechgaard, C.S.Jacobsen, K.Mortensen, H.J.Pedersen et J.Thorup, Solid State commun.33, 1119 (1980)
- [Dressel2000] M.Dressel, J.of Super.13, 823(2000)
- [Duprat2001] R.Duprat C.Bourbonnais, Eur.Phys.J.B, 219(2001)
- [Emery86] V. J. Emery, Synthetic Metals 13, 21(1986)
- [Garoche82] P.Garoche, R.Bruseti, K.Bechgaard, Phys.Rev.Lett.49, 1346(1982)
- [Greene84] R.L.Greene, P.M.Chaikin, Physica (Amsterdam) 126.B, 431(1984)
- [Guo2000] F.Guo et al, J.Phys.Soc.Jpn.69,2164(2000)
- [Hasegawa86] Y.Hasegawa, H.Fukuyama, J.Phys.Soc.Jpn.55, 3978(1986)
- [Huang92] X.Huang, and K.Maki, Phys.Rev.B.46,162(1992)
- [Ishiguro90] T.Ishiguro and K.Yaamjii, Organic Superconductors ( Springer- Verlog, Berlin, (1990)
- [Ito96] H.Ito et al, J.Phys.Soc.Jpn.65,2987(1996)
- [Jérome82] D.Jérome, H.J.Schulz, Adv.Phys.31,299 (1982)
- [Jéromr80] D.Jérome, A.Mazaud, Mirbault, J.Phys( Lett) 41, L-95 (1980)
- [Jérome82] D.Jérome, in organic conductors : Fundamentals and Applications, edités by J.-P.Forges ( Morcel Dekker, New York, 1994), P.405
- [Kang93] W.Kang, S.T.Hannahs, P.M.Chaikin, Phys.Rev.Lett.70, 3091(1993)
- [Laversanne84] R.Laversanne, et al, J.Phys.Lett.45, L393(1984)
- [Lefebvre2000] S. Lefebvre, P. Wzietek, S. Brown, C. Bourbonnais, D.Jérome, C. Méziere, M. Fourmigué, and P.Batail, Phys.Rev.Lett.85,5420(2000)
- [Machida81] K.Machida, T.Matsubara, J.phys.Soc.Jpn.50,3231(1981)
- [Miyazaki2000] M.Miyazaki et al, J.Phys.Soc.Jpn.69,997(2000)
- [Monceau2000] P.Monceau, cond-mat/00020638(2000)
- [Moret86] R.Moret, S.Ravy J.-P.Pouget, R.Comes, K.Bechgaard, Phys.Rev.Lett.57,1975(1986)
- [Murata85] K.Murata et al Mol.Cryst.Liq.Cryst.119,245(1985)

- [Orenstein2000] J.Orenstein and A.J.Millis, *Sciences*.288,468(2000)
- [Pesty88] F.Pesty, K.Wang , P.Garoche, *Synthetic. Metals*.27, 137(1988)
- [Pouget83] J.-P.Pouget, G.Shirane, K.Bechgaard, J.M.Fabre, *Phys.Rev.B*.27,5203(1983)
- [Pouget86] J.-P.Pouget, in 'Low diensional conductors end superconductors' Ed .D.Jérome et L.G.Caron( NAT-ASI, Plenum Press) 155,17,(1986)
- [Pouget96] J.P.Pouget, *S.Ravy.J.Phys.I(France)* 6,1-501,(1996)
- [Schulz81] H.J.Schulz, D.Jérome, M.Riblaut, A.Mazaud, K.Bechgaard, *J.Phys.Lett*.279,L-51 (1981)
- [Schwenk86] H.Schwenk et al, *Phys.Rev.Lett*.56,667(1986)
- [Scalapino95] D.J.Scalapino, *Phys.Rep*.250,329(1995)
- [Thorup82]M.Thorup et al, *Acta.Cryst.B*.37,2805(1982)
- [Vuletic2001] T. Vuletic, P.Auban-Senzier, C.Pasquier, S.Tomic, D.Jérome, M.Héritier, K.Bechgaard, *Cond-mat/0109031*(2001)
- [Yamaji83] K.Yamaji, *J.Phys.Soc.Jpn*.52,1361(1983)
- [Yamaji87] K.Yamaji, *J.Phys.Soc.Jpn*.56,1841 (1987)
- [Zhang97] S.-C.Zhang, *Science* 275,1089(1997)

