



HAL
open science

(TMTSF)₂ClO₄ un supraconducteur non conventionnel

Nada Joo

► **To cite this version:**

Nada Joo. (TMTSF)₂ClO₄ un supraconducteur non conventionnel. Supraconductivité [cond-mat.supr-con]. Université Paris Sud - Paris XI; Faculté des Sciences de Tunis; Institut supérieur de pêche et d'aquaculture de Bizerte, 2006. Français. NNT: . tel-00090424

HAL Id: tel-00090424

<https://theses.hal.science/tel-00090424>

Submitted on 30 Aug 2006

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.

N° d'ordre : 8244

UNIVERSITE DE PARIS-SUD
CENTRE D'ORSAY

THESE

présentée pour obtenir

Le grade de DOCTEUR EN SCIENCES
Spécialité Physique des Solides

par

Nada JOO

(TMTSF)₂ClO₄ un supraconducteur non conventionnel

Soutenue le 13 avril 2006 devant la commission d'examen :

MM.	C. Bourbonnais S. Tomic	Rapporteur Rapporteur
	A. Cheikhrouhou M. Heritier D. Jérôme S. Kaddour C. Pasquier	Invité

Remerciements

Cette thèse a été effectuée en cotutelle entre le Laboratoire de Physique des Solides à Orsay et le Laboratoire de Physique de la Matière Condensée à Tunis. Je tiens à remercier Jean-Paul Pouget et Raouf Ben Naceur de m'avoir accueillie dans leurs laboratoires respectifs.

Je voudrais exprimer ma gratitude à Michel Héritier pour le vif intérêt qu'il a accordé à mon travail et pour les discussions enrichissantes que nous avons échangé. Je le remercie également d'avoir présidé le jury de thèse.

Silvia Tomic et Claude Bourbonnais ont accepté de juger mon travail de thèse. Leurs commentaires étaient très judicieux et ont permis d'améliorer le manuscrit, je leur en suis très reconnaissante.

Je remercie Abdel Wahab Cheikhrouhou d'avoir accepté de faire partie du jury de thèse.

Cette thèse n'aurait pas pu se réaliser sans mes deux directeurs, Denis Jérôme et Samia Charfi-Kaddour. Je tiens tout d'abord à remercier Denis Jérôme pour m'avoir accueillie dans le groupe conducteurs moléculaires et des hautes pressions. Son enthousiasme pour le sujet et sa grande connaissance m'ont beaucoup aidée pour mener à terme ce travail. Un grand merci à Samia Charfi-Kaddour qui a toujours veillé à ce que la thèse se déroule dans les meilleures conditions possibles scientifiquement et humainement et qui a su me motiver dans les moments les plus difficiles.

Je remercie Claude Pasquier, qui m'a appris à utiliser un réfrigérateur à dilution et à dompter ses caprices. J'ai beaucoup apprécié sa grande lucidité scientifique, sa rigueur et son efficacité, collaborer avec lui était un grand plaisir.

Pascale Auban Senzier était présente dans toutes les étapes de la thèse, elle a préparé avec soin tous les échantillons que j'ai mesurés, elle n'était jamais loin quand il y avait un problème technique et elle m'a épaulée pour la rédaction et la soutenance je lui en suis très reconnaissante.

Mon passage dans le groupe des conducteurs organiques a été très agréable grâce à la présence de Pawel Wzietek avec qui j'ai eu des discussions très intéressantes aussi bien scientifiques que non scientifiques. J'ai aussi passé de très bons moments avec Claire Colin, Anja Wolter, Sascha Populoh et Belal Salameh.

Un grand merci à Sonia Haddad, qui a suivi de très près mon travail de thèse, pour sa grande rigueur scientifique, son immense générosité et altruisme.

Merci à Klaus Bechgaard de nous avoir fourni des échantillons d'excellente qualité. Il a suivi avec beaucoup d'intérêt l'évolution des résultats afin de mieux répondre à notre demande.

Lors de mon passage de deux mois à l'ESPCI j'ai eu la chance de collaborer avec Philippe Monod, un homme remarquable scientifiquement et humainement. Je le remercie ainsi que Ricardo Lobo, Mathieu Le Tacon et Yann Galais pour leur accueil chaleureux.

J'ai eu aussi le plaisir de collaborer pendant un mois et demi avec l'équipe de Yoshiteru Maeno au Quantum Material Laboratory à l'université de Kyoto. Je les remercie pour leur agréable accueil et leur générosité.

Je tiens à remercier Jean-Pierre Sauvage pour nous avoir approvisionné en hélium durant toute la thèse même pendant les périodes où l'hélium se faisait plus rare.

Merci à Gilles Guillier pour sa précieuse aide quand la dilution tombait en panne.

Merci à Sophie Guéron d'avoir été ma marraine et d'avoir suivi attentivement la progression de ma thèse.

Ma pensée va à tous ceux que j'ai connus au bâtiment 510 et qui m'ont aidée un jour ou l'autre et grâce à qui j'ai passé de bons moments au Laboratoire de Physique des Solides : Gilles Abramovici, Hélène Albouze, Lionel Angers, Hervé Ballans, Marc Bernheim, Aurélie Bertin, Françoise Boineau, le Dr Brun, Mr et Mme Calteau, Véronique Condé, Bernard Coqblin,

Jean-Paul Cromières, Mi-Anh Dang, Bertrand Deloche, Yvette Dufour, Stéphane Duprès, Catherine Even, Sylvie Falcinelli, Meydi Ferrier, Luc Fruchter, Pierre Garoche, Mark-Olivier Goerbig, Anuradha Jagannathan, Jean-Pierre Jamet, Pascal Lederer, Jeanne Marchal, Marie France Mariotto, Christophe Millien, Eric Moge, Benoît Montigny, Louis M'toumo, Mohammed Othmane, François Pesty, Jean Luc Picot, Frédéric Piéchon, Hélène Raffy, Inès Safi, Mahassine Safouane, Belal Salameh, Andrés Felipe Santander-Syro, Sambath Saranga, Sophie Tourlet, Michèle Veber. Sans oublier ceux qui sont partis, Christoph Nickel, Hervé Mézière, Hervé Lebeux, Christiane Seguy, Jérôme et Fenglei Cayssol, Ryohei Seto, Siwar Trabelsi, Cesar Marquez et Sebastien Fagot.

Je remercie les amis et les membres de ma famille qui m'ont soutenue durant la thèse, Imen pour cette aventure Franco-Tunisienne que nous avons mené ensemble, Olfà, Slim, Meryem, Claude-Eric, Pierre, Simone, mes oncles, mes tantes, mes cousins et bien sur mes parents, mon frère et François pour tout leur soutien et amour.

Plan de la thèse

Introduction générale

Chapitre 1 : Introduction sur les $(\text{TM})_2\text{X}$

1-1 Introduction

1-1-1 Structure des $(\text{TM})_2\text{X}$

1-1-2 Surface de Fermi

1-1-3 Propriétés électroniques

1-2 Symétrie du paramètre d'ordre supraconducteur dans les sels de Bechgaard

1-2-1 Les résultats expérimentaux

1-2-2 Etudes théoriques

1-3 Effet des impuretés non magnétiques

1-3-1 Introduction

1-3-2 Equation d'Abrikosov-Gorkov

Chapitre 2 : Dispositif expérimental

2-1 les échantillons

2-1-1 présentation

2-1-2 réalisation des contacts électriques

2-2 Mesures de transport

2-3 Cryogénie et champ magnétique

2-3-1 Principe de base d'un réfrigérateur à dilution

2-3-2 Cryostat à dilution

2-3-3 Champ magnétique orientable

2-4 Principe de base de la résonance paramagnétique électronique

Chapitre 3 : Influence de la mise en ordre anionique sur $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$

3-1 Mise en ordre anionique de $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$

3-1-1 Mesures de transport

3-1-2 Mesures par RMN

3-1-3 Mesures par rayons X

3-1-4 Mesures par chaleur spécifique

3-1-5 Surface de Fermi

3-2 Suppression de la phase supraconductrice

3-2-1 Introduction

3-2-2 Motivations

3-2-3 Présentation de l'expérience

3-2-4 Résultats expérimentaux

3-3 Discussion

3-3-1 Suppression de la phase supraconductrice

3-3-2 Coexistence SC-ODS

3-3-3 Stabilisation de la phase ODS

3-3-4 Effet de la trempe sur les états fondamentaux de $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$

Chapitre 4 : Effets des impuretés non magnétiques sur $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$

4-1 Introduction

4-1-1 Quelles impuretés pour $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$?

4-1-2 Caractérisation des alliages $(\text{TMTSF})_2(\text{ClO}_4)_{1-x}(\text{ReO}_4)_x$ par rayons X

4-2 Résonance paramagnétique électronique

4-2-1 Susceptibilité magnétique

4-2-2 Largeur de raie

4-3 Transport électrique

4-3-1 Suppression de l'état supraconducteur à champ nul

4-3-2 Diminution du champ magnétique critique

4-3-3 Stabilisation de la phase ODS

4-4 Diagramme de phases (Température, taux d'impuretés)

4-4-1 Critères pour la résistivité résiduelle et pour les températures critiques

4-4-2 Diagramme de phases :

4-4-3 Transition SC-ODS

4-5 Taux de diffusion

4-6 Déviation à la loi en T^2 de la résistivité à basse température

4-7 Comparaison avec d'autres systèmes

4-8 Phases induites sous champ en présence d'impuretés non magnétiques

4-8-1 Résultats expérimentaux

4-8-2 Interprétation

Chapitre 5 : Mesures sous champ magnétique

5-1 Introduction

5-2 Déterminations des axes a , b' et c^*

5-2-1 Détermination de l'axe a

5-2-2 Détermination de l'axe b'

5-2-3 Détermination de l'axe c^*

5-3 Résultats de magnétorésistance suivant les axes principaux

5-3-1 Champ parallèle à l'axe a

5-3-2 Champ parallèle à l'axe b'

5-3-3 Champ parallèle à l'axe c

5-4 Interprétation des résultats

5-4-1 Contribution de la composante du champ suivant b'

5-4-2 Comparaison avec les mesures de résistivité suivant a

5-4-3 Interprétation qualitative

5-5 Détermination des champs magnétiques critiques suivant les axes principaux

5-6 Discussion

Conclusion

CHAPITRE 1 : Introduction sur les $(TM)_2X$

1-1 Introduction

1-1-1 Structure des $(TM)_2X$

Les conducteurs organiques quasi unidimensionnels de la famille $(TM)_2X$ se caractérisent par l'empilement des molécules organiques suivant un axe privilégié a pour former des chaînes. Ces chaînes s'alignent côte à côte dans des plans anisotropes (a,b) . Ces plans sont séparés les uns des autres par les anions inorganiques X formant des plans isolants ($X = PF_6, AsF_6, BF_4, ClO_4, Br, NO_3$)...

La molécule organique se présente sous deux formes, la forme soufrée TMTTF, tetramethyl-tetrathia-fulvalene, synthétisée par le chimiste Jean-Marc Fabre à Montpellier (Figure 1-1 a) et la forme séléniée TMTSF, tetramethyl-tetraselena-fulvalene, synthétisée par le chimiste Klaus Bechgaard au Danemark (Figure 1-1 b).

Ce sont des sels à transfert de charge. La conduction s'effectue le long des chaînes organiques car il y a un bon recouvrement des orbitales π des Soufre et des Sélénium dans la direction a .

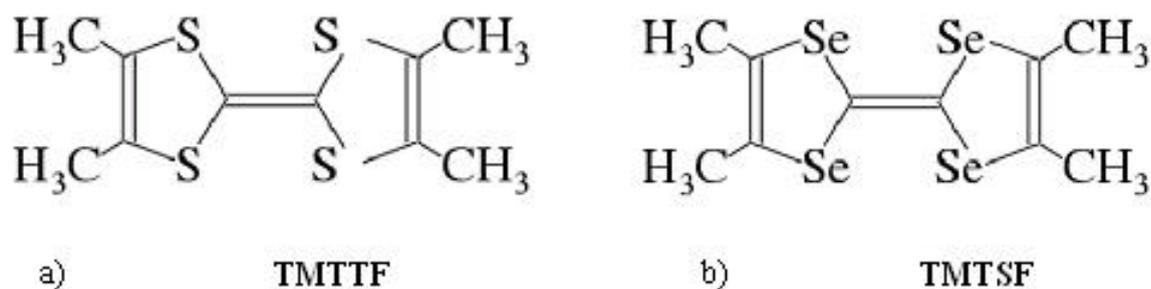


Figure 1-1 : a) Structure de la molécule TMTTF b) Structure de la molécule TMTSF

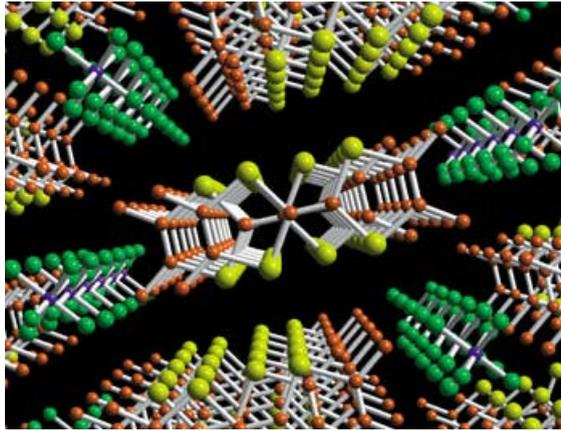


Figure 1-2 : Structure des composés $(TM)_2X$ (l'axe a est perpendiculaire au plan de la feuille)

1-1-2 Surface de Fermi

Plusieurs propriétés physiques des composés quasi-unidimensionnels organiques sont comprises grâce à la forme de la surface de Fermi : La phase onde de densité de spin, les phases induites sous champ magnétique et l'effet Hall quantifié. Il est donc intéressant de comprendre pourquoi elle a cette forme particulière de deux nappes gondolées (Figure 1-3)

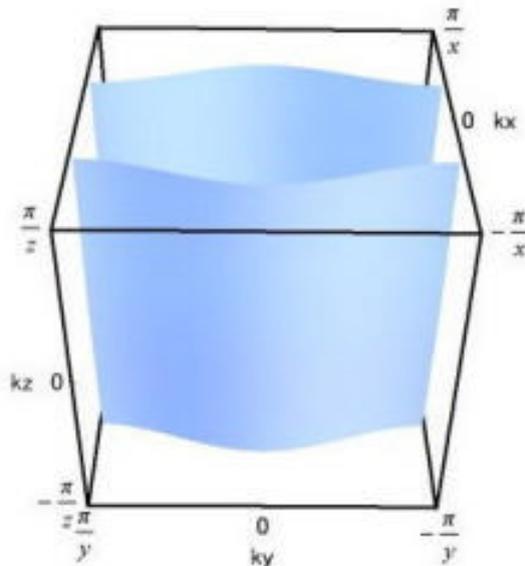


Figure 1-3 : Surface de Fermi d'un composé quasi unidimensionnel

L'explication réside dans l'anisotropie de nos composés. En effet, si nous considérons le cas général d'un réseau cubique anisotrope à trois dimensions, la relation de dispersion s'écrit :

$$e(k) = -2t_a \cos(k_x a) - 2t_b \cos(k_y b) - 2t_c \cos(k_z c)$$

t_a , t_b et t_c étant les intégrales de transfert et a, b et c sont les distances entre premiers voisins dans les trois directions.

Nous nous plaçons à deux dimensions pour plus de clarté. Dans le cas d'un métal isotrope où $t_a = t_b$, les surfaces d'égaies énergies forment des surfaces fermées et isotropes. (Figure 1-4 a) . Par contre dans le cas où les intégrales de transfert sont très anisotropes, les surfaces de même énergie sont elliptiques et à plus fort remplissage elles sont ouvertes (Figure 1-4 b). Les intégrales de transfert des $(TMTSF)_2X$ sont de l'ordre de : $t_a = 3000K$, $t_b = 300K$ et $t_c = 10 K$. Nous sommes bien dans le cas très anisotrope avec $t_a/t_b = 10$.

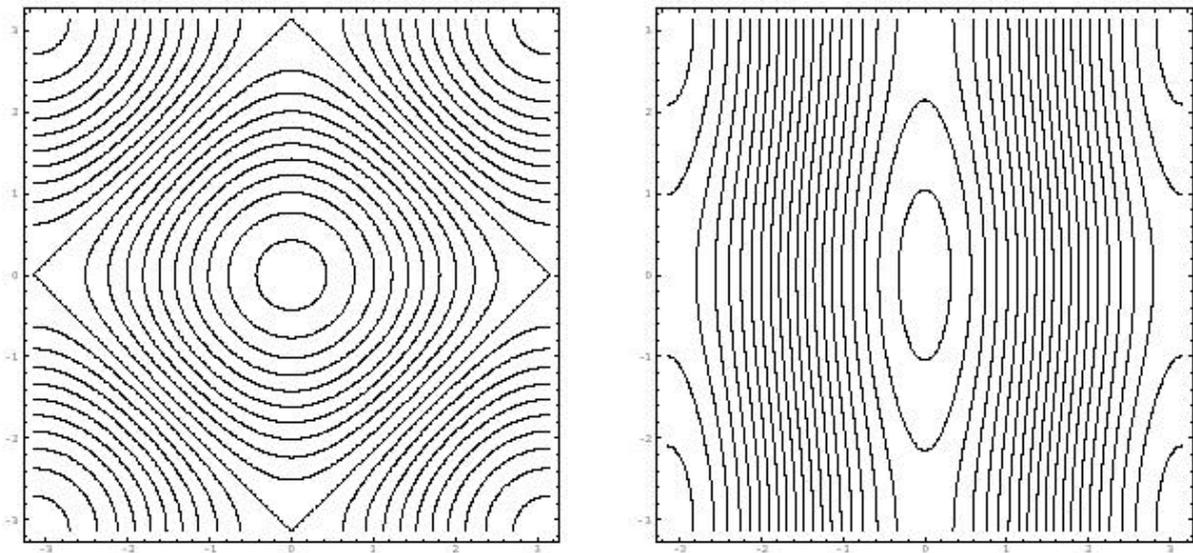


Figure 1-4 : Surfaces de même énergie : a) d'un métal isotrope b) d'un métal anisotrope.

1-1-3 Propriétés électroniques :

La famille de conducteurs organiques $(TMTSF)_2X$ se caractérise par une multitude d'états électroniques qui peuvent être stabilisés à basse température : état métallique, onde de densité de spin (ODS), supraconducteur (SC), onde de densité de spin induite sous champ (ODSIC) selon que l'on varie l'anion, la pression hydrostatique, la température ou le champ magnétique. En changeant la molécule TMTSF par son analogue TMTTF il est possible de stabiliser plus d'états électroniques : spin Peierls (SP), antiferromagnétique de Néel (AF).

Les intégrales de transfert t_a , t_b et t_c (t'_b , $t'_c...$) gouvernent la physique des conducteurs organiques quasi-unidimensionnels. La forte anisotropie entre les trois directions donne au système le caractère quasi-unidimensionnel, d'où la stabilisation de phases onde de densité de spin. En augmentant la pression, les intégrales de transfert augmentent et l'anisotropie

diminue. C'est ainsi que la supraconductivité qui nécessite un système tridimensionnel est favorisée.

Cette famille de composés est un vrai laboratoire pour étudier les différents états fondamentaux possibles.

Un diagramme de phase générique peut décrire la physique des $(TM)_2X$ (Figure 1-5). Le composé $(TMTTF)_2PF_6$ se trouve à gauche du diagramme c'est le composé le plus unidimensionnel. Sous pression sont successivement stabilisés un état spin Peierls (SP), un état antiferromagnétique (AF), une phase onde densité de spin (ODS) puis une phase supraconductrice (SC). En changeant l'anion X, il est possible de placer les différents composés $(TM)_2X$ sur ce diagramme unique et de retrouver leurs états fondamentaux en fonction de la pression.

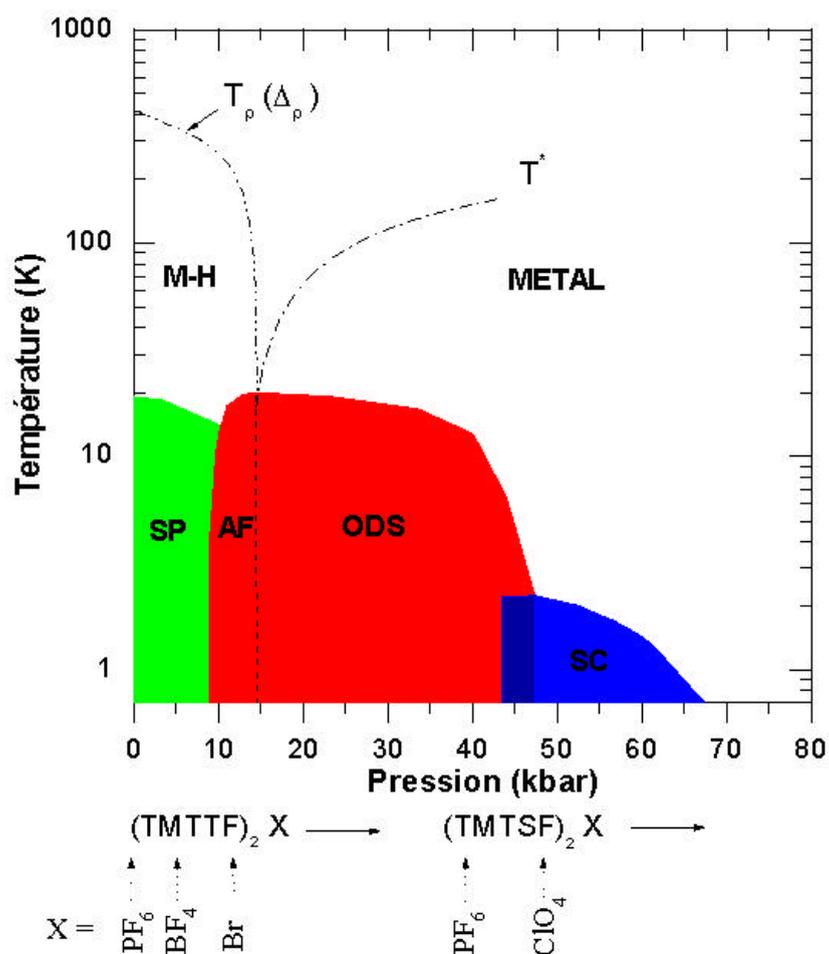


Figure 1-5 : Diagramme de phases (T,P) générique des composés $(TM)_2X$

Nous allons nous intéresser, pour la suite de notre travail, aux composés à base de la molécule sélénée TMTSF. Le composé $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ est particulièrement intéressant. A lui, seul il regroupe une multitude d'états fondamentaux. En effet, à température ambiante et à pression ambiante il est métallique, à basses températures son état fondamental est onde de densité de spin. De l'état ODS on peut passer à un état supraconducteur en appliquant une pression de 9 kbar puis à partir de cet état SC il est possible de stabiliser une cascade de phases onde de densité de spin induites sous champ (ODSIC) (Figure 1-6). Ce composé présente aussi une zone de coexistence des deux phases ODS et SC sur une gamme de pression de quelques kbar (Vuletic 2002).