### ***Références du Chapitre II***

- [Abrikosov57] A.A.Abrikosov, *Zh.Eksp.Teor.Fiz*.32,1442(1957)
- [Buleavskii90] L.N.Buleavskii, *Int.J.Mod.Phys.B*.4, 1849(1990)
- [Feigel'man90] M.V.Feigel'man, V.G. Geshkenbein et A.I.Larkin, *Physica (Amsterdam)* 167 C,177(1990)]
- [Fisher91] D.S.Fisher et al, *Phys.Rev.B*.43,130(1991)
- [Feinberg94] D.Feinberg, *J.Phys.III ( France)* 4) 169(1994)
- [P.G. de Gennes66] P.G. de Gennes, *Superconductivity of Metals and Alloys*( W.A.Benjamin, New York,1966)
- [Glazman91] L.I.Glazman et al, *Phys.Rev.B*.43,2835(1991)
- [Lawrence71] W.E.Lawrence et S.Doniach, *Proc.of12th int. conf. on Low temp. Phys. Kyoto*(1970) ed.E.Kanda, Academic press of Japan,361(1971)
- [Safar94] H.Safar et al, *Phys.Rev.Lett*.72,1272(1994)

- [Tinkham75] M.Tinkham, Introduction to superconductivity(Mc Graw Hill, New York, 1975)
- [Theodorakis92] S.Theodorakis, D.Feinberg, Physica C.190, 271(1992)
- [Yeshurun88] Y. Yeshurun et A.P. Malozemoff, Phys.Rev.Lett.60,2202(1988)
- [Mailly83] D.Mailly, thèse de doctorat Univ.Orsay, Paris XI 1983
- [Glattli97] D.C.Glattli, cours IUT Orsay (1997)
- [Lounasamaa74] O.V.Lounasamaa, Experimental principales and methodes below 1K, Academic Press,1974

***Références du chapitre III***

***Partie I***

- [Abrahams66] E.Abrahams et T.Tsuneto, Phys.Rev.152,416(1966)
- [Aslamasov68] L.G.Aslamasov et A.I.Larkin,Soviet.Phys.Solid.State.10,875(1968)
- [Bednorz86] J.G.Bednorz et K.A.Müller, Z.Phys.B .64,189(1986)
- [Bergmann69] G.Bergmann, Z.Phys.225,430(1969)
- [Bishop92] D.J.Bishop, P.L.Gammel, D.A.Huse et C.A.Murray, Science 255,165(1992)
- [Brenig85] W.Brenig, M.C.Chang, E.Abrahams et P.Wolfle, Phys.Rev.B.31,7001(1985)
- [Bulaevskii92] L.N.Bulaevskii et al, Phys.Lett.68,3773(1992)
- [Bulaevskii92] L.N.Bulaevskii, et al Phys.Rev.B .45,8193(1992)
- [Friemel96] S.Friemel, C.Pasquier, Y.Loirat, D.Jérome, Physica C.259,181(1996)
- [Friemel97] S.Friemel, thèse de doctorat, Univ.Orasy. Paris XI (1997)
- [Giamarchi2001] T.Giamarchi et S.Bhattarya, cond-mat/0111052(2001)
- [Greene82] R.L.Greene et al Mol.Cryst.Liq.Cryst.79,183(1982)
- [Hagen88] S.J.Hagen et al, Phys.Rev. B.38, 7137(1988)
- [Hikam88] S.Hikam et A.I.Larkin, Mod.Phys.Lett.B2693(1988)
- [Ikeda91] R.Ikeda, T.Ohmi et T.Tsuneto, J.Phys.Soc. Jpn.60,1051(1991)
- [Ishiguro94] T.Ishiguro et al, Physica B.197,563(1994)
- [Ito94] H.Ito et al, Physica B.201, 470(1994)
- [Jérome81] D.Jérome et H.J.Schluz, Physics in One dimension, ed by J.Bernasconi and T.Schneider ( Springer- Verlag, Berlin (1981), p239

- [Kes91] P.H.Kes et al Phys.Rev.Lett.67,2383(1991)
- [Kwok92] W.K.Kwok et al, Phys.Rev.Lett.69,3370(1992)
- [Lawrence70] W.E.Lawrence et S.Doniach, Proc.of12th int. conf. on Low temp. Phys. Kyoto(1970)  
ed.E.Kanda, Academic press of Japan,361(1971)
- [Lang94] M.Lang, F.Steglich,N.Toyota,et T.Sasaki, Phys.Rev.B.49, 15227(1994)
- [Lee72] P.A.Lee et S.R.Shenoy, Phys.Rev.Lett.28,1025(1972)
- [Lee97] I.J.Lee et al, Phys.Rev.Lett .78, 3555(1997)
- [Lee2000] I.J.Lee, P.M.Chaikin, M.J.Naughton, Phys.Rev.B.62,R14669(2000)
- [Li92] Q.Li et al Phys.Rev.B.46,3195(1992)
- [Li93] Q.Li et al, Phys.Rev.B.48,13865(1993)
- [Lobb87] C.J.Lobb, Phys.Rev.B.36,3930(1987)
- [Mailly83] D.Mailly, thèse de doctorat Univ. Orsay, Paris XI 1983
- [Maki68] M.Maki, Prog.Theo.Phys.39,897(1968)
- [Maki89] M.Maki et R.S.Thompson, Phys.Rev.B.39,2767(1989)
- [Mansky95] P.A.Mansky, G.Danner, P.M.Chaikin, Phys.Rev.B .52,7554(1995)
- [Palstra88] T.T.M.Palstra, B.Batlogg, L.F.Schneemeyer, J.V.Waszcak, Phys.Rev.Lett.61,1662(1988)
- [Palstra89] T.T.M.Palstra et al, Appl.Phys.Lett.54,763(1989)
- [Pasquier96] C.Pasquier, S.Friemel, D.jérôme, J.Low Temp.Phys.105,1681(1996)
- [Poddar97] A.Poddar, R.Prozorov, Y.Wolfus, M.Ghinovker, B.Ya.Shapiro, A. Shaulov Y.Yeshurun,  
Physica C 282-287, 1299(1997)
- [Raboutou90] A.Raboutou et al, J.Less-Common Metals 164,1400(1990)
- [Rosenstein2001] B.Rosenstein et al, Phys.Rev.B.63,134501(2001)
- [Safar92] H.Safar et al, Phys.Rev. Lett.69,824(1992)
- [Schmidt68] H.Schmidt, Z.Phys.216,336(1968)
- [Tesanovic91] Z.Tesanovic et al, Phys.Rev.Lett.67,2727(1991),
- [Tesanovic92] Z.Tesanovic et al Phys. Rev. Lett. 69,3563(1992)
- [Tesanovic94] Z.Tesanovic et al Phys.Rev.B.49,4064(1994)
- [Thompson70] R.S.Thompson, Phys.Rev.B.1,327(1970)

- [Thopart2000] D.Thopart, A.Wahl, F.Warmont, et Ch.Simon, et al, Phys.Rev.B.62,9721(2000)
- [Triscane94] G.Triscane et al Physica C 224,263(1994)
- [Ullah90] S.Ullah et A.T. Dorsey, Phys.Rev.Lett.65,2066(1990) ;
- [Ullah 91] S.Ullah et A.T.Dorsey, Phys.Rev.B.44,262(1991)
- [Urayama88] Urayama et al, Chem.Lett.55(1988)
- [Wahl95] A.Wahl, A.Maignan, C.Martin, V.Hardy, J.Provost, Ch.Simon, Phys.Rev.B.51,9123(1995)
- [Wahl97] A.Wahl, V.Hardy, F.Warmont, A.Maignan, M.P.Delamare, Ch.Simon, Phys.Rev.B.55,3929(1997)
- [Welp91] U.Welp et al, Phys. Rev. Lett .67,3180(1991)
- [Wang2002] L.Wang et al, cond-mat/0201322(2002)
- [Yung2001] Yung M.Huh et al, cond.mat/0110626 (2001)

## ***Partie II***

- [Blatter94] G.Blatter, M.V.Feigl'man, V.B.geshkenbein, A.I.Larkin, V.M.Vinokur, Mod.Phys.66,1125(1994)
- [Brandt89] E.H.Brandt, Phys.Rev.Lett.63,1106 (1989)
- [Feigl'man90] M.V. Feigl'man , V.B.Geshkenbein et A.I.Larkin, Physica C167,177(1990)
- [Ferrell90] D.E.Ferrell et al, Phys.Rev.B.42,8694(1990)
- [Fisher80] D.S.Fisher, Phys.Rev.B.22,1190(1980)
- [Fisher89] M.P.A.Fisher et D.H.Lee, Phys.Rev.B.39,2756(1989)
- [Fisher91] D.S.Fisher, M.P.A.Fisher ,D.A.Huse, Phys.Rev.B.43,130(1991)
- [Fruchter97] L.Fruchter et al, Phys.rev.B.56,R2936(1997)
- [Gammel88] P.L.Gammel et al, Phys.Rev.Lett.61,1666(1988).
- [Giamarchi2001] T.Giamarchi et S.Bhattacharya, cond-mat/0111052(2001)
- [Glazman91] L.I.Glazman, A.E.Koshelev, Phys.Rev.B.43,2835(1991)
- [Hikada89] K. Hikada et al,Jpn.J.Appl.Phys.27,L538 (1989)
- [Houghton89] A.Houghton, R.A.Pelkovits et A.Subφ, Phys.Rev.B.40,6763(1989)
- [Huberman79] B.A.Huberman, A.T.Doniach, Phys.Rev.Lett. 43,950(1979)
- [Kawamoto95] A.Kawamoto et al, Phys.Rev.Lett .74, 3455(1995)