$(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ est l'unique composé de cette famille qui devient supraconducteur à pression ambiante. Cependant, il subit une transition de mise en ordre anionique qui détermine son état fondamental. Ce dernier peut être supraconducteur ou onde de densité de spin selon que la vitesse de refroidissement autour de 24 K est lente ou rapide (voir chapitre 3). Il est possible de stabiliser dans ce composé des phases ondes de densité de spin induites sous champ (lorsque le refroidissement est lent à 24 K). Elles apparaissent vers 6 T (Kwak 1982)(Bando 1982).

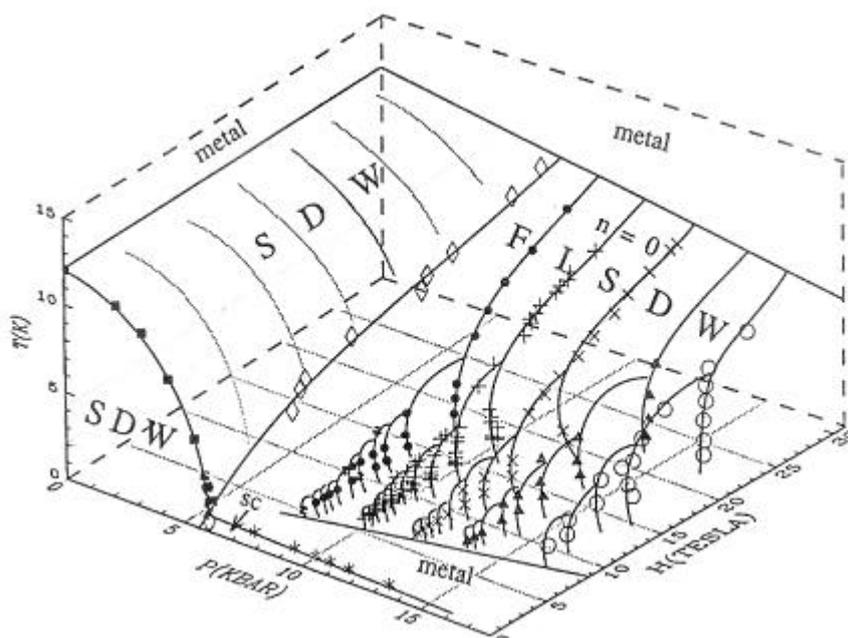


Figure 1-6 : Diagramme de Phases (T,P,H) du composé $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$.

1-1-4 Cross-over dimensionnel

La dimensionalité des conducteurs organiques de la famille $(TM)_2X$ dépend de la température appliquée. Ce changement peut se comprendre aisément en comparant la valeur de la température aux intégrales de transfert t_a , t_b et t_c . Lorsque la température est supérieure à t_b le système est unidimensionnel. A des températures plus basses que t_b , cette valeur devient pertinente et le transport est désormais cohérent dans les plans (a,b) mais reste diffusif suivant la direction c . Pour des températures inférieures à t_c le système devient 3D anisotrope, nous observons alors un comportement en liquide de Fermi. Pour $(TMTSF)_2PF_6$ par exemple t_b est de l'ordre de 100 K, pour des températures supérieures à cette valeur, les résistivités suivant les chaînes et suivant c présentent des lois très différentes, respectivement métalliques et activé. Au dessous de cette valeur de température, qui correspond à un maximum de $\rho_c(T)$, elles tendent graduellement vers un même comportement de type métallique. Pour $(TMTSF)_2ClO_4$, le passage 1D-2D s'effectue à une température de l'ordre de 300 K donc le système n'est jamais unidimensionnel sur toute la gamme de température étudiée.

Des études théoriques ont prévu, que dans cette gamme de température $T < t_b$, le transport suivant c était proportionnel à celui dans les chaînes $\sigma_c \propto \sigma_a$ (soda 1977)(soda 1976).

$$\frac{\sigma_a}{\sigma_c} = \left(\frac{t_a}{t_c}\right)^2 \left(\frac{a}{c}\right)^2$$

Théoriquement, ce rapport ne dépend pas de la température. Dans les $(TM)_2X$ la contraction thermique est importante, $\Delta a/a = 1\%$ entre 300 K et 10 K ce qui correspond à une pression d'environ 6 kbar appliquée à température ambiante (Gallois 1987). Les intégrales de transferts étant affectées par la pression, les rapport t_a/t_c et a/c peuvent ne pas rester constants. Cependant, au dessous de 50 K (Gallois 1987), la contraction thermique devient négligeable et nous pouvons considérer raisonnablement que le rapport σ_a/σ_c soit constant et que le transport suivant c reproduise le transport suivant a .

1-2 Symétrie du paramètre d'ordre supraconducteur dans les sels de Bechgaard

Les conducteurs organiques quasi unidimensionnels ont souvent été considérés comme des supraconducteurs conventionnels à gap isotrope, mais très rapidement ce préjugé a été abandonné, le caractère non conventionnel de l'état supraconducteur a été suggéré par différents auteurs Abrikosov (Abrikosov 1983), Gor'kov *et al* (Gor'kov 1985) et ce très peu de temps après la découverte de la supraconductivité organique.

Jusqu'à présent la symétrie du paramètre d'ordre reste un sujet très controversé, les expériences effectuées pour mieux connaître le gap supraconducteur ne sont pas concluantes.

Dans ce chapitre, nous relatons les expériences et les théories les plus importantes qui ont tenté de répondre à cette question.

1-2-1 Les résultats expérimentaux :

- Avec ou sans nœuds ?

Si le gap supraconducteur ne présente pas de nœud comme dans le cas d'une symétrie s , le taux de relaxation RMN et la conductivité thermique présentent un comportement exponentiel en température. Par contre, si le gap présente des nœuds, les excitations apparaissent même à très basses températures et le comportement de ces grandeurs en fonction de la température est une loi de puissance.

Lee *et al*, montrent clairement l'existence de nœuds dans $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ (Lee 2002) grâce au comportement en loi de puissance, dans la phase SC, du taux de relaxation RMN en fonction de la température (Figure 1-7), la courbe de résistivité permet de s'assurer que le système soumis à la même pression de 7 kbar n'est pas dans une phase de coexistence SC-ODS (Vuletic 2002).

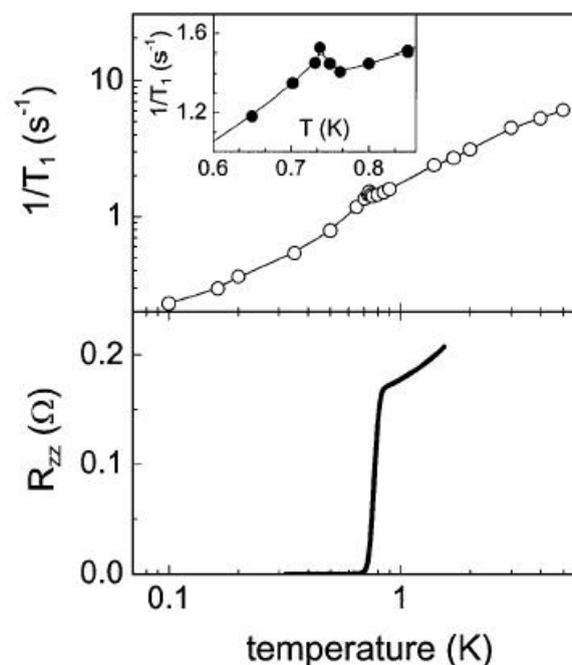


Figure 1-7 : Taux de relaxation RMN du ^{77}Se ($\mu_0\text{H}=1.43$ T dirigé suivant la direction a) et résistance en fonction de la température du composé $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ (Lee 2002).

Takigawa *et al* (Takigawa 1987) ont mis en évidence un régime en T^3 du taux de relaxation de $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$, dans la phase SC, ce qui est un signe de présence d'excitations à basses températures (Figure 1-8). Les résultats ne descendant pas au dessous de $T_c/2$ il n'est pas évident d'affirmer la présence de nœuds dans le gap.

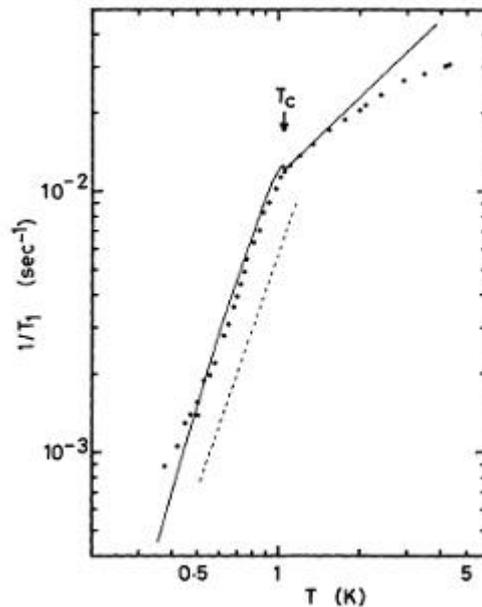


Figure 1-8 : Taux de relaxation en fonction de la température du composé $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ dans l'état relaxé (Takigawa 1987)

Des mesures de conductivité thermique effectuées sur $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ dans l'état supraconducteur (Belin 1997) montrent que la conductivité thermique normalisée dans l'état SC est exponentielle en température (Figure 1-9).

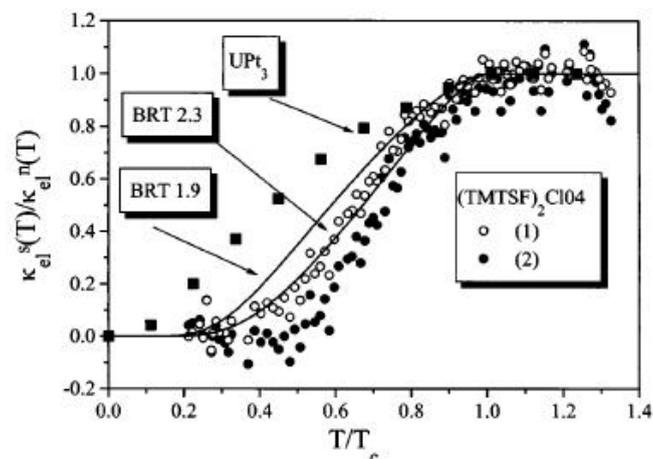


Figure 1-9 : Conductivité thermique (normalisée) en fonction de la température (normalisée) du composé $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ (Belin 1997).

Ceci serait une preuve que le gap de $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ ne présente pas de nœuds. Mais étant donné que dans $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ il y a ouverture d'un gap d'anion il n'est pas exclu que les nœuds soient masqués par ce gap d'anions. Il est donc possible que le gap de $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ ne garde pas le même signe sur toute la surface de Fermi mais que les nœuds qui devraient être présents ne sont pas visibles dans l'expérience.

- **Singulet ou triplet ?**

Les fonctions d'ondes des paires d'électrons supraconducteurs $|\mathbf{y}(1,2)\rangle$ sont composées de deux parties: une fonction orbitale $|\mathbf{j}(1,2)\rangle$ et une fonction de spin $|\mathbf{c}(1,2)\rangle$.

$$|\mathbf{y}(1,2)\rangle = |\mathbf{j}(1,2)\rangle \otimes |\mathbf{c}(1,2)\rangle$$

$|\mathbf{y}(1,2)\rangle$ est antisymétrique dans l'échange des deux électrons : $|\mathbf{y}(1,2)\rangle = -|\mathbf{y}(2,1)\rangle$. Les électrons ont un spin 1/2 qui peut être orienté vers le haut \uparrow ou vers le bas \downarrow selon l'axe de quantification considéré, S est la somme des spins des deux électrons et Sz la projection sur l'axe.

Pour respecter l'antisymétrie de la fonction d'onde deux cas sont possibles :

- Si la partie spin, $|\mathbf{c}(1,2)\rangle$, de la fonction d'onde est antisymétrique S = 0:

$$|\mathbf{c}(1,2)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) \quad S_z=0$$

la partie orbitale $|\mathbf{j}(1,2)\rangle$ doit être symétrique. Dans ce cas le paramètre d'ordre est de type singulet (s,d,...).

- Si $|\mathbf{c}(1,2)\rangle$ est symétrique S=1 :

$$\left\{ \begin{array}{l} |\mathbf{c}(1,2)\rangle = |\uparrow\uparrow\rangle, \quad S_z = 1 \\ |\mathbf{c}(1,2)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle), \quad S_z = 0 \\ |\mathbf{c}(1,2)\rangle = |\downarrow\downarrow\rangle, \quad S_z = -1 \end{array} \right.$$

la partie orbitale doit être antisymétrique et le paramètre d'ordre est de type triplet (p,f,...)

Limite de Pauli :

L'une des expériences les plus pertinentes consiste à comparer le champ magnétique critique à la limite de Pauli. En effet, dans le cas d'un couplage singulet, les spins sont de sens opposés et la paire est brisée par l'application d'un champ magnétique de l'ordre de $H_{p(T=0)} = 1.84T_{c(H=0)}$. Dans le cas d'un couplage triplet si le champ est orienté dans le même sens que les deux spins, il faut appliquer un champ magnétique plus intense pour briser la paire (Figure 1-10).

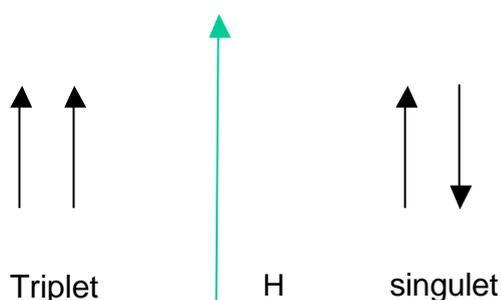


Figure 1-10 : action d'un champ magnétique sur une paire de type singulet et une paire de type triplet.

Dans le cas des conducteurs organiques quasi-unidimensionnels la température critique est de l'ordre de 1 K, on s'attend donc à avoir une limite de Pauli H_p de l'ordre de 2 Tesla

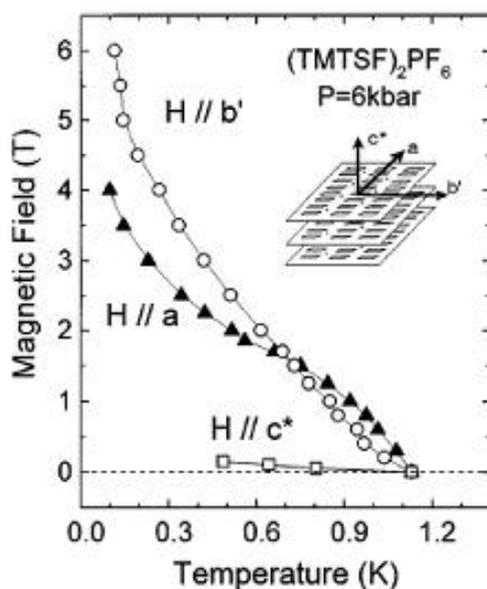


Figure 1-11 : Diagramme de phases (H,T) du composé (TMTSF)₂PF₆ obtenu par mesures de magnétorésistance (Lee 1997)

Dans $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$, Lee *et al* (Lee 1997) observent un champ critique qui atteint au moins deux fois la valeur de la limite de Pauli, ce résultat a aussi été observé sur $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ (Lee 1995)(Oh 2004). Ces résultats pourraient être le signe d'une supraconductivité de type triplet. Cependant, ils peuvent être interprétés autrement. En effet, d'après Shimahara (Shimahara 2000), les deux appariements singulet et triplet peuvent coexister. En présence d'un fort champ magnétique l'appariement triplet est plus stable. Il est donc difficile de savoir si l'état est tout le temps triplet ou uniquement à fort champ.

Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) :

Les expériences de RMN sur les noyaux ^{77}Se sur $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ mettent en évidence une susceptibilité de spin indépendante constante avant et après la transition supraconductrice. Le déplacement de Knight n'est pas du tout affecté par la transition supraconductrice (Figure 1-12), ce résultat est en faveur d'une supraconductivité de type triplet (Lee 2002). Cependant, les pulses radiofréquences appliquées sont capables de chauffer les électrons, ce qui peut provoquer une transition momentanée vers l'état normal. De plus, le système relaxe rapidement ($50\mu\text{s}$) donc il n'est pas facile de vérifier ce changement brusque de température. Il se peut donc que la susceptibilité soit constante parce que pendant la mesure RMN, le système ne demeure plus supraconducteur. Cette étude demande à être revue.

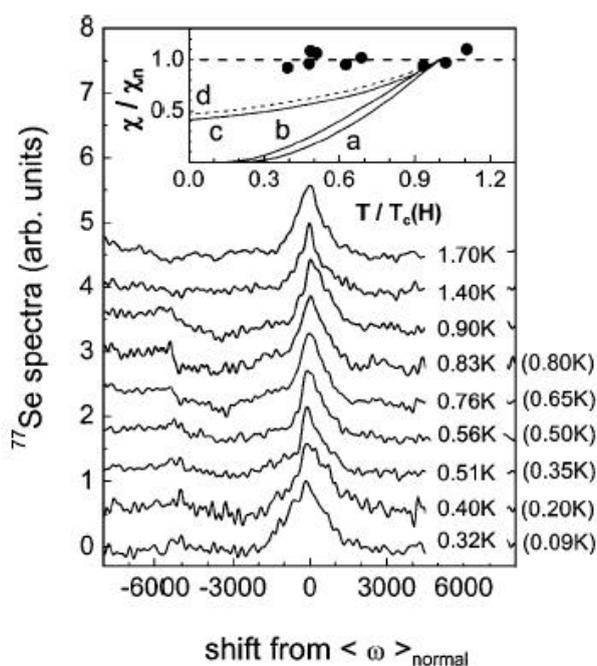


Figure 1-12 : Dépendance en température du déplacement de Knight au voisinage de la transition supraconductrice dans le composé $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ sous pression (Lee 2002).

1-2-2 Etudes théoriques

Très tôt après la découverte de la supraconductivité organique, Abrikosov (Abrikosov 1983) a proposé un travail théorique où une supraconductivité de type triplet était envisageable pour certaines interactions électron-électron mais il est difficile d'interpréter un tel résultat dans le cadre d'une théorie expliquant la totalité de la physique des quasi 1D organiques. En effet, il est possible de trouver un régime dans lequel une supraconductivité de type triplet est stable mais cela nécessite que le système soit unidimensionnel jusqu'à de très basses températures. Or la phase antiferromagnétique ou les phases induites sous champ ne sont stabilisées que dans un système bi ou tri-dimensionnel. Ainsi, plusieurs théories ont vu le jour tentant d'expliquer pourquoi on observait des manifestations de supraconductivité de type triplet.

Bourbonnais *et al* ont proposé un modèle où l'appariement se faisait grâce à des fluctuations antiferromagnétiques et donnait lieu à une supraconductivité de type d avec un gap qui présente un changement de signe le long de la surface de Fermi (Bourbonnais 1988).

D'après une récente approche de groupe de renormalisation (Nickel 2005), une supraconductivité de type triplet f est possible mais pour une petite fenêtre comparée à la possibilité d'avoir une supraconductivité de type singulet d.

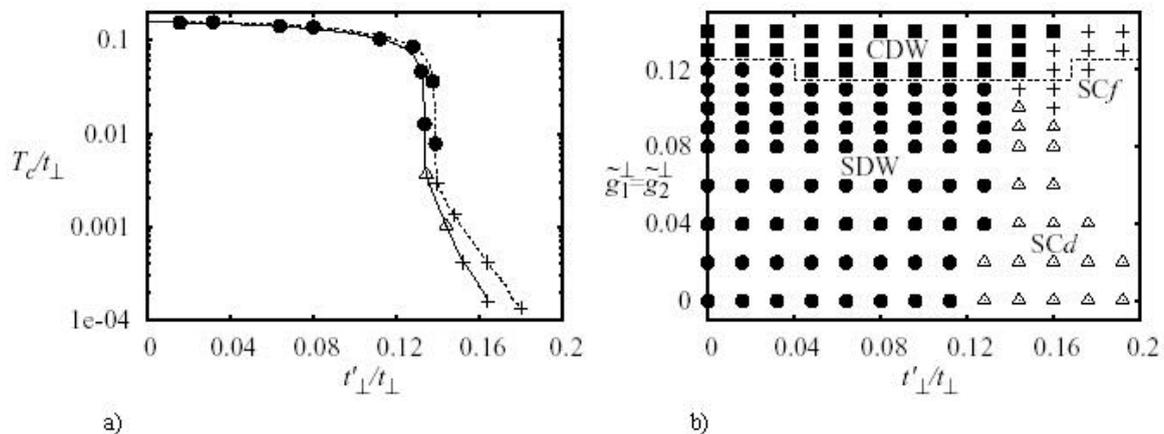


Figure 1-13 : Stabilisation des différentes phases en fonction du rapport t'_{\perp}/t_{\perp} (les ronds noirs représentent la phase ODS, les carrés noirs la phase ODC, les triangles gris une supraconductivité de type d, les + une supraconductivité de type f (Nickel 2005).