- [Kosterlitz73] J.M.Kosterlitz et D.J.Thouless, J.Phys.C.6,1181(1973)
- [Ma91] H.R Ma, et S.T.Chui, Phys.Rev.Lett.67,505(1991)
- [Mansky95] P.A.Mansky, G.Danner et P.M.Chaikin; Phys.Rev.B.52,7554(1995)
- [Mikitik2001] G.P.Mikitik te E.H.Brandt, cond-mat/0106243(2001)
- [Nelson79] D.R.Nelson et B.I.Halperin, Phys.Rev.B.9,2457(1979),
- [Nelson88]D.R.Nelson, Phys.Rev.Lett.60,1973(1988);
- [Nelson89] D.R.Nelson et H.S.Seung, Phys.Rev.B.39,9153(1989)
- [Nelson89] D.R.Nelson, J.Stat.Phys.57,511(1989)
- [Palstra88] T.T.M. Palstra, B. Batlogg, L.F. Schneemeyer, et J.V. Waszchak, Phys.Rev.Lett.61,1662 (1988).
- [Ryu92] S.Ryu, A.T.Doniach, G.Deutscher et A.Kapitulnik, Phys.Rev.Lett 68,710 (1992)
- [Schilling93] A.Schilling, R.Jin, J.D.Guo et H.R.Ott, Phys.Rev.Lett.71,1899(1993)
- [Subdø91] A.Subdø ,E.H.Brandt, Phys.Rev.B.43,10482(1991)
- [Welp91] U.Welp et al, Phys. Rev. Lett .67,3180(1991)
- [Xing90] L.Xing et Z.Tesanovic, Phys.Rev.Lett.65,794(1990)
- Partie III**
- [Abrikosov95] A.A.Abrikosov, Phys.Rev.B.52,R7026(1995)
- [Bardeen56] J.Bardeen et M.J.Stephen, Phys.Rev.A.140,1197(1956)
- [Blatter94] G.Blatter et al, Rev.Mod.Phys.66,1125(1994)
- [Brunner91] O.Brunner, et al Phys.Rev.Lett.67,1354(1991)
- [Feigel'man90] M.V.Feigel'man, V.M.Vinokur, Phys.Rev.B.41,8986(1990)
- [Cho94] J.H.Cho et al, Phys.rev.B.50,6493(1994)
- [Friemel96] S.Friemel, C.Pasquier, Physica C 265,121(1996)
- [Friemel97] S.Friemel, Thèse de doctorat, Université Paris Sud, Orsay,1997
- [Galante98] F. Galante et al, Physica 296.C,96(1998)
- [Giamarchi2001] T. Giamarchi et S.Bhattarya, cond-mat/0111052(2001)
- [Goupil95] Ch.Goupil, A.Ruyter, J.Provost, T.Aouaron, Ch.Simon, J.Phys.III5,1481(1995)
- [Hagen89] C.W. Hagen, R. Griessen, Phys.Rev.Lett.62,2857(1989)

- [Ioffe93] L.B.Ioffe et al, Phys.Rev.B.47,8936(1993)
- [Koch89] R.H.Koch et al, Phys.Rev.Lett.63,1511(1989)
- [Kucera92] J.T.Kucera et al, Phys.Rev.B.46,11004(1992)
- [Kwok98] W.K. Kwok et al, Phys.Rev.Lett.80,600(1998)
- [Larkin74] A.I.Larkin, Yu.N.Ovchinnikov, Sov.Phys.JETP.38,854(1974)
- [Palstra88] T.T.M. Palstra, B. Batlogg, L.F. Scheemeyer, et J.V. waszczak, Phys.Rev.Lett.61,1662(1988)
- [Palstra90] T.T.M.Palstra, B.Batkogg, R.B.Van Dover, L.F.Schneemeyer et J.V.Waszcak, Phys.Rev.B.41,6621(1990)
- [Palstra91] T.T.Palstra et al, Phys.Rev.B.46,3756(1991)
- [Phum98] C.Phum-Phu, Thèse de doctorat, Université Paris Sud, Orsay,1998
- [Puig99] T.Puig et al, Phys.Rev.B.60,13099(1999)
- [Qiu93] X.G.Qiu et al, Phys.Rev.B.47,14519(1993)
- [Qiu95] X.G.Qiu et al, Phys.Rev.B52,559(1995)
- [Schmid73] A.Schmid, W.hauger, J.Low .Temp.Phys.11,667(1973)
- [Thopart2001] D.Thopart, Ch.Goupil, Ch.Simon, Phys.Rev.B.63, 184504(2001)
- [Tinkham88] M. Tinkham, Phys.Rev.Lett.61,1658(1988)
- [Vinokur98] V. Vinokur, et al Physica 295.C,209 (1998)
- [Vinokur90] V.M.Vinokur, M.V.Feigl'man, V.B.Geshkenbein, A.I.Larkin, Phys.Rev.Lett.65,259(1990)
- [Vinokur90] V.M. Vinokur, P.H. Kes, A.E. Koshelev, Physica .C.168,29(1990)
- [Vinokur91] V.M. Vinokur et al, Phys.Rev.Lett.67,915(1991)
- [Warmont98] F.Warmont, Ch.Goupil, V.Hardy, Ch.Simon, Phys.Rev.B.58,132 (1998)
- [Yeshurun88] Y. Yeshurun et A.P. Malozemoff, Phys.Rev.Lett.60,2202(1988)
- [Zeldov90] E.Zeldov, et al Appl.Phys.Lett.56,680(1990)

***Références du chapitre IV***

- [Ambegaokar63] V.Ambegaokar, et A.Baratoff, Phys.Rev.Lett.10,486(1963)
- [Ambegaokar69] V.Ambegaokar, et B.I.Halperin Phys.Rev.Lett.22,1364(1969)

- [Akaaboune2001] N.-E Akaaboune, C.Pasquier, D. Jérôme non publié
- [Brusetti83] R.Brusetti, P.Garoche, K.Bechgaard, J.Phys.C.16,3535(1983)
- [Belin95] S.Belin, et K.Behnia, Phys. Rev. Lett.79, 2125(1995)
- [Bulaevskii96]L.N.Bulaevskii, et al Phys.Rev.Lett.76,1719(1996)
- [Cho94] J.H.Cho, M.P.Maley, S.Fleshler, A.Lacerda, L.N.Bulaevskii, Phys.Rev.B.50,6493(1994)
- [Daemen93] L.L. Daemen, et al, Phys.Rev.Lett.70,1167(1993)
- [Feinberg90] D.Feinberg et C.Villard, Phys. Rev. Lett.65,919 (1990)
- [Garoche82] P.Garoche et al, J.Phys (France) Lett.43, L-147(1982)
- [deGenne66] P.G. deGennes, Superconductivity of Metals and Alloys (Ben-jamin, New York, 1966)
- [Gray93] K.E.Gray et D.H.Kim, Phys.Rev.Lett.70,1693(1993)
- [Hirata90]. K.Hirata et al, Appl.Phys.Lett56,683(1990)
- [Kleiner92] R.Kleiner, F.Steinmeyer, G. kunkel, P.Muller, Phys.Rev.Lett.68,2394(1992)
- [Kleiner94] R.Kleiner, et P.Muller, Phys.Rev.B.49,1327(1994)
- [Kogan81] E.V.G.Kogan, Phys.Rev.B.24,1572(1981)
- [Lawrence71] W.E. Lawrence et S. Doniach, in proceedings of the 12<sup>th</sup> Intre.Conf. on Low temp. Phys, Kyoto,Japan,1971, ed. by E.Kanda (Keigaku, Tokyo 1971), p361
- [Likharev79] K.K. Likharev, Rev.Mod.Phys.51,101(1979)
- [Luo95] S.Luo, G.Yang, C.E.Gaugh, Phys.Rev.B.51,6655(1995)
- [Mailly83] D.Mailly, Thèse de l'université d'Orsay 1983
- [Maley92] M.P.Maley et al, Phys.Rev.B.45,7566(1992),
- [Mansky93] P A. Mansky, P.M.Chaikin, R.C. Haddon, Phys.Rev.Lett.70,1323(1993)
- [Mansky95] P.A.Mansky, G.Danner et P.M.Chaikin, Phys.Rev.B.52,7554(1995)
- [Miller85] S.L. Miller et al, Phys.Rev.B.31,2684(1985);
- [Murata81] K. Murata H. Anazai, G. Saito, K. Kajima et T. Ishiguro, J. Phys. Soc. Jpn.50,3529(1981)
- [Schlenga98]. K.Schlenga et al, Phys.Rev.B.57, 14518 (1998)
- [Tachiki89] M.Tachiki et S.Takahashi, solid.state commun.72,1086,(1989)
- [Tkaczyk92] J.E.Tkaczyk et al, Appl.Phys.Lett.61,610(1992)
- [Vuletic2001] T.Vuletic, P.Auban- Senzier, C.Pasquier, S.Tomic, D.Jérôme, M.Héritier, et

K.Bechgaard, Cond-mat/0109031(2001)

[Welp89] U.Welp, W.K.Kwok, G.W.Crabtree, K.G.Vandervoort, J.Z.Liu, Phys.Rev.Lett.62, 1908(1989)

***Références du chapitre V***

[Abrikosov83] A.A.Abrikosov, J.Low.Temp.Phys.53,359(1983)

[Bourbonnais86] C.Bourbonnais et L.G.caron, Physica B143, 451(1986)

[Garoche82] .Garoche, R.Brusetti, K.Bechgaard, Phys.Rev.Lett.49,1346(1982)

[Coulon82] C. Coulon et al, J.Phys(Paris) 14,1721(1982)

[Gusber82] D.U. Gusber et al, Mol.Cryst.Liq.Cryst.79,225,(1982)

[Ilakovac93] V. Ilakovac et al, Synthetic .Metals.55, (1993)