En effet, ils ont étudié la stabilité de différentes phases en variant deux paramètres t'_{\perp}/t_{\perp} et g_{\perp}^{\perp} . t_{\perp} et t'_{\perp} représentent les intégrales de transfert perpendiculairement aux chaînes (respectivement premiers et second voisins) et g_{\perp}^{\perp} représente l'interaction coulombienne interchaînes. Augmenter le rapport t'_{\perp}/t_{\perp} permet de décrire le système quand il soumis à une

pression plus importante. En effet, en augmentant la pression les chaînes se rapprochent les unes des autres, les orbitales atomiques se chevauchent d'avantage, ce qui amplifie la valeur des intégrales de transfert

Dans un premier temps le calcul a été effectué pour $g_{\perp}^{\perp} = 0$. Cette configuration permet de stabiliser une phase ODS pour les faibles valeurs de t'_{\perp}/t_{\perp} et une phase supraconductrice de type singulet \underline{d} pour t'_{\perp}/t_{\perp} de l'ordre de 0.12 (Figure 1-13 b). En effet, pour des faibles valeurs de t'_{\perp}/t_{\perp} , le système est presque unidimensionnel. La surface de Fermi présente une bonne propriété d'emboîtement, la phase Onde de Densité de Spin est donc stabilisée. Lorsque le chevauchement augmente perpendiculairement aux chaînes, le système devient moins unidimensionnel. La surface de Fermi devient plus gondolée, ce qui implique une diminution des fluctuations antiferromagnétiques. La phase ODS n'est donc plus stable. Par contre, les fluctuations antiferromagnétiques qui restent peuvent assurer l'appariement supraconducteur.

En tenant compte du processus umklapp il est possible de stabiliser successivement une phase ODS, une supraconductivité de type d et une supraconductivité de type f (Figure 1-13 a).

Cependant il y a plus de chance de stabiliser une supraconductivité de type \underline{d} si l'état de départ est une phase onde de densité de spin (ODS) et une supraconductivité de type triplet f si l'état fondamental à plus basse pression est une onde de densité de charge (ODC). Les deux appariements \underline{d} et \underline{f} sont donc probables car ces deux phases ODS et ODC ont déjà été observées dans les composés $(TM)_2X$.

Ce scénario d'appariement supraconducteur via les fluctuations antiferromagnétiques est proposé pour plusieurs systèmes où une phase magnétique côtoie une phase supraconductrice. C'est le cas notamment, pour les supraconducteurs organiques quasi unidimensionnels, les supraconducteurs organiques quasi bidimensionnels et les cuprates. Pour les composés de la famille $(TM)_2X$, la phase magnétique n'est jamais bien loin de la phase supraconductrice. On peut passer de l'une à l'autre par la pression comme dans le cas de $(TMTSF)_2PF_6$, par un refroidissement rapide dans $(TMTSF)_2ClO_4$, par alliage (ClO_4-ReO_4) , par l'application d'un champ magnétique (les phases ondes de densité de spins induites sous champ). Béal-Monod *et al* montrent que la symétrie triplet \underline{p} est peu probable si l'appariement s'effectue par des fluctuations de spin (Béal-Monod 1986).

1-3 Effet des impuretés non magnétiques

1-3-1 Introduction

L'introduction d'impuretés non magnétiques dans un supraconducteur permet de savoir s'il est conventionnel ou non. En effet, dans le cadre de la théorie BCS (de type singulet s), les fonctions d'ondes qui forment la paire de Cooper sont invariantes par inversion du temps. La présence d'une impureté magnétique brise cette symétrie. Une façon plus simple pour comprendre le phénomène est de dire que l'impureté magnétique peut renverser le spin d'une des deux quasi-particules. Les deux spins étant de signes opposés dans un appariement singulet de type s , la paire se retrouve dans un état non favorable énergétiquement et elle est brisée. Par contre, si l'impureté est non magnétique, elle ne brise pas cette symétrie et par conséquent n'affecte pas l'état supraconducteur (Anderson 1959), (Matthias 1958).

En introduisant des impuretés non magnétiques trois cas peuvent se présenter selon la nature du gap. Un gap isotrope de type s ne dépend pas du moment \mathbf{k} , une forte diffusion élastique qui modifie les moments \mathbf{k} , ne va donc pas affecter la valeur du gap (Figure 1-14 a). Par contre pour un gap s anisotrope, dont l'amplitude varie mais qui garde le même signe, les impuretés vont réduire sa valeur mais n'arriveront pas à l'annuler. Le cas qui nous intéresse est celui d'un gap anisotrope et dont le signe change (singulet d , triplet p , f ...). En présence d'impuretés non magnétiques les électrons diffusés, voient leurs moments changer de direction. En effectuant une moyenne sur toutes les diffusions, le gap diminue et finit par disparaître en présence d'un taux suffisant d'impuretés (Figure 1-14 b).

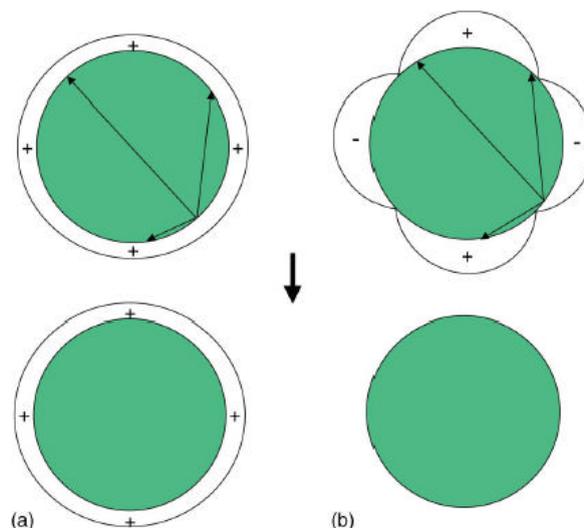


Figure 1-14 : a) Diffusion par des impuretés dans le cas d'un gap qui garde le même signe. b) Diffusion par des impuretés dans le cas d'un gap qui ne garde pas le même signe.

1-3-2 Equation d'Abrikosov Gorkov :

Introduction

Abrikosov *et al* (Abrikosov 1961) ont déterminé une équation qui décrit la diminution de la température critique supraconductrice en fonction des impuretés magnétiques.

$$\ln\left(\frac{T_{C0}}{T_C}\right) = \Psi\left(\frac{1}{2} + \frac{aT_{C0}}{2pT_C}\right) - \Psi\left(\frac{1}{2}\right)$$

Ψ étant la fonction digamma et $a = \frac{\hbar}{2t k_B T_{C0}}$, T_{C0} et T_C désignent respectivement, la température critique des échantillons pur et impurs. Cette équation est très intéressante puisqu'elle a aussi pu être appliquée à d'autres systèmes. En effet, il est possible de décrire grâce à cette équation, la diminution de la température critique d'un supraconducteur non conventionnel et qui présente des nœuds en présence d'impuretés non magnétiques (Larkin 1965) (Suzumura 1998) (Maki 2004). Elle permet aussi de reproduire la chute de la température critique d'une phase onde de densité de spin en présence d'impuretés non magnétiques (Dora 2002). Elle nous sera d'une grande utilité pour l'explication des résultats du chapitre 4.

Exemple : Sr₂RuO₄

Sr₂RuO₄ représente un bon exemple pour comprendre l'effet des impuretés non magnétiques sur l'état supraconducteur. Au début des années 90, Maeno et al découvrent la supraconductivité dans ce composé, cependant ils rencontrent un problème, la température critique varie énormément d'un échantillon à un autre (de 1.5 K à 0.1 K). Une analyse par spectroscopie a révélé la présence, dans l'échantillon de basse T_c, d'aluminium qui est une impureté non magnétique. La température critique et la résistivité résiduelle de chaque échantillon ont été reportées sur un graphe. La résistivité résiduelle était définie comme le terme constant du fit $\rho = \rho_0 + AT^2$. Ces points étaient parfaitement ajustés par l'équation d'Abrikosov Gorkov.

Une autre série d'expériences a vu le jour, mais cette fois en utilisant des impuretés contrôlées et ont abouti au même résultat (Mao 1999) (Figure 1-15).

De cette découverte a germé l'idée de supraconductivité de type triplet dans Sr₂RuO₄. Les expériences de RMN, ont ensuite consolidé cette intuition. En effet, Ishida et al (Ishida 1998) (Ishida 2001) montrent que la susceptibilité de spin déterminée par le déplacement de Knight ne varie pas lorsque Sr₂RuO₄ devient supraconducteur, ce qui serait une preuve pertinente

d'un appariement de type triplet. Cependant, il faut s'assurer dans ce cas que les électrons ne sont pas chauffés localement par la mesure. Dans ce cas, la susceptibilité peut sembler constante car les électrons ne sont plus supraconducteurs au moment de la mesure.

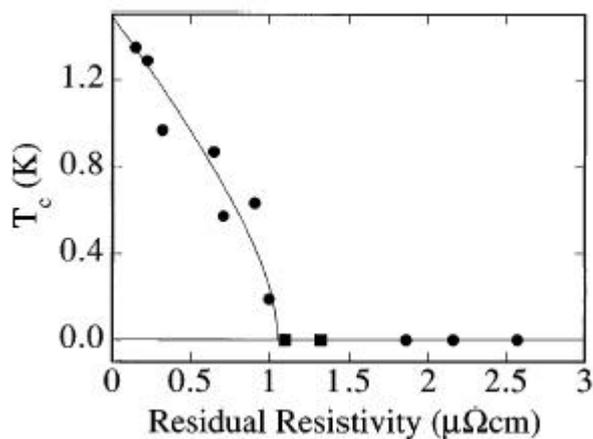


Figure 1-15 : Variation de la température critique en fonction de la résistivité résiduelle dans le composé Sr_2RuO_4 (Mao 1999)

CHAPITRE 2 : Dispositif expérimental

Au cours de cette thèse nous avons exploré deux axes, l'effet des impuretés non magnétiques sur la supraconductivité de $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ et la détermination des champs magnétiques critiques de $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ suivant les trois axes a , b' et c^* .

L'accès aux très basses températures et aux forts champs magnétiques représente deux paramètres cruciaux pour notre étude. En effet, la température critique de $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ étant de 1.2 K et diminuant avec le taux d'impuretés, il est important d'atteindre des températures de l'ordre de $T_c(\text{pur})/20$ afin de sonder la plus large plage possible de températures. Il faut aussi pouvoir appliquer un champ magnétique assez fort pour supprimer la supraconductivité.

Ce chapitre est donc consacré aux techniques qui nous ont permis de mener à bien notre projet.

2-1 Les échantillons

2-1-1 Présentation

Les échantillons ont été synthétisés par la méthode d'électrocrystallisation par Klaus Bechgaard, le chimiste qui a réalisé, il y a plus d'un quart de siècle le premier supraconducteur organique, $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ (Jérôme 1980).

Nous disposons de plusieurs lots de $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ purs, qui ont servi à l'étude de la T_c en fonction de la vitesse de refroidissement (chapitre 3) et aux mesures sous champ magnétique (chapitre 5). Les alliages $(\text{TMTSF})_2(\text{ClO}_4)_{1-x}(\text{ReO}_4)_x$ nous ont été fournis au fur et au mesure en fonction des résultats obtenus (chapitre 4).

Par souci de reproductibilité, nous avons mesuré simultanément deux échantillons de même concentration à chaque expérience.

Les dimensions caractéristiques des cristaux choisis pour les mesures de transport transverse sont de l'ordre de $1.5*0.3*0.15 \text{ mm}^3$ suivant les trois directions a , b , c . Les échantillons se présentent sous forme d'aiguilles noires à faces brillantes.

2-1-2 Réalisation des contacts électriques

Il est important que les contacts électriques soient les moins résistifs possibles. Le courant injecté chauffe localement l'échantillon d'autant plus que la résistance du contact est élevée. Il peut en résulter deux fâcheuses conséquences. Le réchauffement étant localisé sur l'échantillon, le thermomètre ne détecte pas cette variation et peut sous estimer la température réelle de l'échantillon. D'un autre coté, l'application d'un courant sur un contact résistif risque de le détériorer et d'augmenter d'avantage sa résistance.

Les contacts sont donc réalisés avec beaucoup de soin. A l'aide de masques, nous déposons de l'or évaporé sous vide sur quatre plots, qui vont servir pour la mesure en quatre points. Si l'on désire mesurer la résistance suivant a (l'axe des chaînes), les quatre dépôts d'or sont des anneaux entourant l'échantillon, alignés suivant a . Nous préférons mesurer la résistance suivant l'axe c , qui est la direction la moins conductrice. En effet, elle est plus facile à mesurer et est moins sensible aux cassures. Pour obtenir cette configuration, deux plots d'or sont déposés de chaque coté sur les faces (a,b) , (Figure 2-1) Pour la mesure de ρ_c nous ne pouvons pas aligner 4 contacts suivant l'axe c . Cependant, l'anisotropie de résistivité est si grande ($\rho_c/\rho_a=10^4$ à toutes températures) que la position des 2 contacts I et V sur des faces (ab) est indifférente, les plans (ab) étant des équipotentielles.

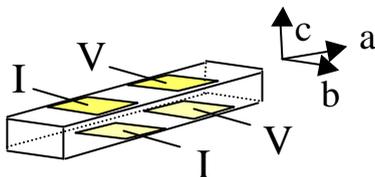


Figure 2-1 : Disposition des contacts électriques pour les mesures de transport perpendiculairement à l'axe des chaînes suivant c^*

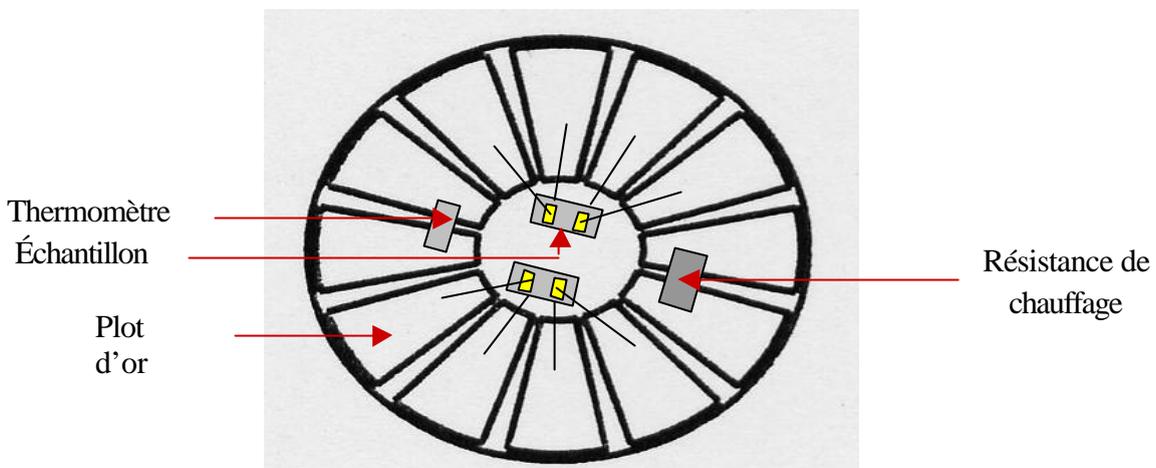


Figure 2-2 : Emplacement des échantillons, de la résistance de chauffage et du thermomètre sur la plaque de saphir.

Ensuite, des fils d'or de $17.5\mu\text{m}$ de diamètre sont collés sur les plots d'or grâce à de la laque d'argent.

Les échantillons sont disposés, ainsi que la résistance de chauffage et le thermomètre, sur une plaque en saphir, isolant électrique mais excellent conducteur thermique (Figure 2-2). Ce dispositif nous offre un maximum de précision sur la température des échantillons et une perception quasi instantanée des variations thermiques. L'ensemble est inséré dans un support en laiton (Figure 2-3). Les connexions électriques sont assurées grâce à des plots d'or déposés sur le saphir, puis à l'aide de picots montés sur ressorts (pour compenser les contractions thermiques) traversant le couvercle, les reliant ainsi au reste du montage.

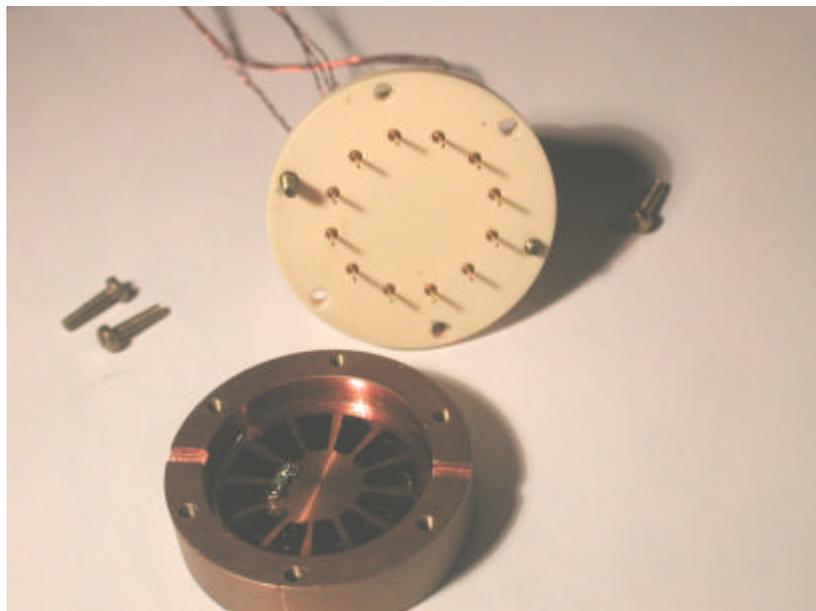


Figure 2-3 : Photographie du porte-échantillon montrant la plaque de saphir dans son support de laiton et le couvercle avec les picots montés sur ressorts.

2-2 Mesures de Transport

Nous avons utilisé les mesures de transport pour caractériser nos échantillons. Cela consiste à injecter un courant I et mesurer la tension V entre les bornes de l'échantillon. La résistance est déduite de $V=R*I$. Cette méthode est simple et efficace à condition de prendre certaines précautions.

La condition sine qua non pour appliquer cette méthode est que la résistance du voltmètre, R_V , soit très supérieure à la résistance que l'on veut mesurer. Autrement une partie non

négligeable du courant injecté passe à travers le voltmètre. Les mesures obtenues ne sont alors pas fiables car nous ne connaissons plus la valeur du courant qui traverse l'échantillon.

Il existe 2 configurations possibles, les mesures en 2 points et en 4 points. Quand la mesure est en deux points (Figure 2-4), nous mesurons la résistance des contacts électriques (r_1) et des fils de mesure en série (r_2) avec celle de l'échantillon (R) (représenté dans la configuration par simplicité) (Figure 2-4). La tension mesurée est :

$$V = (R + r_1 + r_2) * I.$$

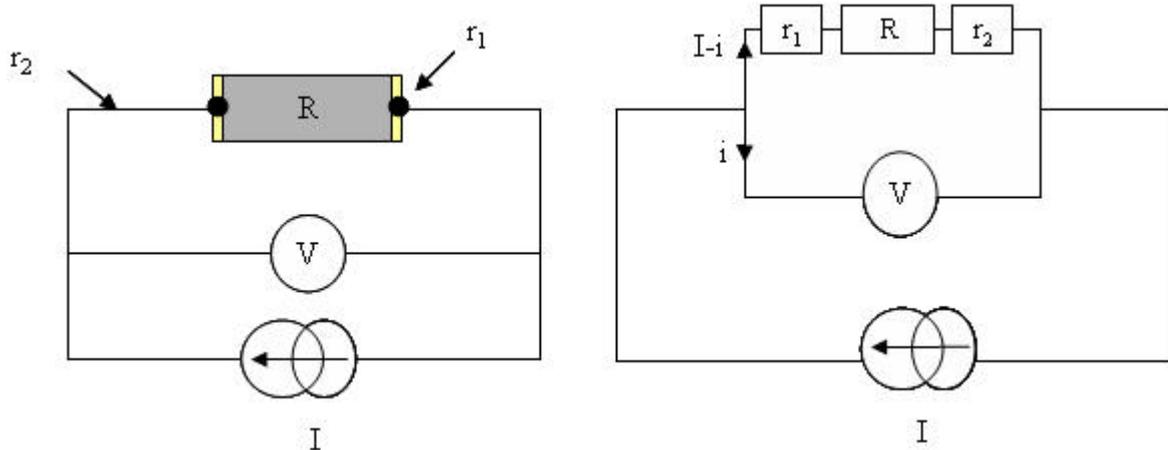


Figure 2-4 : Schéma de la mesure en deux points

Cette méthode est intéressante lorsque la résistance de l'échantillon est beaucoup plus importante que celle des contacts et des fils. Dans notre cas les résistances de contact sont de l'ordre de 1 à 10 Ω , les résistances des fils de mesures sont de l'ordre de 200 Ω et la résistance de l'échantillon est de l'ordre de 100 Ω à 300 K mais atteint quelques dixièmes d' Ω juste au dessus de la transition supraconductrice. Nous ne pouvons donc pas adopter la mesure en deux points.

Dans le cas d'une mesure en quatre points (Figure 2-5), le courant passe presque entièrement par l'échantillon car $R_V + r_1 + r_2 \gg R$.

Grâce à la mesure en 4 points, seule la résistance de l'échantillon est mesurée. Cette méthode est plus appropriée à notre cas car la résistance de l'échantillon peut être très faible par rapport aux résistances de contacts et des fils de mesure.