[Pesty88] F. Pesty, K. Wang, P.Garoche, Synth.Metals.27,B137,(1988)

[Pouget83] J.-P. Pouget, et al Phys.Rev.B.27,5203(1983)

[Pouget83] J.-P. Pouget, et al J.Phys.Coll.44, C3-969(1983)

[Pouget90] J.-P. Pouget, et al, J.Phys. Soc. Jpn 59, 2036(1990)

[Matsunaga95] N. Matsunaga et al, Synth.Metals.70,763(1995)

[Murata87] K. Murata et al, J.Appl.Ohys.26,1367(1987)

[Osada92] T. Osada et al, Phys.Rev.Lett.69,1117(1992)

[C.Phu98] C. Pham-Phu, thèse de doctorat, Orsay 1998

[Schwenk84] H. Schwenk et al, Phys.Rev.B29,500(1984)

[Suzumura89] Y. Suzumura et H.J. Schulz, Phys.Rev.B.39,11398(1989)

[Takahashi82] T. Takahashi, D.Jérome, K.Bechgaard, J. Phys (Paris) Lett43,L565 (1982)

[Tomic82] S. Tomic, D.Jérome, P. Monod, K.Bechgaard, J. Phys (Paris) Lett.43,L-839(1982)

[Tomic83] S. Tomic, D.Jérome, P. Monod, K.Bechgaard, J.Phys.Coll (Paris).44 C3,1083(1983)

[Tomic86] S.Tomic, thèse de doctorat d'Etat, Université Paris Sud (1986)

[Walsh82] W.M. Walsh et al, Phys.Rev.Lett.49,885(1982)

***Chapitre du chapitre VI***

[Burlachkov87] C.I.Burlachkov, L.P.gor'kov, A.G.Lebed, Euro.Phys.Lett 4,941(1987)

[Efetov75] K.B.Efetov , A.I.Larkin, Sov.Phys.JETP41,76(1975)

- [Fulde64] P.Fulde, A.Ferrell, Phys.Rev.135,A550 (1964)
- [Huang89] X.Huang et K.Maki, Phys.Rev.B39, 6459(1989)
- [Hasegawa96] Y.Hasegawa et al, J.Phys.Soc.Jpn.65,1028(1996)
- [Klemm75] R.A.Klemm, A.Luther, M.R.Beasley, Phys.Rev.B12,877(1975)
- [Larkin65] A.I.Larkin, Yu.N.Ovchinnikov, Sov.Phys.JETP 20,762(1965)
- [Lawrence70] W.E.Lawrence et S.Doniach, in Proceeding of 12<sup>th</sup> Inter.Conf.on Low.Temp.Phys, kyoto, 1970(Academic, Kyoto,1971),p361.
- [Lebed86] A.G.Lebed, JETP Lett44,114(1986)
- [Lebed97] A.G.Lebed , K.Yamaji, Phys.Rev.Lett.80,2697(1998), Physica C282-287(1997)
- [Lee94] I.J.Lee, A.P.Hope, M.J.Leone, M.J.Naughton, Appl.Super2, 753(1994)
- [Lee97] I.J.Lee, M.J.Naughton, G.M.Danner, P.M.Chaikin, Phys.Rev.Lett78, 3555(1997)
- [Lee2000] I.J.Lee, P.M.Chaikin, M.J.Naughton, Phys.Rev.62,R14669(2000)
- [Lee2002] I.J.Lee, P.M. Chaikin, M.J. Naughton, Phys.Rev.B, 65,180502 (2002)).
- [Miyazaki96] M.Miyazaki, Y.Hasegawa, J.Phys.Soc.Jpn.65,3283 (1996)
- [Naughton97] M.J.Naughton, I.J.Lee, P.M.Chaikin, G.M.Danner, ICSM 96, 1481(1997)
- [Singleton2001] J.Singleton et al, Cond-mat.0105335(2001)

## Annexe : Cryogénie

### Cryostat à dilution – principe de fonctionnement

Nos mesures de résistivité montrent que la transition Normal – Supraconductrice se situe à  $T_c=1.2\text{K}$  en champ magnétique nul et diminue quand le champ magnétique augmente. Pour obtenir le diagramme de phase champ- température le plus complet possible du composé  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  il nous a été nécessaire de descendre à une température très basse (au moins à  $T_c/6$ ). L'emploi d'un réfrigérateur à dilution s'avère obligatoire.

Dans ce chapitre nous allons rappeler le principe de fonctionnement d'un cryostat à dilution sans toutefois rentrer dans les détails. Les calculs se trouvent dans les références suivantes [Lounasmaa74][Mailly83].

Le principe de fonctionnement d'une dilution est relié au diagramme de phase binaire entre les deux liquides cryogéniques utilisés : l'hélium 3 et l'hélium 4. La *figure 1* représente ce diagramme .