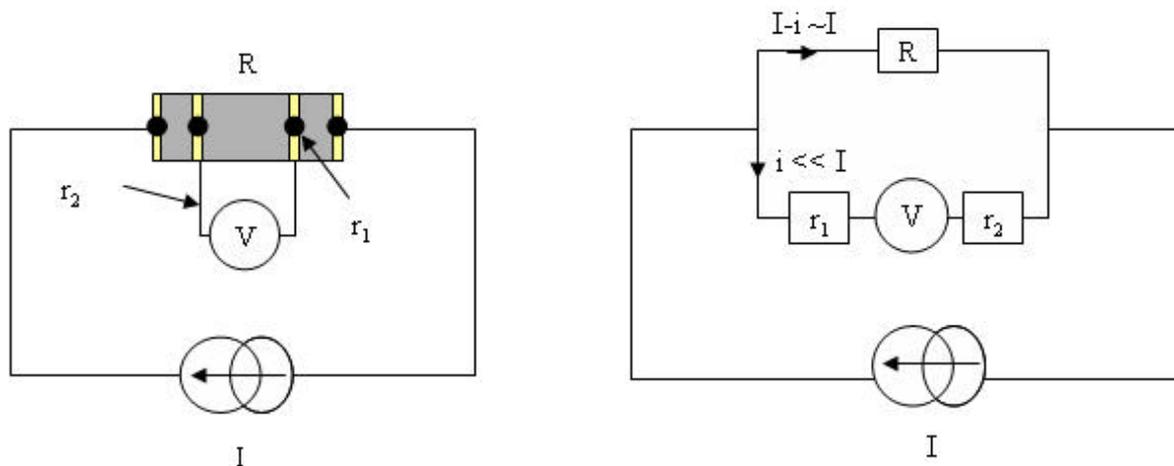


Figure 2-5 : Schéma de la mesure en 4 points

Toujours dans le souci de chauffer le moins possible les contacts électriques des échantillons, nous avons utilisé un courant alternatif d'amplitude minimum permettant d'avoir un bon rapport signal sur bruit, typiquement $1\mu\text{A}$, et de basse fréquence ($<100\text{ Hz}$) et nous avons mesuré la tension grâce à un amplificateur à détection synchrone (lock-in).

Pour obtenir la valeur de la résistivité, il suffit de diviser la résistance par le rapport l/S où l est la distance entre les deux contacts de tension (ici l'épaisseur suivant c) et S la section que traverse le courant soit la surface (ab). L'épaisseur des échantillons est de l'ordre de $100\ \mu\text{m}$.

A température ambiante, la résistance vaut typiquement $100\ \Omega$. Le rapport l/S est à peu près égal à $3\ \text{cm}^{-1}$, ce qui donne une résistivité à l'ambiante de l'ordre de $\rho_c=30\ \Omega\text{cm}$.

2-3 Cryogénie et champ magnétique

Les fluides cryogéniques les plus utilisés pour les expériences à basse température sont l' ^3He et l' ^4He . Ce sont deux isotopes de l'Hélium : l' ^4He est l'isotope le plus répandu dans la nature et l' ^3He est plus rare. L' ^4He et l' ^3He à l'état liquide permettent d'atteindre respectivement $4.2\ \text{K}$ et $3.2\ \text{K}$. Il est possible d'atteindre des températures plus basses en abaissant la tension de vapeur de ces liquides. On peut ainsi descendre, au mieux, à $0.9\ \text{K}$ pour l' ^4He et à $0.3\ \text{K}$ pour l' ^3He en utilisant des pompes très puissantes. Pour atteindre des températures plus basses il faut utiliser un mélange $^3\text{He}-^4\text{He}$ et pomper l' ^3He dans ce mélange, c'est ce qui se produit dans un réfrigérateur à dilution.

2-3-1 Principe de base d'un réfrigérateur à dilution :

Le principe de base est assez simple à comprendre à partir du diagramme de phases (T,X) (Figure 2-6), où T désigne la température et X la concentration d' ^3He dans le mélange ^3He - ^4He .

Au-dessous du point tricritique, qui est à 0.86 K, le mélange ^3He - ^4He se sépare en deux phases : une phase riche en ^3He dite « phase concentrée » et une phase pauvre en ^3He dite « phase diluée ». La concentration d' ^3He dans la phase diluée est donnée par la ligne d'équilibre à gauche du point tricritique et la concentration dans la phase riche est représentée par la ligne à droite du point tricritique. Par exemple à $T = 0.5$ K, le mélange se sépare en une phase concentrée à 90 % d' ^3He et une phase diluée à 23 % d' ^3He .

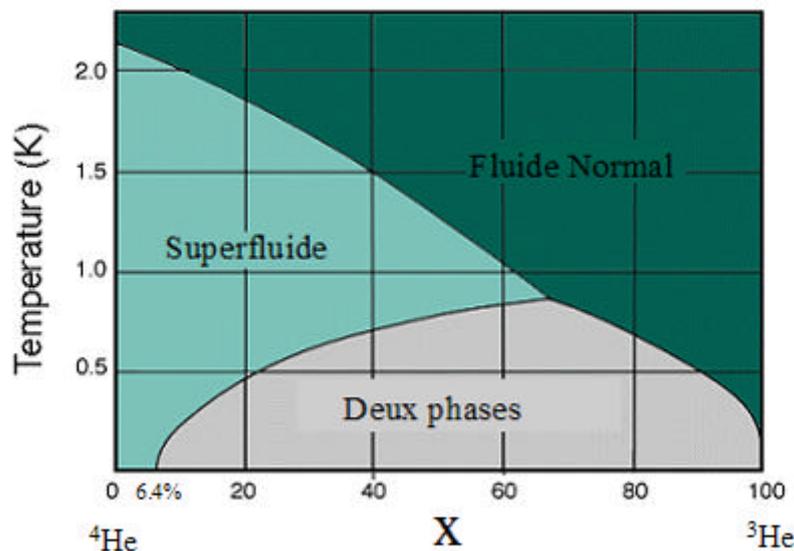


Figure 2-6 : Diagramme de phases T-X (taux d' ^3He) du mélange ^3He - ^4He .

La phase riche en ^3He a une plus faible densité que la phase diluée riche en ^4He , la phase concentrée flotte donc sur la phase diluée.

L' ^4He est superfluide et se comporte comme un vide par rapport à l' ^3He . L' ^3He de la phase diluée peut donc être considéré comme un gaz parfait dans l' ^4He en équilibre avec l' ^3He de la phase concentrée. En pompant de l' ^3He de la phase diluée, l'équilibre entre les deux phases est modifié. Pour retrouver l'état d'équilibre, des atomes d' ^3He de la phase concentrée passent dans la phase diluée. Le passage d'un atome d' ^3He de la phase riche à la phase diluée s'accompagne d'un effet frigorifique semblable à celui produit en pompant sur un liquide unique.

Le fait que la concentration d' ^3He reste finie même très proche du zéro absolu est crucial : il est toujours possible d'extraire des atomes d' ^3He même aux températures les plus basses, le système peut donc toujours être entretenu.

2-3-2 Cryostat à dilution :

Le mélange ^3He - ^4He se trouve initialement dans un réservoir à température ambiante. Il est d'abord refroidi à 4.2 K par thermalisation du capillaire le contenant dans le bain d' ^4He liquide. Ensuite le mélange est condensé à 1.5 K en utilisant une détente Joule-Thomson. Puis il est injecté dans la chambre de mélange où la démixtion a lieu (Figure 2-7). L' ^3He de la phase diluée est extrait du mélange par pompage, l' ^3He ainsi extrait s'évapore dans le bouilleur.

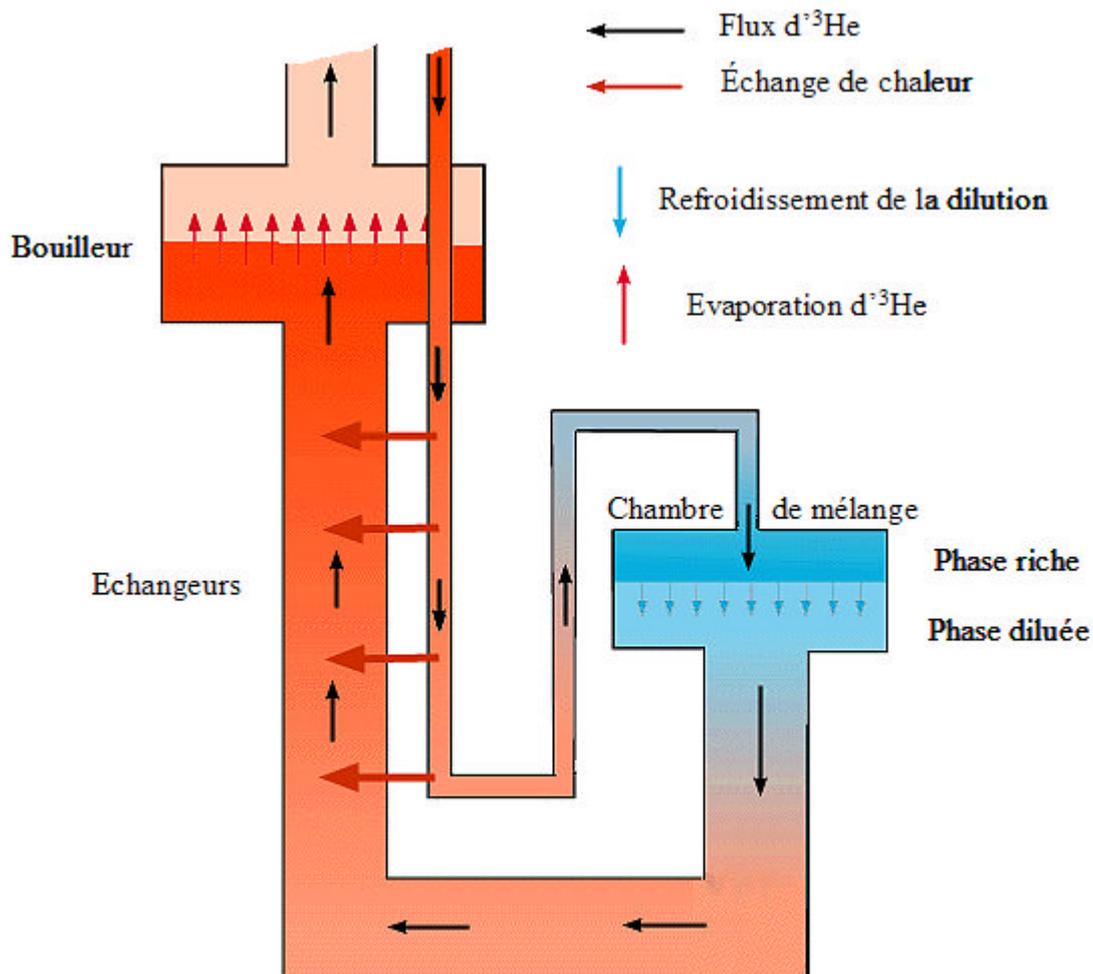


Figure 2-7 : Réfrigérateur à Dilution, les zones les plus froides sont représentées en bleu et les zones les plus chaudes en rouge.

Ce gaz pompé est ensuite réinjecté dans la chambre. L'apport de chaleur lors de l'injection est limité par des échangeurs qui assurent une bonne thermalisation entre le flux d' ^3He chaud injecté et celui d' ^3He froid pompé de la phase diluée. Les deux flux circulent à contre courant dans des capillaires concentriques pour une thermalisation maximale. La température de base d'un réfrigérateur à dilution dépend fortement des échangeurs. D'autre part, pour obtenir des basses températures, il est important de minimiser les vibrations des pompes qui entraînent des « vagues » dans la chambre de mélange et donc un échauffement de celle-ci. Enfin, l'injection d'un courant de mesure dans l'échantillon entraîne un chauffage du bain par effet Joule principalement au niveau des contacts électriques. La qualité des contacts est donc importante pour des mesures physiques à basse température.

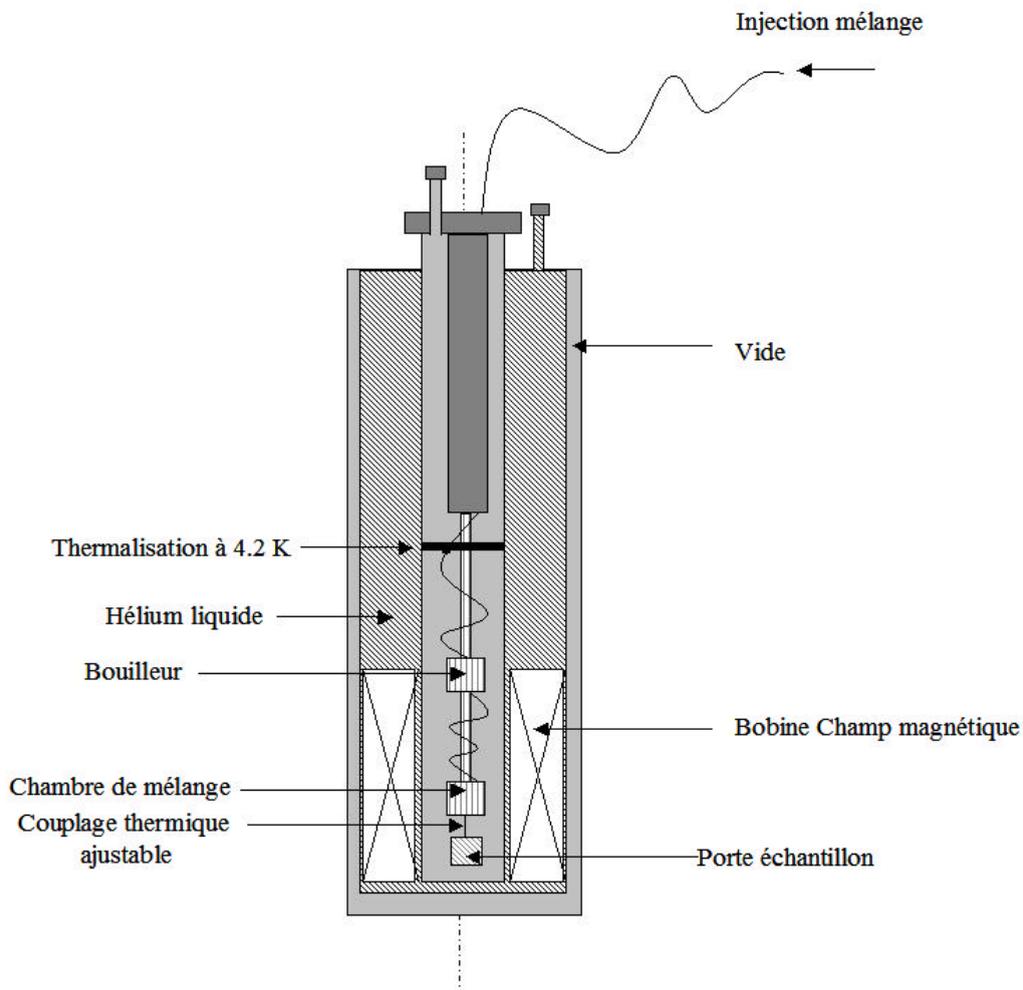


Figure 2-8 : Schéma du cryostat équipé d'un réfrigérateur à dilution et d'une bobine champ magnétique.

L'utilisation d'un réfrigérateur à dilution est indispensable pour effectuer la majeure partie de nos expériences. Cette technique nous permet d'atteindre 50 mK, ce qui représente la valeur très satisfaisante de $T_c/20$.

Notre cryostat est équipé d'un réfrigérateur à dilution et d'une bobine supraconductrice qui délivre un champ magnétique vertical de 8 Tesla (Figure 2-8). Nous avons réalisé grâce à ce dispositif l'essentiel de nos expériences sur les alliages $(TMTSF)_2(ClO_4)_{1-x}(ReO_4)_x$.

2-3-3 Champ magnétique orientable :

La détermination avec précision des champs magnétiques critiques de $(TMTSF)_2ClO_4$ a été accomplie, au Quantum Materials Laboratory de l'Université de Kyoto au Japon dans l'équipe du Pr Y.Maeno, grâce à un dispositif ingénieux. Ce montage est composé de deux bobines supraconductrices imbriquées l'une dans l'autre. La première, verticale, délivre un champ magnétique de 3 Tesla. La seconde, horizontale, fournit un champ de 5 Tesla. Il est possible ensuite en combinant les deux champs d'obtenir une composante inclinée d'un angle Θ (Figure 2-9).

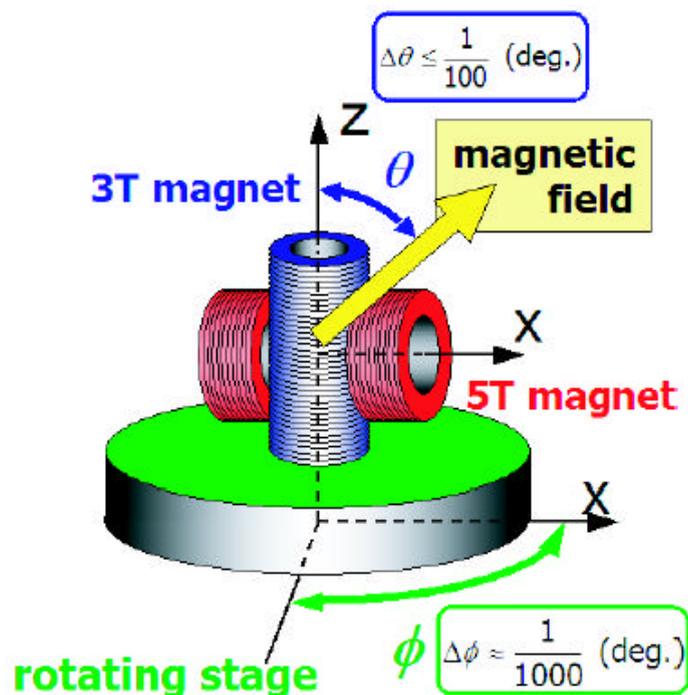


Figure 2-9 : Champ magnétique fourni par les deux bobines horizontale et verticale.

En choisissant rigoureusement les amplitudes des 2 champs, il est possible de garder la même amplitude du champ résultant et de varier uniquement l'angle Θ . Les amplitudes pouvant prendre des valeurs négatives, Θ varie de 0 à 180 degrés. Ensuite grâce à un support rotatif il

est possible de tourner le champ obtenu de 360 degrés dans le plan horizontal. La précision sur l'angle θ est de l'ordre du centième de degrés et du millième de degrés pour l'angle ϕ .

Le cryostat est aussi équipé d'un réfrigérateur à dilution dont la température de base est de 60 mK.

2-4 Principe de base de la résonance paramagnétique électronique

La résonance paramagnétique électronique (RPE) permet de détecter les spins libres dans un système et de remonter à la susceptibilité de spin. Nous avons eu recours à cette méthode pour vérifier si les alliages $(\text{TMTSF})_2(\text{ClO}_4)_{1-x}(\text{ReO}_4)_x$ présentaient des impuretés magnétiques ou non à basse température. Le principe est assez simple à comprendre :

En l'absence de champ magnétique, l'énergie de l'état fondamental d'un spin est dégénérée. L'application d'un champ magnétique statique B lève cette dégénérescence (Figure 2-10). La différence d'énergie $\Delta = g\mu_B B$ entre ces deux états est une fonction linéaire du champ magnétique statique B , g est le facteur de Landé de l'électron ($g=2$ pour l'électron libre) et μ_B est le magnéton de Bohr.

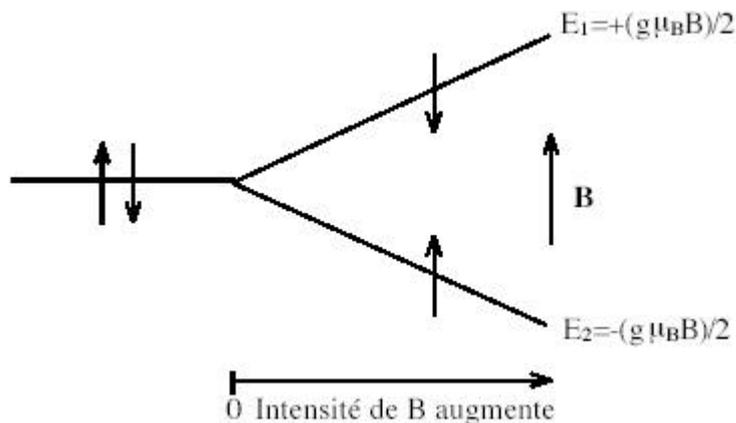


Figure 2-10 : Levée de dégénérescence de l'état fondamental pour un spin 1/2 sous l'effet d'un champ magnétique B : l'effet Zeeman.

Sous l'action d'un champ alternatif h (orthogonal à B) à la fréquence $\nu = \omega/2\pi$, il est possible de réaliser une résonance paramagnétique lorsque la fréquence d'excitation correspond à l'écartement Zeeman :

$$h\nu = g\mu_B B$$

On travaille très souvent à fréquence fixe et champ magnétique variable. Une diode délivre une onde hyperfréquence stable et on fait varier le champ magnétique jusqu'à atteindre la

résonance. Par exemple, si la fréquence utilisée est de 9.5 GHz (bande X) la résonance se produit lorsque B est proche de 3300 G (pour $g \sim 2$).

La meilleure façon de détecter le champ de résonance est de mesurer la puissance absorbée par le matériau. Etant donné que seuls les spins non appariés résonnent, le signal obtenu est proportionnel au nombre de spins participant à la résonance. Ce nombre peut être déterminé par comparaison avec un échantillon étalon à nombre de spins connu.

Afin de minimiser le bruit, on ne détecte pas l'absorption mais sa dérivée. Ceci est réalisé en modulant le champ statique et en faisant une détection synchrone (Amplificateur Lock-in) (Figure 2-11).

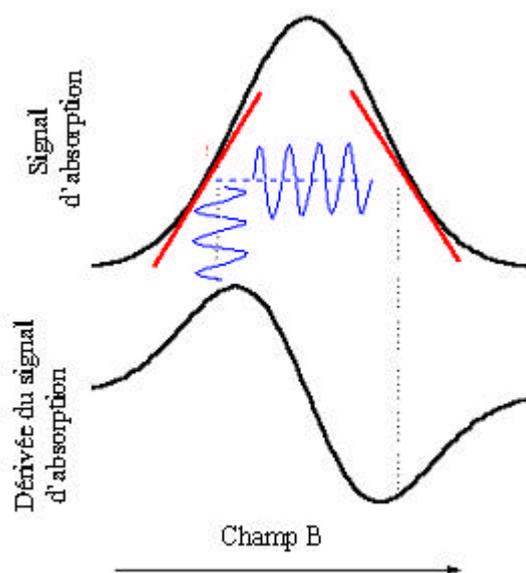


Figure 2-11 : Signal d'absorption, c'' , et dérivée du signal d'absorption, $\frac{dc''}{dH}$, en fonction du champ magnétique

La susceptibilité magnétique hyperfréquence χ est composée d'une partie réelle χ' qui correspond à la dispersion et d'une partie imaginaire χ'' qui correspond à l'absorption à la fréquence ν .

$$\mathbf{c} = \mathbf{c}' + i\mathbf{c}''$$

Le signal RPE mesuré est donc la dérivée de χ'' par rapport au champ, soit $\frac{dc''}{dH}$. En outre, d'après les relations de Kramers-Krönig $\frac{1}{w_0} \int \mathbf{c}''(\mathbf{w}) d\mathbf{w} = \mathbf{c}_0$, χ_0 étant la susceptibilité statique.

Pour calculer la susceptibilité magnétique d'un système il suffit donc d'effectuer la double intégration du signal RPE.

CHAPITRE 3 : INFLUENCE DE LA MISE EN ORDRE ANIONIQUE SUR $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$

Dans le but de mieux comprendre la supraconductivité des composés de la famille $(\text{TM})_2\text{X}$, nous avons décidé d'étudier l'effet d'impuretés non magnétiques sur l'état supraconducteur. La suppression de la phase supraconductrice serait une preuve que le paramètre d'ordre ne garde pas un signe constant sur toute la surface de Fermi.

Nous avons choisi $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ car contrairement aux autres composés de la famille $(\text{TM})_2\text{X}$, il devient supraconducteur sans l'application de pression (Bechgaard 1981), ce qui nous évite la contrainte d'avoir à appliquer la même pression en changeant d'échantillons parce que la température critique est fortement affectée par la pression dans le cas de $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$.

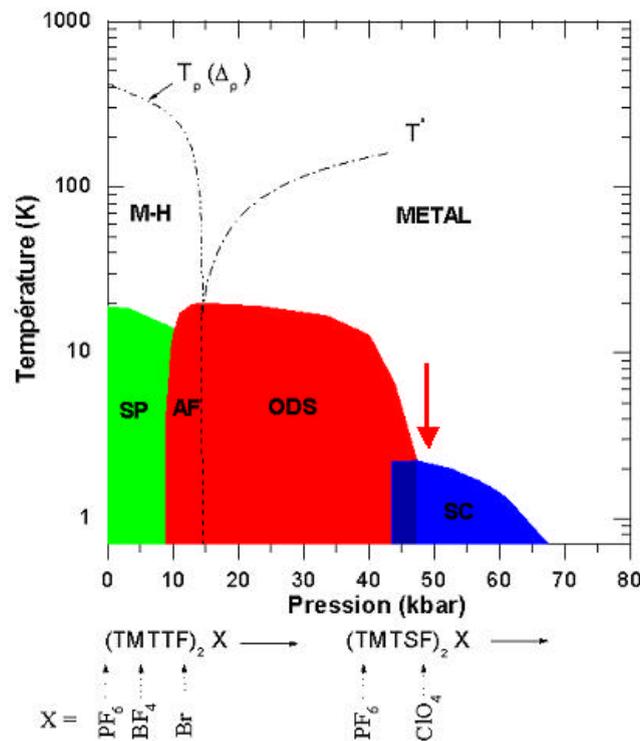


Figure 3-1: Diagramme de phases générique des supraconducteurs $(\text{TM})_2\text{X}$, en utilisant $(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6$ comme origine des pressions. La flèche rouge désigne la position de $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ à pression ambiante.

(TMTSF)₂ClO₄ subit une transition de mise en ordre anionique à 24 K. Cette transition influence fortement l'état fondamental du composé. Il est donc nécessaire de maîtriser cet aspect si on désire étudier la phase supraconductrice.

3-1 Mise en ordre anionique de (TMTSF)₂ClO₄ :

3-1-1 Mesures de Transport

Depuis la découverte de (TMTSF)₂ClO₄ beaucoup d'auteurs se sont intéressés à la mise en ordre des anions. Tomic *et al* ont étudié l'effet du refroidissement sur la résistivité de (TMTSF)₂ClO₄ (Tomic 1982). Ils ont refroidi à partir de 40 K à deux vitesses différentes : 0.2K/mn (état relaxé) et 60K/mn (état trempé) (figure 3-2). Les courbes sont confondues jusqu'à 24K puis elles adoptent chacune un comportement différent. Un refroidissement lent améliore l'état métallique au passage de la transition qui est suivi d'une transition supraconductrice autour de 1.2 K. Un refroidissement rapide conserve l'état métallique mais induit une transition vers un état isolant à 5K.

Il est possible de retrouver l'état relaxé après avoir effectué une trempe en réalisant un recuit. Le recuit consiste à réchauffer l'échantillon trempé jusqu'à une certaine température T_{recuit} , attendre quelques minutes puis refroidir lentement. Tomic et al ont effectué des recuits à des températures allant de 10 à 34 K. L'effet du recuit commence vers 18 K et se termine vers 24K.

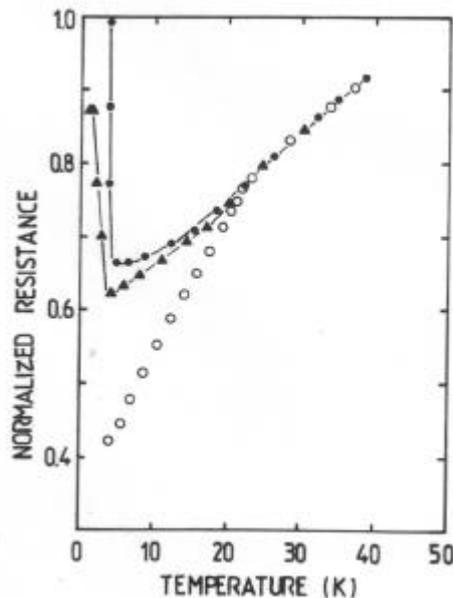


Figure 3-2 : Résistivité normalisée en fonction de la température de (TMTSF)₂ClO₄ dans l'état relaxé (ronds blancs), état trempé (ronds noirs), recuit (triangles noirs)(Tomic 1982)

3-1-2- Mesures par RMN

La nature de cette phase isolante, obtenue par refroidissement rapide, a été déterminée par des mesures de RMN du proton (Takahashi 1982). Il s'agit d'une phase onde de densité de spin. En effet, Takahashi *et al* ont mesuré le taux de relaxation de $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ pour trois vitesses de refroidissement. Ils ont réalisé un état relaxé à une vitesse inférieure à 0.2K/mn (ronds noirs), un état trempé à une vitesse supérieure à 20K/mn (ronds blancs) et un état recuit à 20 K (triangles blancs) (Figure 3-3). L'état trempé stabilise une phase ODS à $T_{\text{ODS}} = 3.5$ K. T_{ODS} correspond au pic du taux de relaxation dû aux fluctuations magnétiques associées à la transition de l'état de métal paramagnétique à l'état ODS. Dans l'état relaxé, il n'y a pas de phase ODS. T_{ODS} dépend de la vitesse de refroidissement. Pour les vitesses plus rapides elle peut atteindre 6 K.

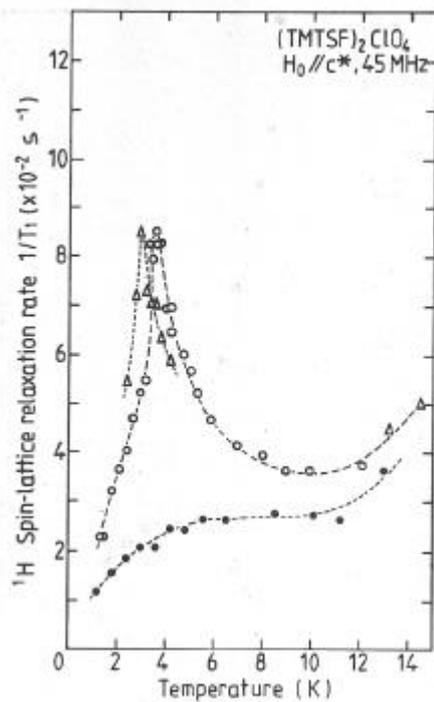


Figure 3-3 : Taux de relaxation en fonction de la température de $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ pour différentes vitesses de refroidissement (Takahashi 1982).

3-1-3 Mesures par rayons X :

Afin de savoir si la transition qui se produit à 24 K était structurale, des mesures de rayons X ont été menées sur $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ par Pouget *et al* (Pouget 1983 PRB). L'échantillon a été refroidi à 1 K/mn autour de 25 K. Les résultats obtenus ont permis d'établir la présence d'une transition

structurale à 24 K suivant le vecteur d'onde $\mathbf{q}_1=(0,1/2,0)$. La figure 3-4 montre l'intensité du signal lié à la surstructure (0,1/2,0) en fonction de la température

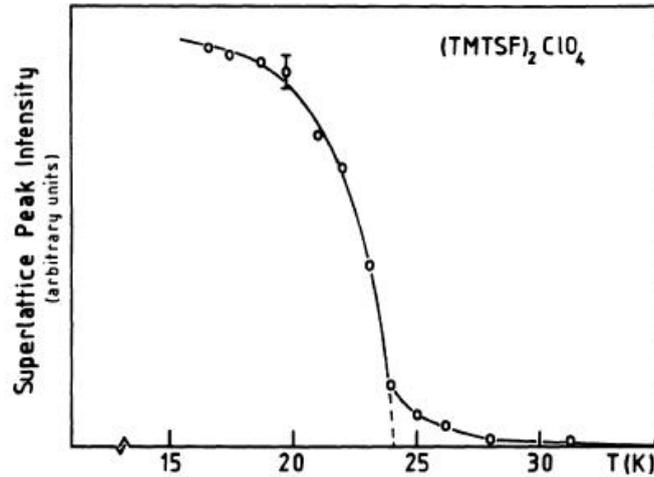


Figure 3-4 : Intensité du pic de surstructure (0,1/2,0) en fonction de la température (Pouget 1983 PRB)

La forme tétraédrique de l'anion ClO_4^- lui confère un caractère non centrosymétrique avec deux positions non équivalentes. A température ambiante, les anions ClO_4^- sont orientés de façon aléatoire et sont placés sur des centres de symétrie de la structure. A basse température, les anions se figent, si le refroidissement est lent autour de 24 K. Les anions s'orientent de façon à minimiser l'entropie, en s'alternant suivant l'axe b et en s'alignant suivant les deux autres axes. Ceci introduit un nouvel ordre (0,1/2,0) c'est l'état relaxé (R). Si le refroidissement est rapide les anions n'ont pas le temps de s'orienter c'est l'état trempé (Q).

Pouget *et al* (Pouget 1990) ont montré que le taux d'anions ClO_4^- ordonnés dépend de la vitesse de refroidissement (Figure 3-5).

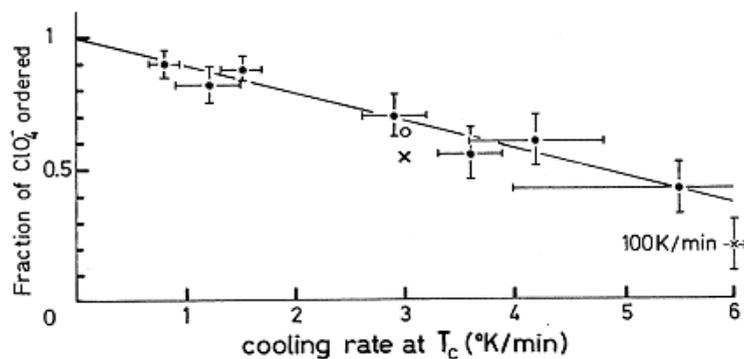


Figure 3-5 : Taux d'anions ClO_4^- ordonnés en fonction de la vitesse de trempe (Pouget 1990).

Pour des vitesses très lentes quasiment tous les anions sont ordonnés. Pour une vitesse de 5.5 K/mn plus de la moitié des anions n'arrivent plus à s'ordonner. On a l'impression que la diminution du taux d'anions ordonnés en fonction de la vitesse est linéaire mais en fait elle sature assez rapidement. Même pour les vitesses très rapides (100 K/mn) il reste un taux non négligeable d'anions ordonnés (environ 25 %).

La figure 3-6 montre une représentation de l'organisation des anions dans l'état relaxé. Les anions sont représentés par les flèches noires. Suivant l'axe b, ils s'ordonnent de façon alternée alors que suivant les deux autres directions ils gardent la même orientation. Sur la figure, les molécules TMTSF ne sont pas dans le même plan que les anions.

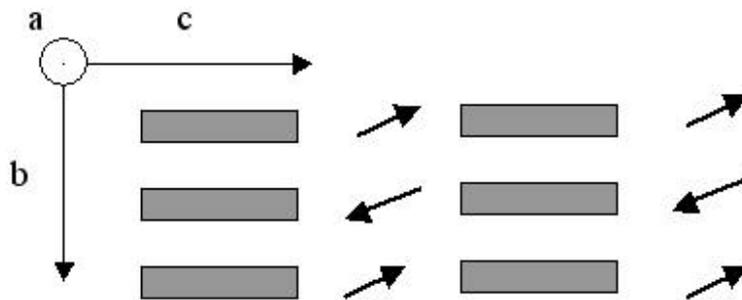


Figure 3-6 : Schématisation de la mise en ordre des anions ClO_4 . Les molécules TMTSF sont représentées par les rectangles gris et les tétraèdres sont représentés par des flèches qui suivant l'axe b pointent alternativement vers une molécule TMTSF ou une autre (les angles entre les axes ne sont pas respectés par souci de clarté de l'image).

3-1-4 Mesures par chaleur spécifique

Les mesures thermodynamiques par chaleur spécifique ont aussi révélé l'anomalie à 24 K (Pesty 1985). Pesty et al ont réalisé un état relaxé (0.1K/mn) et un état trempé (10K/mn)(figure 37). Le trait continu représente la loi de la chaleur spécifique obtenue par un ajustement au-dessus de 30 K et au dessous de 20 K. Grâce à ces données, Pesty *et al* ont calculé la différence d'entropie entre les deux états au dessus et en dessous de la transition. En supposant que le système passe d'un état à n_1 configurations possibles à un état à n_2 configurations après la transition, la différence d'entropie est $\Delta S = R \ln(n_1/n_2)$. Ils trouvent $\Delta S = R \ln 2 = 4 \text{ Joule/mole.K}$, ce qui correspond à la perte de deux degrés de liberté comme prévu par les mesures de rayons X.

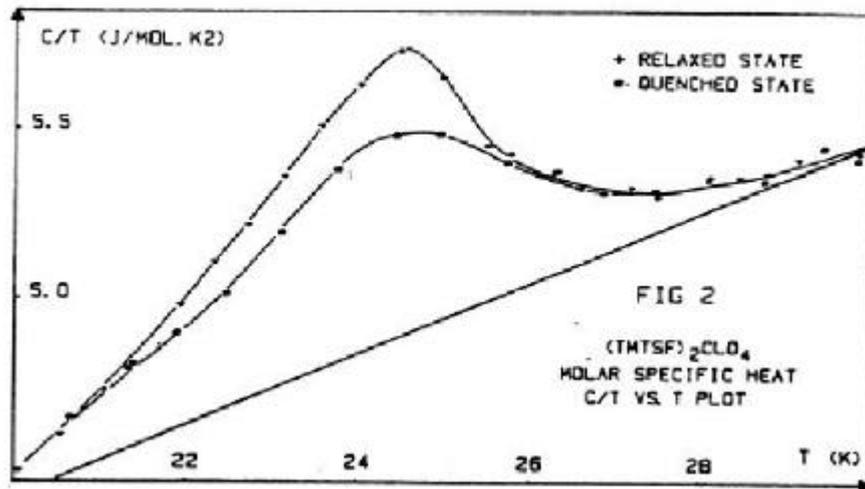


Figure 3-7 : Chaleur spécifique en fonction de la température de $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ dans l'état relaxé et un état trempé (Pesty 1985)

3-1-5 Surface de Fermi :

La figure 3-8 représente la surface de Fermi de la famille $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ (courbe en rouge). Il s'agit de deux feuillets gondolés. Ceci est dû au caractère quasi unidimensionnel. La géométrie de la surface de Fermi présente une bonne propriété d'emboîtement. Ceci explique que pour beaucoup de composés de cette famille, notamment $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$, une phase ODS est stabilisée à basses températures.

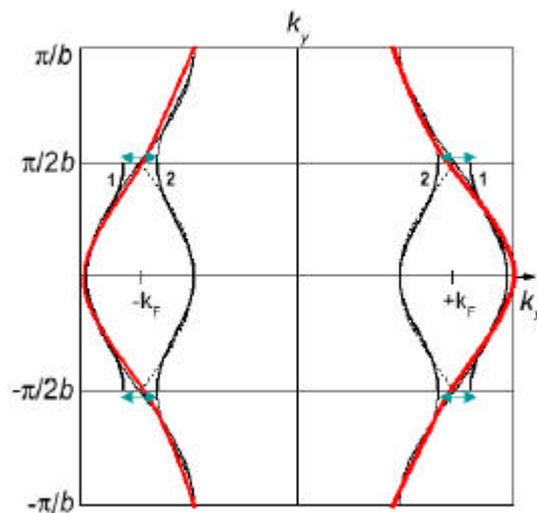


Figure 3-8 : Dédoublément de la surface de Fermi et ouverture du gap d'anions à la mise en ordre

La surface de Fermi de $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ est affectée par la mise en ordre des anions. Lorsque le composé est dans l'état relaxé, les anions s'alternent suivant l'axe b en prenant deux positions différentes. Le paramètre de maille suivant cette direction devient $2b$. Le volume de la maille élémentaire est doublé dans l'espace réel $(a, 2b, c)$ et donc celui de la zone de Brillouin est divisée par deux suivant cette direction ($k_y = \pm\pi/2b$). La surface de Fermi est repliée et un gap s'ouvre à $k_y = \pm\pi/2b$ (Figure 3-8) (courbe noire). L'ouverture du gap est représentée par les flèches vertes.

3-2 Suppression de la phase supraconductrice :

3-2-1 Introduction

La mise en ordre des anions influence l'état supraconducteur. En effet, une diminution de la température critique a déjà été observée par Garoche *et al* (Garoche 1982). Ces auteurs avaient étudié par chaleur spécifique l'effet du refroidissement sur l'état supraconducteur de $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$. Ils ont tout d'abord réalisé un état relaxé (0.1 K/mn) et deux états trempés (10 K/mn) l'un à partir de 40 K et l'autre à partir de 70 K. Bien évidemment les deux états trempés ont donné sensiblement le même résultat car ce qui est important c'est la vitesse autour de 24 K (ce qu'ils ne savaient pas à l'époque). Ils ont trouvé des températures critiques de 1.2 K pour l'état relaxé et de 0.93 K pour l'état trempé.

Matsunaga *et al* se sont aussi penché sur la question (Matsunaga 1999). Ils ont effectué plusieurs refroidissements sur $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ allant de 0.24K/mn à 12 K/mn. Les températures critiques étaient déterminées par des mesures de SQUID. Pour caractériser le désordre causé par la trempe ils ont utilisé la résistivité de ces échantillons à 1.5 K. En effet, plus la vitesse est rapide plus la résistivité augmente. Pour ces vitesses, le comportement de la résistivité restait métallique jusqu'à T_c (la phase onde de densité de spin n'apparaît qu'à 36 K/mn)

La figure 3-9 montre leurs résultats ainsi que ceux de Garoche *et al* (Garoche 1982). Il est clair que la température critique diminue lorsque la vitesse de refroidissement augmente. Cependant, aucune température de transition inférieure à 0.9 K n'a été reportée. Ce travail est critiquable sur deux points, même si le résultat obtenu par ce groupe n'est pas mis en doute. Les températures critiques et les résistivités n'ont pas été prélevées simultanément mais successivement par deux méthodes différentes et sur des échantillons différents. Il serait plus fiable de les déterminer dans les mêmes conditions. En effet, il est difficile de reproduire exactement le même refroidissement d'une expérience à l'autre. Le critère pour la résistivité pose aussi un problème. En effet, en

utilisant la valeur à 1.5 K, ils ne tiennent pas compte de la déviation au comportement de liquide de Fermi qui a lieu au-dessous de 10K (voir discussion chapitre 4). Toutefois, les mesures de SQUID sont sans équivoque, un refroidissement rapide engendre une baisse de la température critique.

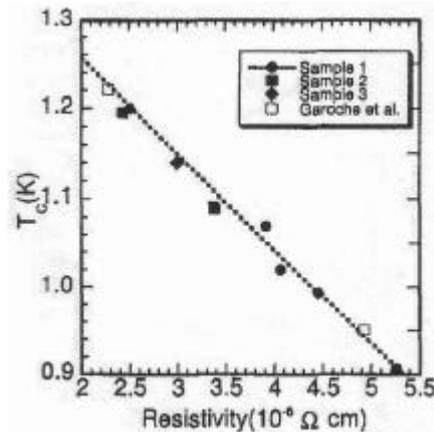


Figure 3-9 : Diminution de la T_c de $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ sous l'effet de refroidissements rapides (Matsunaga 1999)

3-2-2 Motivations :

Les résultats que nous venons de citer nous ont motivés pour effectuer une étude plus poussée sur l'effet de la trempe sur la phase supraconductrice. En effet, des anions ClO_4 désordonnés peuvent être considérés comme des impuretés par rapport au système homogène. Nous pouvons effectuer une première tentative d'introduction d'impuretés non magnétiques par trempe. Cela nous permettra d'étudier l'effet de ces impuretés sur l'état supraconducteur. Si la température critique diminue continûment en fonction du désordre cela pourrait être la preuve que le gap de $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ est non conventionnel et ne conserve pas un signe constant sur toute la surface de Fermi.

De précédentes expériences de RPE ont montré que les anions désordonnés ne sont pas magnétiques (Figure 3-10) (Tomic 1982). Sur cette figure l'intensité I représente la susceptibilité magnétique. Elle ne présente pas de loi de Curie ni dans l'état relaxé ni dans l'état trempé, LW représente la largeur à mi-hauteur du signal RPE. Elle est proportionnelle au désordre introduit. Nous remarquons que LW est de l'ordre d'une dizaine de Gauss pour l'état trempé et seulement de quelques Gauss pour l'état relaxé.