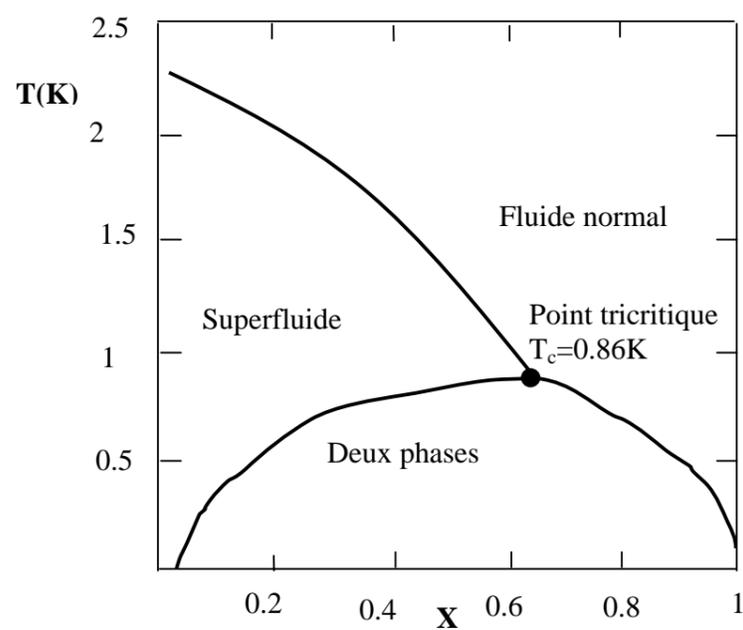


Figure 1 . Diagramme de phase du mélange  $\text{He}^3/\text{He}^4$

Dans ce diagramme, où l'abscisse représente la concentration en  $\text{He}^3$  ( $X=n_3/(n_3+n_4)$ ) au dessous du point tricritique il y a apparition de deux phases :

- L'une dite diluée, pauvre en  $\text{He}^3$ , riche en  $\text{He}^4$ .

- L'autre dite concentrée, riche en  $\text{He}^3$ , pauvre en  $\text{He}^4$ , donc de plus faible densité et qui va flotter sur la phase diluée.

Dans un cryostat à dilution ces deux phases coexistent dans la chambre de mélange. Cette dilution est analogue à une évaporation adiabatique d'un liquide (ici  $\text{He}^3$ ), l' $\text{He}^4$  à basse température est dans son état fondamental, il est inerte et se comporte comme un vide mécanique. En principe, la dilution finie de l' $\text{He}^3$  dans l' $\text{He}^4$  à température nulle permet le fonctionnement des cryostats à dilution jusqu'aux plus basses températures. Cependant, dans la pratiques, les multiples fuites thermiques ramenées par les fils de mesures (conversion directe en chaleur) et les éventuelles vibrations (pompes à vide couplées au système cryogénique, chauffage par microphonisme) qui augmentent sous champ magnétique, perturbent le système de mesure et limitent les températures minimales pour un tel cryostat.

#### ***Principe de fonctionnement***

L'idée de faire passer de l' $\text{He}^3$  de la phase riche à la phase pauvre pour produire des basses températures est suggéré par London dès 1951. Les premiers réfrigérateurs à dilution ne furent opérationnels qu'en 1965. La technique de dilution consiste à diluer de l' $\text{He}^3$  dans l' $\text{He}^4$ . l' $\text{He}^3$  est un fermion de spin 1/2 et  $\text{He}^4$  et un boson de spin nul, c'est cette différence quantique entre les deux isotopes qui est utilisée dans la technique de la dilution.

Le schéma général d'un cryostat à dilution est représenté sur la **figure 2**.

Le démarrage de la condensation dans un réfrigérateur à dilution s'opère depuis 4.2K. Il est donc nécessaire d'introduire une certaine quantité de gaz d'échange ( $\text{He}^4$ ) dans le calorimètre pour prérefroidir l'étage de la dilution jusqu'à 4.2K(ceci par économie de temps). Le gaz doit ensuite être pompé à 4.2K suffisamment longtemps (environ 12 heures) pour permettre au gaz résiduel de se cryopomper sur la surface la plus refroidie, celle ci entraînant des pertes supplémentaires par conduction gazeuse en régime moléculaire.

Le fonctionnement s'effectue en un cycle fermé. Le cycle débute par l'injection du mélange  $\text{He}^3/\text{He}^4$  prélevé du réservoir (bidon) à l'ambiante. Ce mélange arrive par des capillaires en inox où il sera thermalisé à 4.2K. Pour obtenir un pouvoir réfrigérant continu il faut faire circuler de l' $\text{He}^3$ , c'est à dire, retirer continuellement de l' $\text{He}^3$  de la phase diluée. Le mélange injecté se condense vers 1.5K et

après détente dans une impédance, un mélange liquide- gaz commence à remplir la boîte à mélange et les échangeurs. Au fur et à mesure que l'ensemble se refroidit, le mélange pompé devient de plus en plus riche en  $\text{He}^3$ , au détriment du mélange liquide qui s'appauvrit en  $\text{He}^3$ . La dilution de cet  $\text{He}^3$  injecté dans la boîte à mélange commence à produire un effet de refroidissement avant l'apparition de la séparation de phase. La dilution démarre en général dans le bouilleur à une température de 800mK, le dilué formé dans les régions hautes tombe par gravité dans la boîte accélérant ainsi le refroidissement.