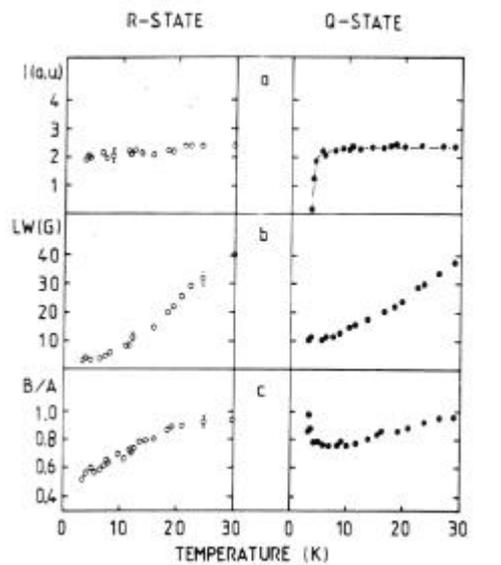


Figure 3-10: Mesures de RPE sur $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ relaxé et trempé (Tomic 1982)

3-2-3 Présentation de l'expérience :

Nous disposons d'un bon système de contrôle de la vitesse de refroidissement. Il nous permet de refroidir à 3 K/h qui est une vitesse plus lente que celles citées dans la littérature. Il nous est possible d'accélérer la vitesse en injectant du gaz d'échange (Hélium gazeux) dans le vide situé entre le porte échantillon et le bain d'hélium liquide (4.2K). La diminution de la vitesse est possible grâce à un chauffage situé sur le porte échantillon. Notre cryostat à dilution nous permet d'atteindre des températures minimales de l'ordre de 50 mK.

Nous avons choisi de mesurer la résistance transverse car elle présente un meilleur rapport signal sur bruit et moins de cassures. En effet, les conducteurs organiques étant fragiles, il est fréquent qu'ils subissent des cassures au cours du refroidissement, si les mesures de transport sont effectuées avec le courant injecté suivant a , une cassure peut entraîner un saut dans la courbe de résistivité en raison de la forte anisotropie de la conductivité ($\sigma_a/\sigma_c=10^4$) et les électrons peuvent moins facilement contourner les défauts ce qui se traduit par une augmentation de la résistance. Par contre, si le courant est suivant l'axe c , les cassures sont moins visibles car les électrons peuvent contourner l'obstacle en passant par les plans (a,b) dans ce cas l'effet sur la résistance est négligeable. Pour cette raison nous avons effectué les mesures en appliquant le courant perpendiculairement aux plans conducteurs. Les résultats de transport suivant c sont équivalents au transport dans les plans (a,b) à un facteur d'anisotropie près.

3-2-4 Résultats expérimentaux :

Nous avons refroidi l'échantillon à cinq vitesses différentes 0.05 K/mn, 3 K/mn, 10 K/mn, 14 K/mn et 25 K/mn entre 35 K et 10 K (figure 3-11) et (Figure 3-12).

La température critique vaut 1.1 K dans l'état relaxé (0.05K/mn). Nous avons reporté sur la figure 3-13 la variation de la température critique supraconductrice en fonction de la vitesse de refroidissement. Comme prévu T_C baisse lorsque la vitesse de refroidissement augmente. Cependant nous observons une saturation à 0.9 K pour les deux vitesses 10K/mn et 14 K/mn.

Pour des vitesses inférieures ou égales à 10 K/mn, le comportement de la résistivité avant la transition supraconductrice est métallique ($d\rho/dT > 0$). Le système est donc homogène. Les anions désordonnés se comportent comme des défauts ponctuels.

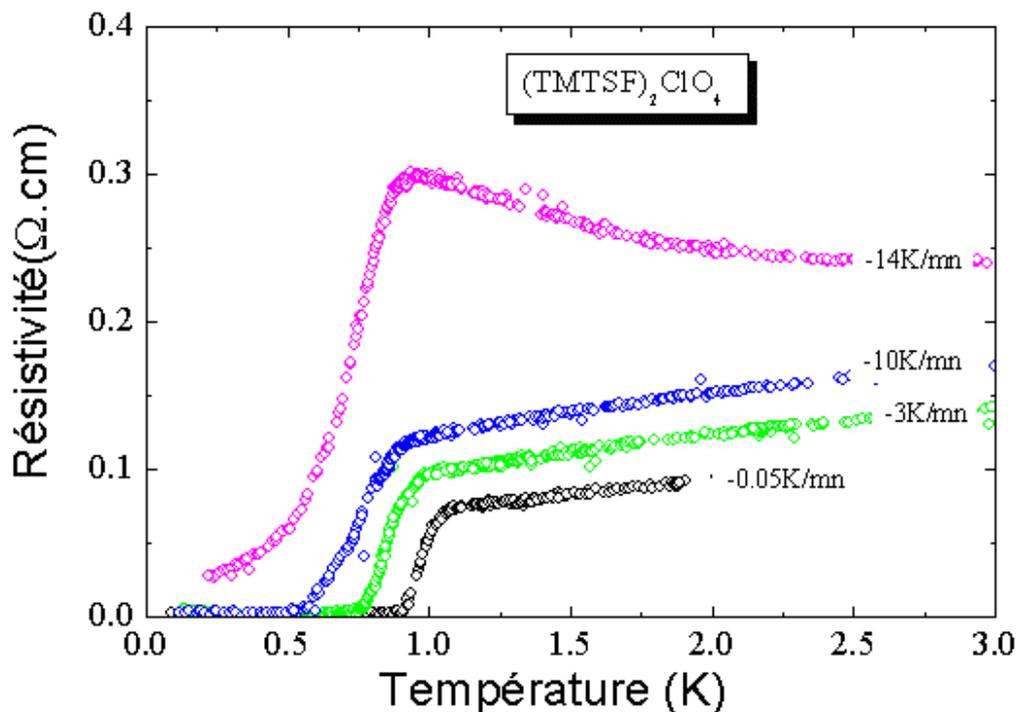


Figure 3-11 : Effet de la trempe sur l'état supraconducteur de $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$.

Pour la vitesse de 14 K/mn la phase ODS commence à se stabiliser à $T_{\text{ODS}} = 2.5$ K (le critère pour la détermination de T_{ODS} étant le minimum de la résistivité) mais la supraconductivité est encore présente il y a donc coexistence entre les deux phases. Cependant, nous remarquons que la

résistivité ne s'annule pas dans l'état supraconducteur. Le couplage Josephson ne s'effectue donc plus suivant l'axe c pour assurer une résistance nulle à basse température (pour le courant de mesure utilisé). Le refroidissement de 25 K/mn stabilise la phase ODS à 5 K aucune supraconductivité n'est observée jusqu'à 0.8K. Cette courbe a été mesurée en augmentant la température (Figure 3-12). Nous remarquons le commencement du recuit vers 20 K. En effet, certains anions commencent à s'ordonner et la résistivité subit une légère baisse retrouvant ainsi le comportement observé pour un échantillon refroidi lentement

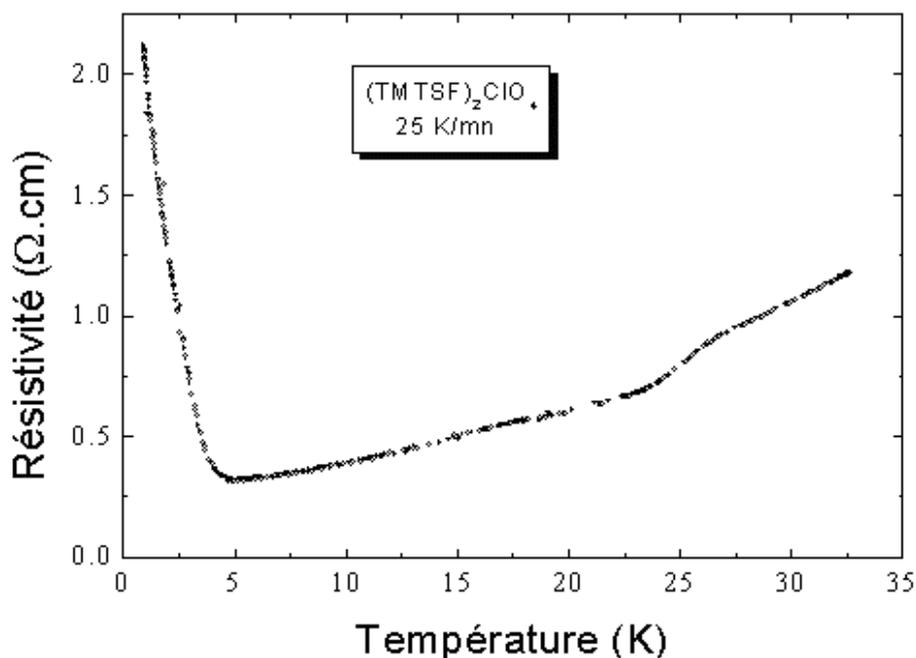


Figure 3-12 : Résistivité en fonction de la température croissante de $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ préalablement refroidi à 25 K/mn

Nous représentons dans la figure 4-13 l'ensemble des résultats que nous avons obtenus dans cette partie. Les faibles vitesses de trempe favorisent un état supraconducteur. Cependant, la T_c supraconductrice est légèrement diminuée par les défauts ponctuels. Pour les vitesses de trempe de l'ordre de 10 K/mn les domaines SC et ODS commencent à coexister. La T_{ODS} augmente en fonction de la vitesse de refroidissement jusqu'à atteindre 5K. Au dessus de 15 K/mn la signature de la supraconductivité n'est plus observée.

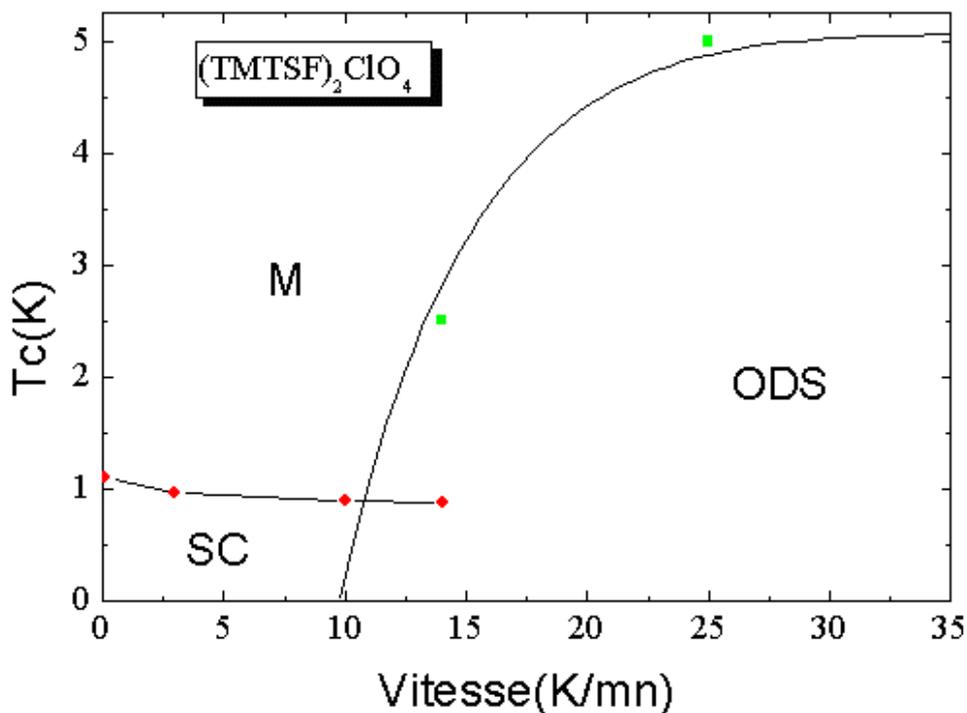


Figure 3-13: Etats fondamentaux de $(TMTSF)_2ClO_4$ en fonction de la vitesse de refroidissement

3-3 Discussion :

Trois points importants se dégagent de ces résultats :

- La diminution de la température critique pour les faibles vitesses de refroidissement.
- La coexistence supraconductivité-Onde de densité de spin pour les vitesses intermédiaires
- La stabilisation complète de la phase ODS pour la vitesse la plus grande (25K/mn).

3-3-1 Suppression de la phase supraconductrice

Nous avons bien observé la diminution de la température de transition supraconductrice en effectuant des trempes. Cependant, cette méthode pour introduire des impuretés présente des limites. En effet, le système devient très rapidement inhomogène. Les anions désordonnés ne forment plus des centres diffuseurs ponctuels mais des zones étendues. Cela expliquerait pourquoi il n'est plus possible de diminuer T_c à partir du moment où la coexistence SC-ODS

apparaît. Toutefois il est fort probable que le gap de $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ soit non conventionnel. Autrement, la supraconductivité n'aurait pas du tout été sensible à la présence du désordre.

3-3-2 Coexistence SC-ODS

Schwenk *et al* (Schwenk 1984) ont aussi observé la coexistence entre SC et ODS. Ils ont mesuré la résistivité de $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ pour différentes vitesses de refroidissement (Figure 3-14). Dans un premier temps ils ont refroidi à 0.1K/mn (1). Ensuite ils ont effectué un refroidissement à 0.2 K/mn suivi d'un refroidissement rapide ($V > 60$ K/mn) à partir de T_Q ((2) $T_Q = 22\text{K}$, (3) $T_Q = 23$ K, (4) $T_Q = 24$ K, (5) $T_Q = 24.5$ K, (6) $T_Q = 25$ K, (7) $T_Q = 26$ K, (8) $T_Q = 28$ K, (9) $T_Q = 35$ K)

Ils observent la diminution de la T_c supraconductrice pour les trempes à partir de $T_Q < 24$ K. Les deux phases SC et ODS coexistent pour les trempes effectuées autour de 24 K. La stabilisation de la phase ODS s'effectue graduellement pour des trempes à des températures supérieures à 24K. L'effet du recuit est visible sur toutes les courbes trempées vers 20 K.

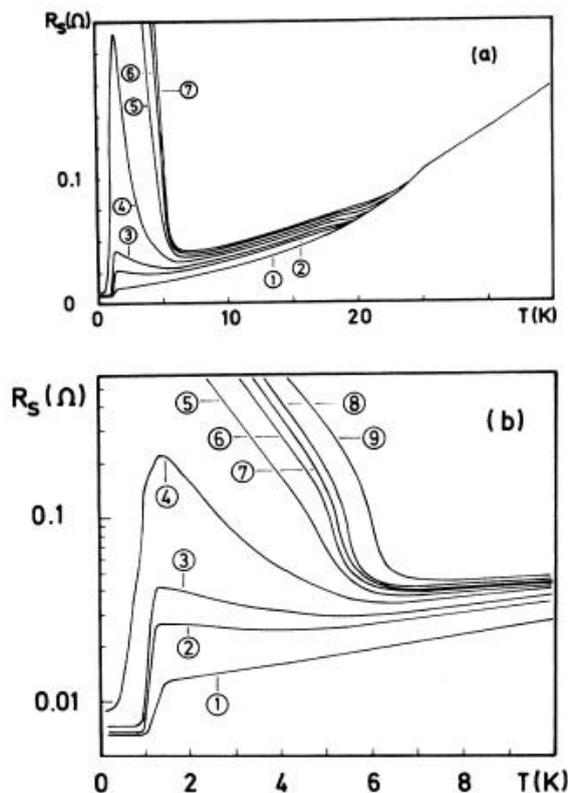


Figure 3-14 : Résistivité de $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ pour des états trempés à partir de températures différentes (Schwenk 1984) (La figure (b) représente un agrandissement à basses températures de la figure (a))

La démarche de Schwenk *et al* est différente de celle que nous avons choisie. En effet, ils n'ont pas varié la vitesse de refroidissement mais la température à partir de laquelle le refroidissement rapide était lancé. Pourtant, ils obtiennent des résultats similaires aux nôtres.

Greer et al (Greer 2003) ont réalisé des mesures de μ SR sur un état relaxé et des états faiblement trempés sur $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$. Ils observent aussi une coexistence SC-ODS pour les vitesses intermédiaires.

3-3-3 Stabilisation de la phase ODS :

Héritier *et al* ont expliqué pourquoi il n'est pas possible de stabiliser la phase ODS quand les anions ClO_4^- sont ordonnés (Héritier 1984). Ils ont calculé la susceptibilité magnétique dans les deux cas : relaxé et trempé. Pour obtenir l'état ordonné, ils ont introduit le gap d'anion et les nouvelles réflexions de Bragg suivant la direction b dans l'équation de dispersion. Ils trouvent que la susceptibilité de l'état trempé diverge à température nulle. Celle de l'état relaxé, par contre, présente une valeur finie. La phase ODS est donc plus stable dans l'état trempé que dans l'état relaxé.

Il est possible de comprendre ce phénomène simplement. En effet, l'ouverture du gap d'anions par la mise en ordre anionique détériore l'emboîtement ce qui perturbe la stabilité de la phase ODS.

3-3-4 Effet de la trempe sur les états fondamentaux de $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$:

Dans une récente approche théorique par le groupe de renormalisation, Haddad *et al* ont mis en évidence l'effet que le gap d'anion pourrait avoir sur les fluctuations SC et ODS.

Ils ont calculé la stabilité de 4 phases différentes, onde de densité de spin, onde de densité de charge, supraconductivité de type singulet et supraconductivité de type triplet. Ils montrent qu'il est possible de stabiliser successivement une phase supraconductrice de type singulet, une phase de coexistence de supraconductivité singulet et ODS et finalement une phase ODS en diminuant la valeur du gap d'anion (Figure 3-15).

Cette étude est en accord avec les différents résultats expérimentaux que nous avons obtenus.

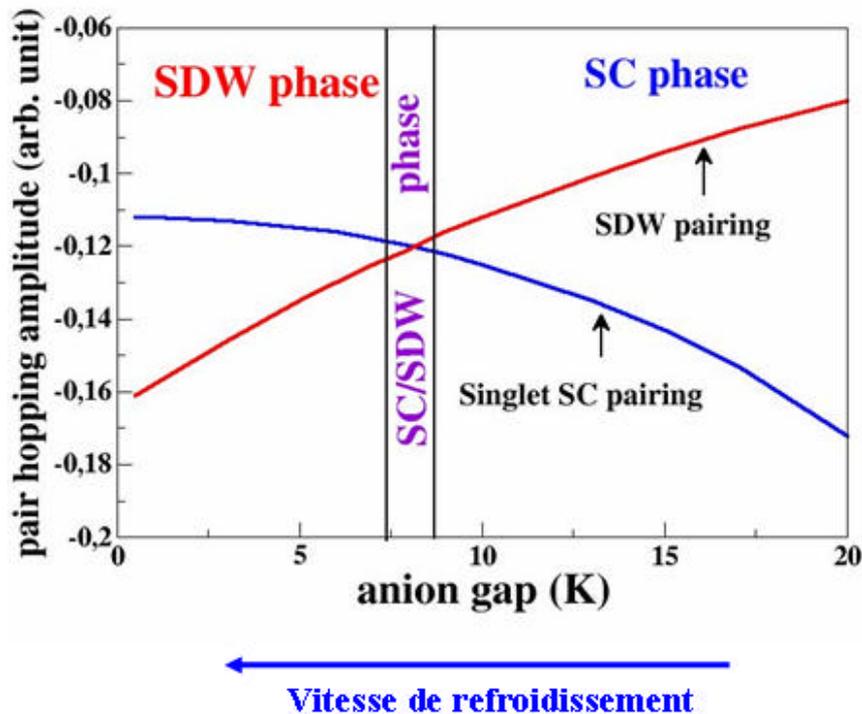


Figure 3-15 : Stabilité des phases SC et ODS en fonction de la valeur du gap d'anions (Haddad 2005)

Nous pouvons schématiser l'organisation des domaines SC et ODS en fonction de la vitesse de refroidissement (anions ordonnés en blanc et anions désordonnés en gris) (Figure 3-16). Pour l'état relaxé et les faibles vitesses il y a très peu d'anions désordonnés. Ces derniers peuvent agir comme des défauts ponctuels par rapport au réseau. Ceci explique la diminution de la T_c uniquement pour les faibles vitesses de trempes.

Pour les vitesses intermédiaires, le système devient inhomogène, les domaines ordonnés SC et les domaines désordonnés ODS sont contigus. Nous pouvons observer, à la fois, les manifestations des deux phases. Dans un premier temps, la transition SC est complète, la résistivité tombe à zéro. Les zones ordonnées sont bien reliées entre elles. Lorsque la résistivité ne s'annule pas totalement cela correspond à des régions SC moins connectées entre elles par effet Josephson. Par contre, la T_c ne diminue plus car les défauts deviennent étendus et n'agissent plus comme des impuretés localisées.

Lorsque les vitesses deviennent très rapides, les régions désordonnées l'emportent. Il reste néanmoins de petits îlots d'anions ordonnés. Les régions ODS court-circuitent les régions SC. Par conséquent il n'y a plus de manifestation de la phase supraconductrice.

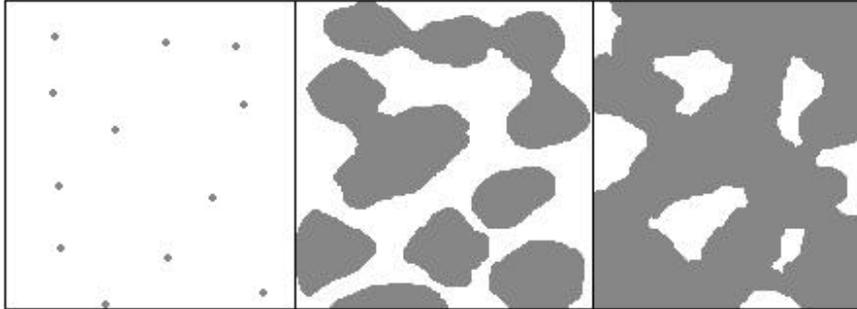


Figure 3-16 : Organisation des domaines ordonnés (blanc) et désordonnés (Gris) en fonction de la trempe

Conclusion

Cette étude nous a permis de bien cerner la dynamique de la mise en ordre des anions de $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ et l'effet de la trempe sur son état fondamental. C'est une étape cruciale pour notre étude des impuretés non magnétiques sur la phase supraconductrice. L'introduction des impuretés par trempe s'est avérée limitée puisqu'au delà d'une certaine vitesse de refroidissement (10 K/mn) les impuretés coalescent, un phénomène de coexistence des phases ODS et SC apparaît et empêche de conserver la phase SC homogène pour un taux plus élevé d'impuretés. Nous nous proposons par la suite d'essayer un autre type d'impuretés par substitution chimique.

CHAPITRE 4 : Effets des impuretés non magnétiques sur $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$

4-1 Introduction :

4-1-1 Quelles impuretés pour $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$?

Après avoir présenté les propriétés supraconductrices de $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ il faut à présent choisir le type d'impuretés non magnétiques à introduire dans le système. Les impuretés introduites ne doivent pas affecter la structure électronique de $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$.

Le désordre généré par les faibles trempes peut agir comme des impuretés non magnétiques. Mais cette méthode n'est valable que pour les faibles vitesses de refroidissement qui laissent le système homogène. Dans ce cas, les anions ClO_4 non ordonnés forment des impuretés ponctuelles. La supraconductivité est alors abaissée. Cependant, pour des vitesses plus rapides, le système n'est plus homogène, les anions désordonnés forment des zones étendues et ne peuvent plus être considérés comme des impuretés ponctuelles.

Il faut donc procéder par substitution ou par irradiation. La première idée consistait à substituer la molécule organique. Un faible taux de la molécule TMTSF a été remplacé par la molécule TMTTF (Coulon 1982) (Johannsen 1985). L'effet était abrupt, un très faible taux de substitution agissait même sur la stabilité de la phase ODS (Mortensen 1984). En effet, la transition ODS avait lieu à plus haute température. La présence des molécules TMTTF tendait à unidimensionnaliser le système et à le décaler vers la gauche du diagramme de phases (T-P) vers les basses pressions en renforçant la phase magnétique.

Une autre façon d'introduire des impuretés était l'irradiation avec des protons (Choi 1982) ou avec des rayons X (Bouffard 1982) mais il y avait le risque que les impuretés soient magnétiques et dans ce cas la suppression de la supraconductivité est attendue même pour un gap isotrope.

Nous avons finalement opté pour une substitution de l'anion ClO_4 par son homologue l'anion ReO_4 . Tomić *et al* (Tomic 1983) (Tomic 1986), ont étudié ces alliages $(\text{TMTSF})_2(\text{ClO}_4)_{1-x}(\text{ReO}_4)_x$ par transport et RPE. Ils ont pu ainsi tracer un diagramme de phases allant de $x = 0$ [$(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$] jusqu'à $x = 7\%$, ils ont montré que dans l'état relaxé, la phase supraconductrice laissait place à une phase ODS et ce pour de faibles taux d'impuretés dès 5%. Dans l'état relaxé, la température de la phase ODS sature à 5 K à partir de 7% d'impuretés. Dans l'état trempé, elle est constante et elle vaut aussi 5 K. Ils ont aussi observé

une diminution de la température de mise en ordre des anions de 24 K pour $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ pur jusqu'à 18 K pour l'alliage à 7% de ReO_4 . Cette diminution pourrait être due au ralentissement de la dynamique des anions.

Cependant, l'étude a été menée jusqu'à 1.5 K sur seulement peu d'alliages dans la région supraconductrice (faibles valeurs de x) du diagramme de phases (T,x) mis à sa disposition (Figure 4-1), ce qui a limité fortement la caractérisation de la phase supraconductrice.

Nous avons décidé de reprendre ce système et d'effectuer une étude plus fine de la phase supraconductrice et de mieux caractériser la transition vers l'état Onde de Densité de Spin en fonction du taux d'impuretés.

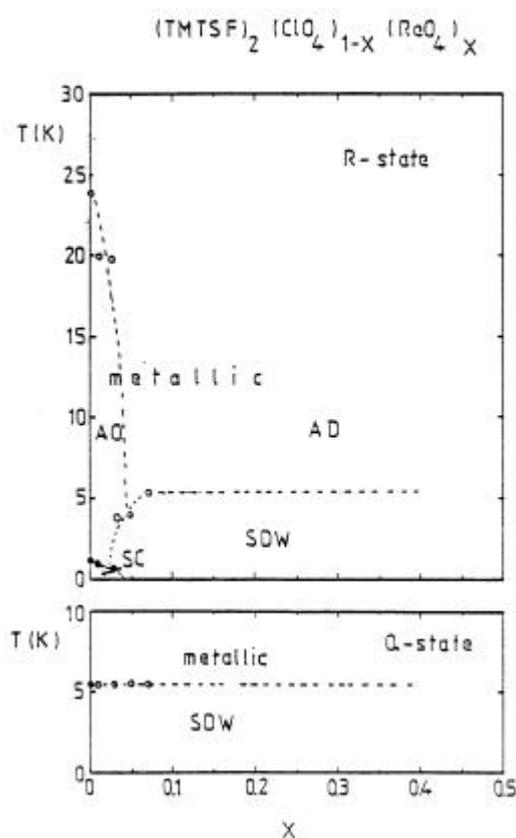


Figure 4-1 : Diagramme de phases (T,x) des alliages $(\text{TMTSF})_2(\text{ClO}_4)_{1-x}(\text{ReO}_4)_x$ pour x allant de 0 à 7 % dans l'état relaxé et dans l'état trempé (Tomic 1983) (Tomic 1986).

(dans la référence (Tomic 1983) l'alliage le plus impur est à 17% de ReO_4 mais il est mentionné dans la référence (Tomic 1986) que le vrai taux est de 7%)

4-1-2 Caractérisation des alliages $(\text{TMTSF})_2(\text{ClO}_4)_{1-x}(\text{ReO}_4)_x$ par rayons X :

Etant donné que leurs anions sont non centrosymétriques, les deux composés $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ et $(\text{TMTSF})_2\text{ReO}_4$ subissent des transitions de mise en ordre anionique. Les anions ClO_4 s'ordonnent à 24 K suivant le vecteur $(0,1/2,0)$ et les anions ReO_4 s'ordonnent à 177 K suivant le vecteur $(1/2,1/2,1/2)$. Il est intéressant de voir comment s'organisent ces deux ordres dans les alliages $(\text{TMTSF})_2(\text{ClO}_4)_{1-x}(\text{ReO}_4)_x$. Une étude par rayons X a montré que pour les faibles taux de ReO_4 ($x = 0.03$) l'ordre $(0,1/2,0)$ est observé à longue distance ($\lambda_a > 200\text{\AA}$), pour des taux $0.05 < x < 0.07$ l'ordre $(0,1/2,0)$ est observé à courte distance ($\lambda_a \sim 50\text{\AA}$), ensuite à partir de $x = 0.07$, l'ordre $(1/2,1/2,1/2)$ commence à apparaître et coexister avec l'ordre $(0,1/2,0)$ (Figure 4-2) (Ravy 1986) (Ilakovak 1997).

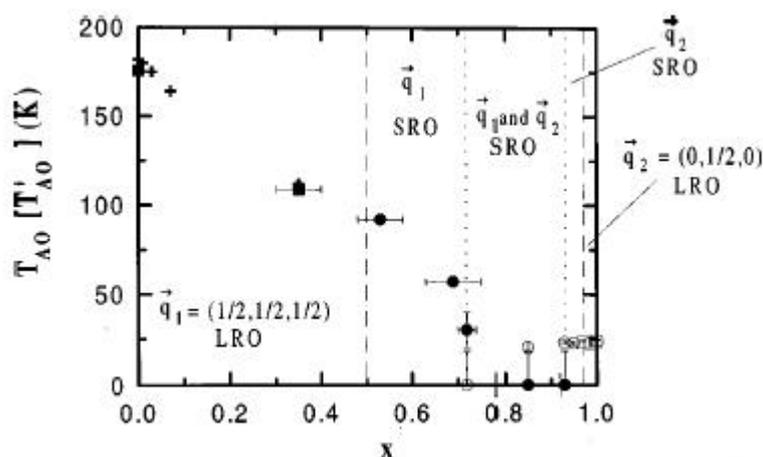


Figure 4-2 : Transition de mise en ordre anionique en fonction de x (Ilakovak 1997)
LRO et SRO désignent respectivement l'ordre à longue et courte distance (Remarque : dans notre étude x correspond au taux de ReO_4 mais dans l'étude de rayons X, x correspond au taux de ClO_4).

Le chimiste Klaus Bechgaard nous a fourni 15 lots d'échantillons, avec x allant de 0 à 15 % d'impuretés ReO_4 afin d'étudier en détail la suppression de la phase supraconductrice et l'apparition de la phase ODS.

Nous avons déterminé les champs magnétiques critiques de tous les alliages $(\text{TMTSF})_2(\text{ClO}_4)_{1-x}(\text{ReO}_4)_x$. En effet, le champ critique étant une caractéristique de l'état supraconducteur, il nous offrait une information supplémentaire sur l'effet des impuretés non magnétiques sur la supraconductivité de $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$. Une étude plus poussée sur un échantillon impur nous a permis d'aborder l'effet des impuretés sur les phases ondes de densité de spin induites sous champ magnétique.

4-2 Résonance paramagnétique électronique :

Un phénomène assez étrange a été observé sur la supraconductivité des cuprates en présence de défauts. En effet, l'introduction de l'impureté non magnétique Zn détruit davantage la supraconductivité que l'impureté magnétique Ni. Cet argument a souvent été utilisé en faveur d'une supraconductivité de type d car une impureté de type non magnétique ne peut pas affecter de la sorte un supraconducteur de type s. Il a été établi par la suite que le Zn, bien que non magnétique induisait un moment magnétique local. Dans ce cas la supraconductivité serait détruite même si le gap était de type s (thèse Bobroff).

Une étape importante de notre étude est de nous assurer que les impuretés ReO_4 restent non magnétiques même à basses températures et que la synthèse des alliages n'a pas introduit d'autres impuretés magnétiques indésirées. Nous avons donc effectué des expériences de résonance paramagnétique électronique (RPE) sur $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ pur et sur des échantillons présentant 6 % et 8 % d'impuretés.

Cette technique qui permet de mesurer la susceptibilité électronique de spin peut mettre en évidence les composés possédant au moins un électron célibataire ou non apparié. Les expériences de RPE ont été effectuées au Laboratoire de Physique des Solides à l'ESPCI, sur un spectromètre fonctionnant en bande X. Un dispositif cryogénique permettait de contrôler la température entre 300 et 4.2 K.

La figure 4-3 représente une courbe typique d'un signal RPE. Le signal mesuré, $\frac{dc^*}{dH}$, est la dérivée de l'absorption. Comme nous l'avons vu au chapitre 2, la susceptibilité magnétique est obtenue par la double intégration du signal RPE et la largeur de raie correspond à la largeur pic à pic du signal.

4-2-1-Susceptibilité magnétique :

Si les alliages contiennent des impuretés magnétiques, la susceptibilité présente une loi de Curie $c = C/T$, C est la constante de Curie qui se superpose à la susceptibilité intrinsèque.

Nous avons donc mesuré la susceptibilité de trois composés $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ pur et les composés à 6% et 8% d'impuretés ReO_4 .

Nous avons effectué une double intégration du signal RPE pour des températures comprises entre 4.2 et 300 K. Le comportement de la susceptibilité en température est le même pour les 3 composés et en accord avec les résultats de S. Tomic (Tomic 1983) et nous remarquons l'absence de contribution de Curie, donc les impuretés sont non magnétiques même à basses températures et n'introduisent pas de magnétisme jusqu'à 4.2 K.

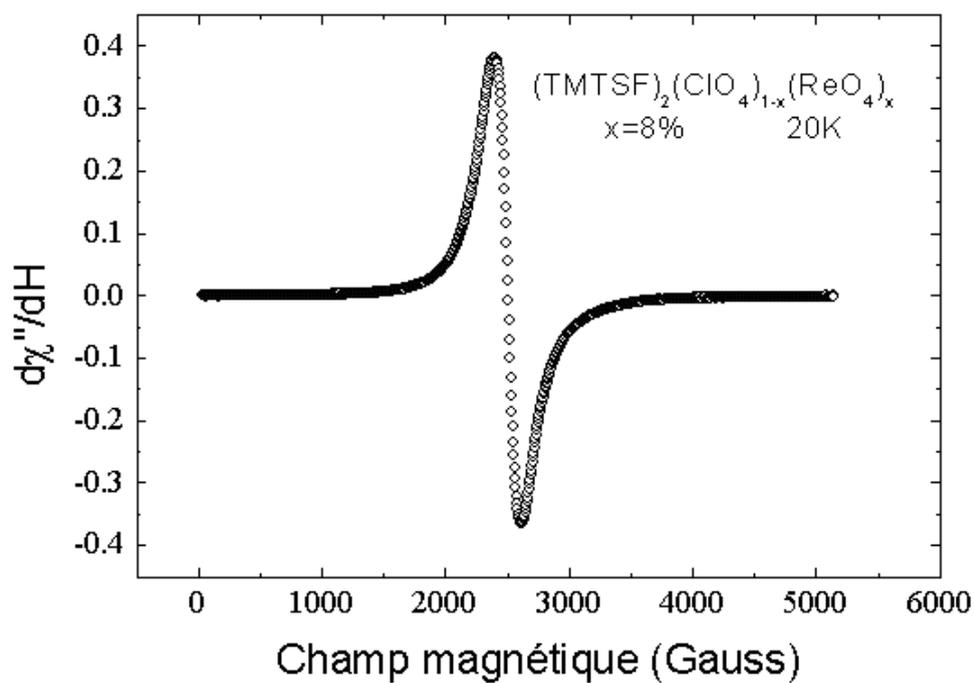


Figure 4-3 : Signal RPE de l'alliage $(\text{TMTSF})_2(\text{ClO}_4)_{1-x}(\text{ReO}_4)_x$ ($x=8\%$) à 20 K

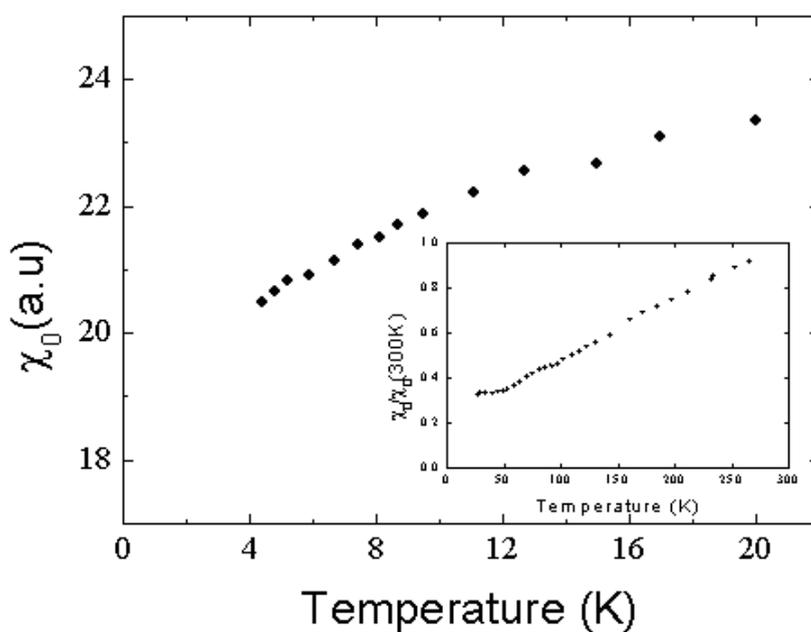


Figure 4-4 : Susceptibilité magnétique en fonction de la température pour l'alliage $(\text{TMTSF})_2(\text{ClO}_4)_{1-x}(\text{ReO}_4)_x$ ($x=6\%$)

4-2-2- Largeur de raie :

Nous avons mesuré les largeurs de raies pic à pic, ΔH , du signal RPE en fonction de la température de $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ pur et du composé à 6% de ReO_4 (Figure 4-5). Leurs largeurs respectives sont confondues de 300 à 24 K, soit à la transition de mise en ordre anionique. Quand les anions sont ordonnés, ΔH est plus grande dans l'échantillon impur que dans le pur. En d'autres termes, la présence d'impuretés est visible uniquement lorsque les anions sont ordonnés. ΔH étant proportionnelle au taux de diffusion électronique. La loi de Mathiessen s'applique donc à la largeur de raie RPE (Beneu 1987).

La mesure de la largeur de raie permet donc de déterminer d'une autre façon la transition de mise en ordre des anions. Cette méthode présente plusieurs avantages par rapport aux mesures de transport. Elle n'est pas sensible aux cassures qui peuvent survenir à l'échantillon au cours du refroidissement. Elle ne dépend pas de la géométrie de l'échantillon ni de sa taille. Le résultat reste inchangé pour un seul échantillon, un ensemble d'échantillons ou même si l'échantillon est réduit en poudre.

Les mesures de RPE sont bien sensibles à la présence des anions ReO_4 mais ne détectent aucun magnétisme. Nous pouvons à présent étudier l'effet de ces défauts non magnétiques sur l'état supraconducteur.

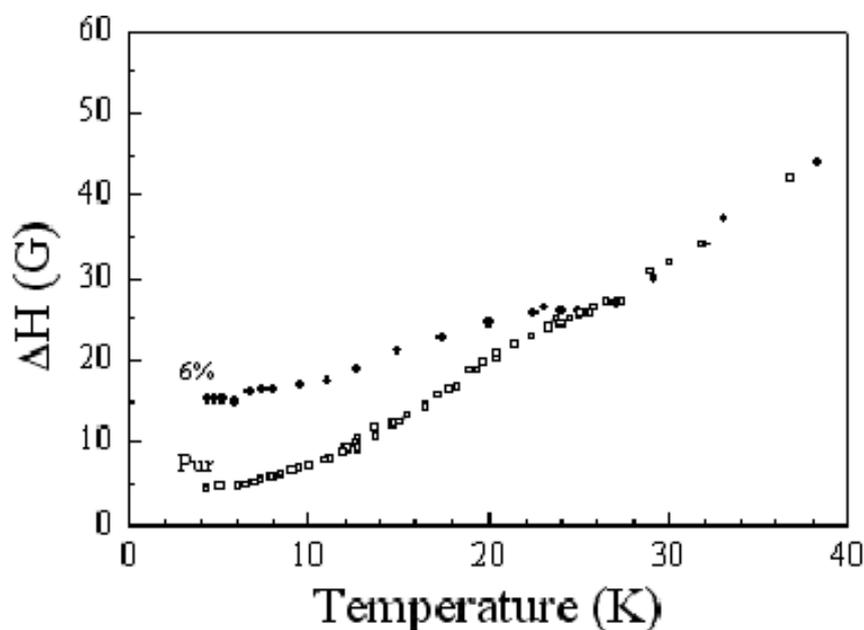


Figure 4-5 : Largeur de raie en fonction de la température de $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ pur et de l'alliage à 6 % de ReO_4 .

4-3 Transport électrique :

L'étude de l'effet des impuretés sur l'état supraconducteur a été réalisée grâce à des mesures de transport transverse, suivant la direction de plus faible conductivité ($I//c$). Nous avons dans un premier temps déterminé la résistivité à partir de la résistance en divisant par le facteur géométrique $\rho=R*S/l$, l étant la longueur que parcourt le courant et S la section qu'il traverse. Vu les dimensions réduites des échantillons, l'erreur sur le facteur géométrique est non négligeable. Il est plus judicieux de normaliser à 300 K. D'autant plus que pour les 15 échantillons mesurés, le rapport R_{300K}/R_{2K} est très élevé par rapport aux variations de la résistivité résiduelle à basses températures. Ce choix est conforté par les résultats de largeur de raies RPE où l'effet des impuretés n'est décelable qu'au dessous de la température de mise en ordre des anions.

Les résistivités des 15 échantillons à 300 K varient entre 20 et 35 $\Omega.cm$, la moyenne de toutes ces mesures est estimée à 28 $\Omega.cm$. Nous avons donc normalisé toutes les courbes à 28 $\Omega.cm$ à 300 K.

4-3-1 Suppression de l'état supraconducteur à champ nul

Nous avons dans un premier temps refroidi tous les échantillons au voisinage de la transition de mise en ordre des anions à une vitesse très lente (3K/h), ceci dans le but d'obtenir l'état le plus ordonné possible et d'étudier uniquement l'effet des impuretés ReO_4 sur l'état supraconducteur.

Conformément à nos attentes, une forte diminution de la température critique est observée. La figure 4-6 montre le comportement à basses températures de la résistivité pour quatre alliages dans l'état relaxé. Avant la transition SC la résistivité présente un caractère métallique. Toutefois, nous remarquons que la diminution de la T_c n'est pas toujours en accord avec le taux nominal d'impuretés ReO_4 . Par exemple, l'échantillon à 10% de ReO_4 est supraconducteur avec une T_c de 0.3 K alors que l'échantillon à 8% de ReO_4 n'est pas supraconducteur jusqu'à 0.05K. Nous avons étudié par micro analyse X (spectroscopie EDS) le taux effectif d'anions ReO_4 présents dans les échantillons. Pour l'alliage à 6 % de ReO_4 , il y avait réellement moins de 3 % d'impuretés avec une barre d'erreur du même ordre que les concentrations mesurées. Pour les taux inférieurs, le signal du Rhénium était trop faible par rapport au bruit pour être décelé. C'est pourquoi nous continuerons dans la suite du manuscrit à nommer les différents alliages par leurs taux nominaux même s'ils ne correspondent pas aux taux réels. Néanmoins, la baisse de la T_c est fortement corrélée à l'augmentation de la

résistivité mesurée juste au dessus de T_c . Plus la résistivité à l'état normal est importante plus la T_c est faible. Cet effet a été vérifié sur les 15 échantillons. En effet, la résistivité est proportionnelle à $1/\tau$, l'inverse du temps entre deux collisions. Plus il y a d'impuretés plus le τ est réduit et la résistivité est grande. La résistivité résiduelle s'avère être un meilleur critère que le taux nominal pour caractériser le désordre, car elle est proportionnelle au taux d'impuretés. De plus, elle tient compte à la fois du désordre chimique (ReO_4 ou autre) et du désordre orientationnel engendré par différentes vitesses de trempe.