Le rôle du bouilleur est de créer un gradient de pression osmotique dans la phase diluée sans perte de charge, afin de réinjecter l' $\text{He}^3$  ( sous basse pression) le plus pur possible. En chauffant légèrement, pratiquement seul l' $\text{He}^3$  s'évapore et peut être pompé.

Une différence de pression entre l' $\text{He}^3$  entrant et le bouilleur est assurée par des impédances. Ces dernières sont réalisées en écrasant un capillaire de CuNi, laissant passer juste le débit de gaz nécessaire (0.8cc/mn pour une impédance d'entrée et 3cc/mn à la sortie pour notre dilution) pour une meilleure condensation de l' $\text{He}^3$ . A la sortie de l'impédance primaire une partie de l' $\text{He}^3$  s'évapore du fait de la détente, le rôle de l'impédance secondaire est de recondenser sur le bouilleur et non sur l'échangeur continu.

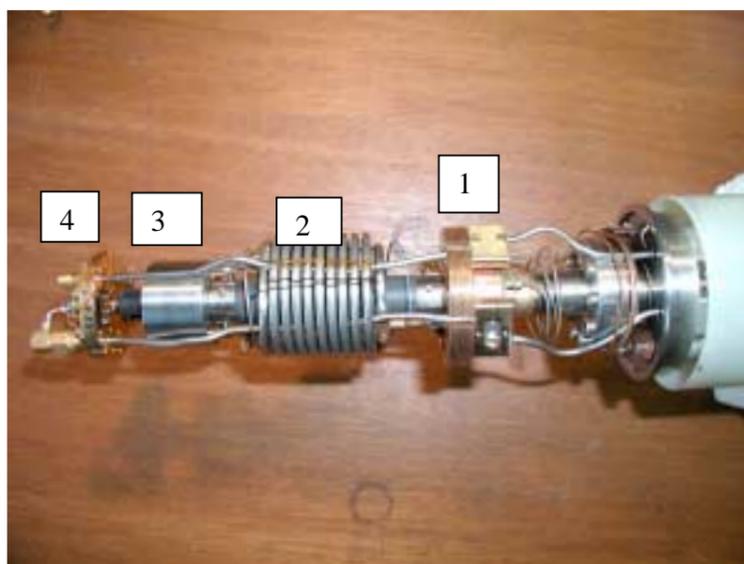
La température minimale de la boîte à mélange dépend de l'efficacité des échangeurs, c'est à dire de la qualité du contact thermique entre le concentré et le dilué. La circulation des deux fluides se produit dans des capillaires concentriques, elle à lieu à contre courant, ce qui permet de refroidir le plus possible le liquide 'chaud' injecté dans la chambre à mélange.

La boîte à mélange contient dans sa partie inférieure une solution saturée de l' $\text{He}^3$  dans l' $\text{He}^4$  au contact de la solution riche en  $\text{He}^3$  dans sa partie supérieure. Pour refroidir la boîte, il suffit de dissoudre une partie d' $\text{He}^3$  pur dans la phase diluée. On force les atomes d' $\text{He}^3$  de la phase concentrée à migrer vers la phase diluée où leur enthalpie est plus faible. Pour réaliser cette dilution, les atomes d' $\text{He}^3$  empruntent donc de la chaleur à un système extérieur. Ce passage s'accompagne d'un pouvoir frigorifique. Le retour de l' $\text{He}^3$  s'effectue par diffusion à travers l' $\text{He}^4$  dans le capillaire de pompage. Le cycle se termine dans le bouilleur où l' $\text{He}^3$  presque pur se vaporise.

Le tube d'entrée de l' $\text{He}^3$  doit s'arrêter en haut de la boîte de façon à permettre à l'interface de se former librement, le tube de dilué doit pomper l' $\text{He}^3$  le plus bas possible. Un mélange non équilibré de  $\text{He}^3/\text{He}^4$  repousse la séparation de phase hors de la boîte, dans le tube de dilué, et déplace

l'interface dilué/concentré, limitant considérablement la performance de la boîte, l'effet frigorifique n'étant pas produit au bon endroit et le débit étant très faible.

Avec notre système de dilution nous avons atteint une température minimale de 25mK.



- 1 : Bouilleur
- 2 : échangeurs
- 3 : boite à mélange
- 4: porte échantillons



Photos numérique du cryostat à dilution