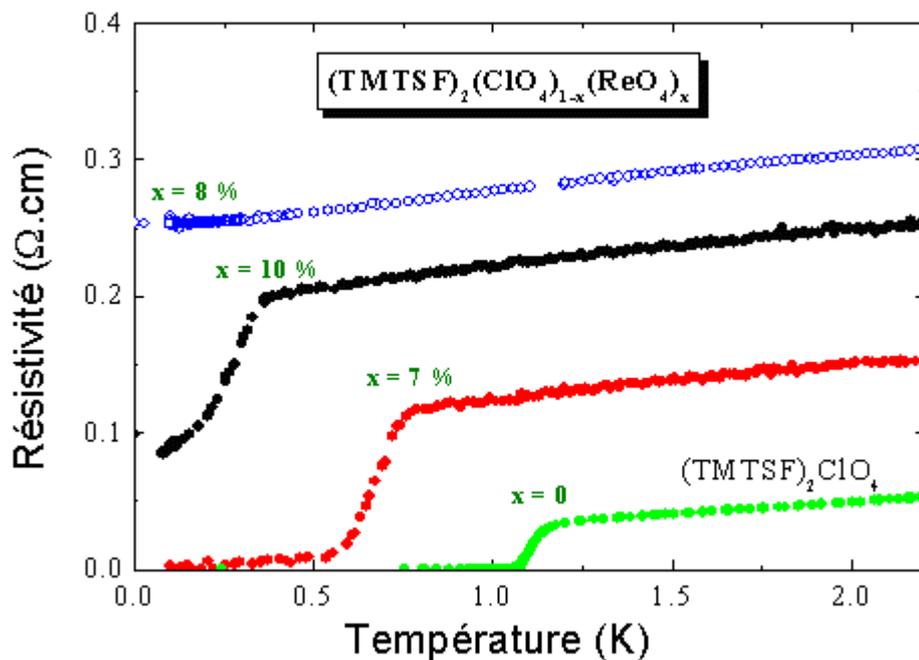


Figure 4-6 : Résistivité en fonction de la température pour 4 alliages $(\text{TMTSF})_2(\text{ClO}_4)_{(1-x)}(\text{ReO}_4)_x$, dans l'état relaxé. (pour $x=0, 7, 8$ et 10%)

Comme nous l'avons vu au chapitre précédent, il existe une autre manière de réduire la température de la transition supraconductrice. Cette méthode consiste à effectuer de légères trempes pour que le désordre reste ponctuel et le système toujours homogène. Nous avons refroidi à des vitesses plus rapides tous les échantillons afin d'accéder à des T_c plus basses.

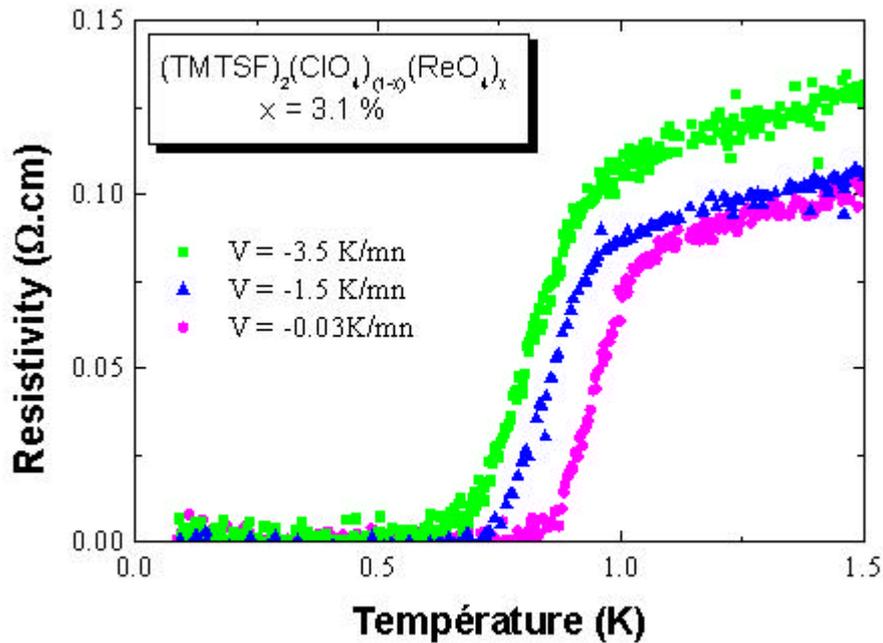


Figure 4-7 : Résistivité en fonction de la température de l'alliage à 3.1% de ReO₄ pour différentes vitesses de refroidissement.

La figure 4-7 représente les courbes de résistivité de l'échantillon à 3.1% de ReO₄, dans l'état relaxé (-0.03K/mn) et pour deux vitesses plus rapides (-1.5 K/mn et -3.5K/mn). La température critique diminue et la résistivité résiduelle augmente. Toutefois, pour un échantillon donné, la réduction maximum de la T_c par trempe est de 0.2 K, pour un comportement restant métallique au dessus de T_c. Pour des vitesses plus rapides, on observe un début de localisation sur la résistivité au dessous d'une température dépendant de la vitesse (voir paragraphe 4-3-3), le système devient inhomogène. Autrement dit, au delà d'une certaine vitesse, il n'y a plus création de désordre ponctuel mais de zones d'anions désordonnés. De la même manière que dans (TMTSF)₂ClO₄ pur (voir chapitre 3), lorsque le système est inhomogène nous observons un comportement non métallique de la résistivité au dessus de la température critique, signature de la phase ODS.

4-3-2 Diminution du champ magnétique critique :

Une autre méthode qui permet de caractériser la suppression de la supraconductivité est l'étude du champ magnétique critique. Nous avons mesuré la résistivité transverse ρ_c des

alliages $(\text{TMTSF})_2(\text{ClO}_4)_{(1-x)}(\text{ReO}_4)_x$ en appliquant un champ magnétique perpendiculairement aux plans (a,b) $H//c^*$ (Figure 4-8).

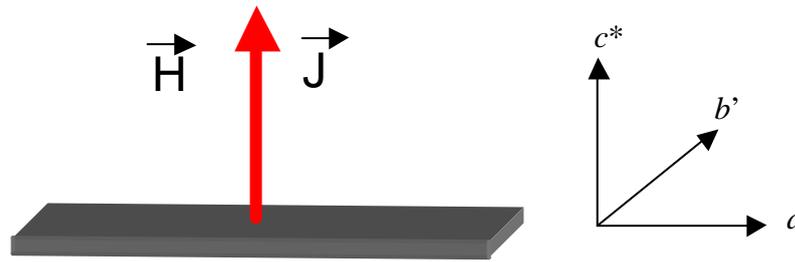


Figure 4-8 : Orientation du champ magnétique et du courant par rapport à l'échantillon

Pour chaque alliage, nous avons appliqué des valeurs croissantes de champ magnétique jusqu'à retrouver l'état normal. Au fur et à mesure que le champ magnétique augmente, la transition supraconductrice se décale vers les basses températures. Lorsque le champ magnétique critique est atteint, il n'y a plus de trace de l'état supraconducteur. La résistivité est métallique sur toute la gamme de températures mesurée. La figure 4-9 montre un résultat typique de l'effet du champ magnétique sur la transition supraconductrice pour l'alliage à 1% de ReO_4 .

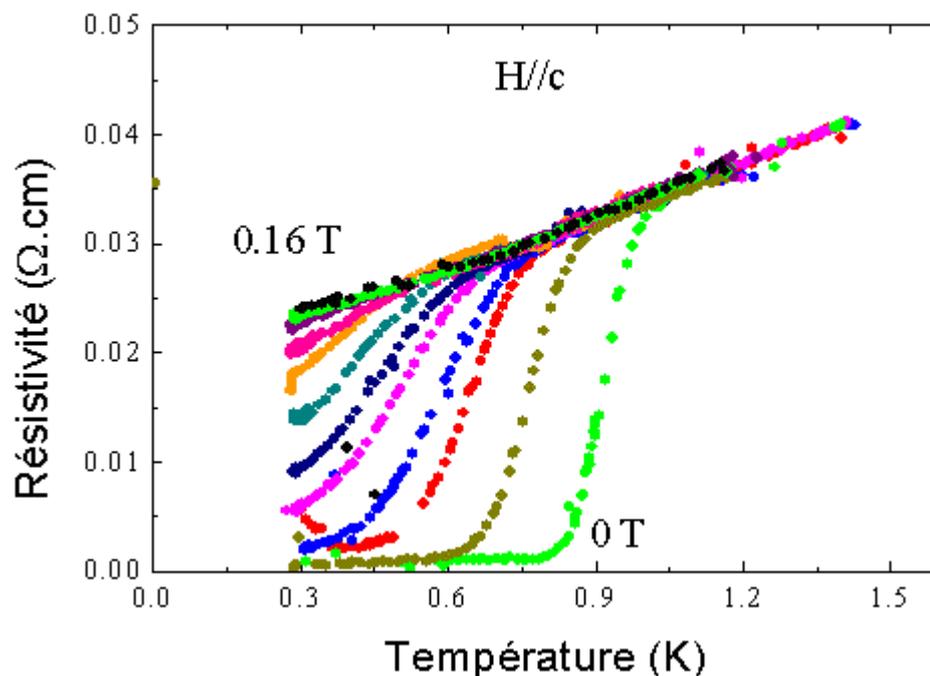


Figure 4-9 : Résistivité en fonction de la température pour différents champs magnétiques de l'alliage à 1% de ReO_4 .

Nous avons déterminé à partir de ces données les champs magnétiques critiques pour chacun des alliages, dans l'état relaxé (R) et dans quelques états trempés (Q). Pour ce faire, nous avons déterminé la T_c correspondante à chaque champ magnétique. Le critère choisi est la T_c onset (le début de transition).

Le diagramme (H-T) déduit de ces mesures pour tous les alliages est donné sur la figure 4-10. Les échantillons sont désignés par leurs pourcentages nominaux. Les échantillons refroidis lentement sont indexés par la lettre R (0.05K/mn) et ceux refroidis à des vitesses plus importantes sont indexés par la lettre Q (3K/mn). On observe une diminution de la pente quand le taux d'impuretés augmente en corrélation avec la diminution de la T_c . Ce résultat a été prévu dans le travail de Gor'kov *et al* (Gor'kov 1985) qui prévoit une pente $\frac{dH_{c2}}{dT} \approx -T_c$.

L'extrapolation de la loi linéaire à $H=0$ donne une deuxième détermination de T_c qui est assez cohérente avec la détermination à champ nul.

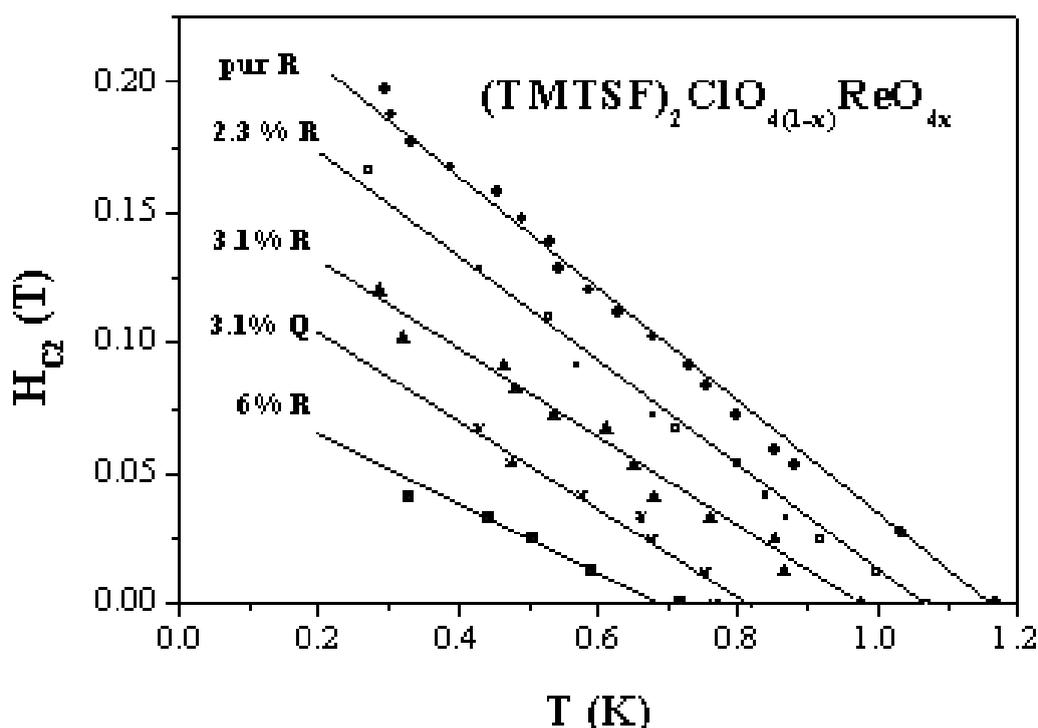


Figure 4-10 : Champs magnétiques critiques en fonction de la température pour les alliages $(TMTSF)_2(ClO_4)_{(1-x)}(ReO_4)_x$ (x variant de 0 à 6% de ReO_4)

4-3-3 Stabilisation de la phase ODS

D'après le travail de S. Tomic (Tomic 1983) on s'attend à stabiliser une phase ODS à plus fort taux de ReO_4 . Nous avons observé une transition vers l'état ODS pour un état relaxé, dans un échantillon au taux nominal d'impuretés de 15 %, la transition s'est produite à $T_{\text{ODS}} = 2.5 \text{ K}$ (Figure 4-11). Il faut certainement plus d'impuretés pour obtenir la phase ODS à 5 K comme prévu par le travail de S.Tomic. En présence d'un tel taux d'impuretés, la transition de mise en ordre des anions devient très large. Elle s'étale de 25 K jusqu'à 18K, la dynamique de mise en ordre anionique devient très lente. Il faut refroidir le plus lentement possible pour réaliser l'état relaxé.

Cependant, nous n'avons pas observé de coexistence entre les deux phases ODS et SC, comme dans le cas de $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ sous pression (Vuletic 2002). En effet, l'alliage à 8% de ReO_4 reste métallique jusqu'à très basses températures et aucune des deux phases n'est observée jusqu'à 50 mK (Figure 4-6).

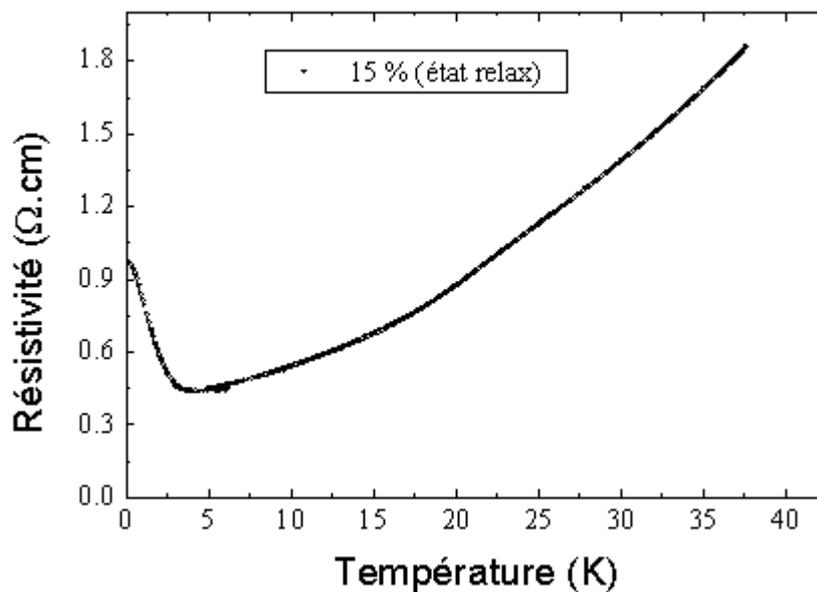


Figure 4-11 : Résistivité en fonction de la température de l'alliage à 15% de ReO_4 dans l'état relaxé. L'état fondamental est la phase Onde de Densité de Spin avec $T_{\text{ODS}}=2.5 \text{ K}$ sans signe de transition supraconductrice jusqu'à 100 mK.

Nous avons, par ailleurs, observé la transition vers l'état ODS par une autre méthode: en réalisant des trempes plus rapides sur tous les alliages $(\text{TMTSF})_2(\text{ClO}_4)_{(1-x)}(\text{ReO}_4)_x$. La transition ainsi obtenue passe par une phase de coexistence entre les états SC et ODS (Figure 4-12). La vitesse nécessaire pour observer la coexistence dépend du taux d'impuretés présent dans l'alliage, pour le pur il faut refroidir à 14 K/mn pour avoir coexistence des deux phases

(Figure 3-6) alors que pour un 6 % il suffit d'une vitesse de 6 K/mn (Figure 4-12). La mise en ordre des anions et l'obtention de l'état relaxé sont d'autant plus difficiles à réaliser que le taux d'impuretés est élevé. Il suffit, par contre, de faibles vitesses de refroidissement pour atteindre l'état trempé.

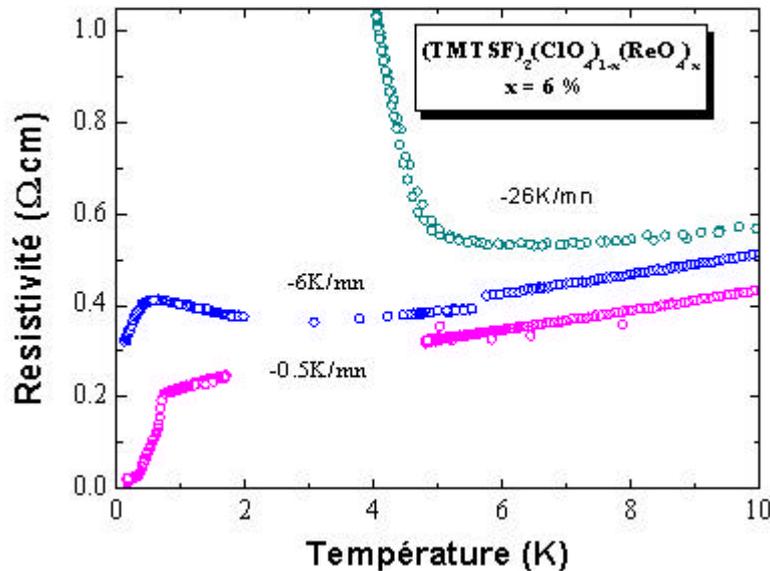


Figure 4-12 : Résistivité en fonction de la température de l'alliage à 6% de ReO_4 pour différentes vitesses de refroidissement.

4-4 Diagramme de phases (Température, taux d'impuretés) :

4-4-1 Critères pour la résistivité résiduelle et pour les températures critiques

Nous avons constaté au paragraphe 4-2-1 que la résistivité résiduelle rend mieux compte de la présence de défauts que le taux nominal. Ainsi pour établir le diagramme de phases (Température, taux d'impuretés) nous avons choisi de caractériser les impuretés par la résistivité résiduelle. De même que $(TMTSF)_2ClO_4$, tous les alliages présentent le même comportement de la résistivité en fonction de la température dans l'état relaxé (Figure 4-13). Un accident est observé pour tous les alliages dans l'état relaxé vers 24 K, signature de la mise en ordre des anions. Cependant la largeur de la transition augmente avec le taux d'impuretés. Au-dessous et au-dessus de la transition structurale, la résistivité suit le comportement d'un liquide de Fermi qui se manifeste par une loi du type $\rho = \rho_0 + AT^2$. Le préfacteur A est conservé au passage de la transition. Ceci est dû au fait que ce préfacteur est proportionnel à la densité d'états au niveau de Fermi. A la transition structurale, la zone de

Brillouin est divisée en deux dans la direction b et la surface de Fermi est repliée en deux donc la densité d'états totale est préservée. Par contre la valeur de ρ_0 (le terme constant lorsque T tend vers zéro) déterminée dans l'état ordonné, ρ_0^- , est moins importante que ρ_0^+ , déterminée au dessus de la transition structurale parce qu'il y a moins de diffusion.

Nous avons choisi comme critère pour la résistivité résiduelle le terme ρ_0^- de l'ajustement $\rho = \rho_0^- + AT^2$ réalisé entre 10 et 20 K.

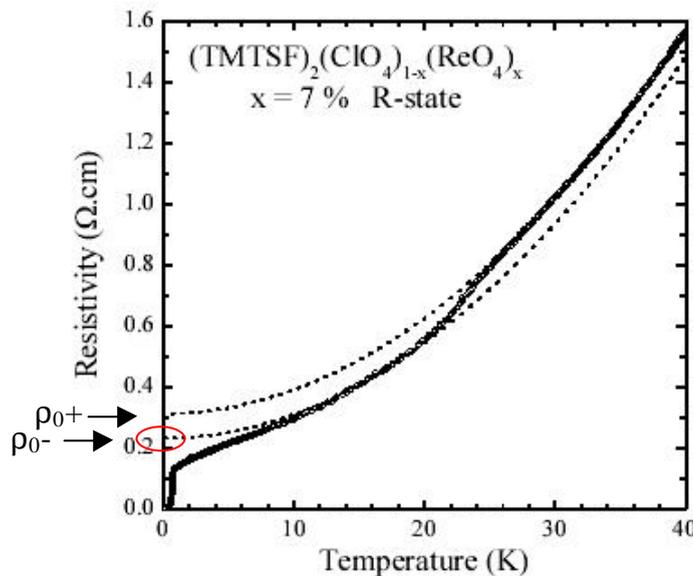


Figure 4-13 : Résistivité en fonction de la température de l'alliage à 7% de ReO_4 , en pointillés les ajustements en $r = r_0 + AT^2$ avant et après la transition.

Pour la température critique supraconductrice nous avons choisi le critère Onset soit le début de la transition. La température critique de l'onde de densité de spin a été déterminée par la température du début de l'augmentation de la résistivité.

4-4-2 Diagramme de phases :

Grâce à ces résultats nous avons pu caractériser les différents états fondamentaux des alliages $(TMTSF)_2(ClO_4)_{(1-x)}(ReO_4)_x$ en fonction de la température et du taux d'impuretés. Nous avons représenté sur un même diagramme la suppression de la supraconductivité et l'apparition de la phase ODS en fonction de la résistivité résiduelle (Figure 4-14). Nous avons représenté majoritairement des points obtenus dans l'état relaxé (ronds) et quelques points obtenus à des vitesses de refroidissement légèrement plus rapides (carrés) conservant un état métallique au dessus de T_c . Les ronds blancs désignent la suppression de la supraconductivité et les ronds noirs représentent l'apparition de la phase ODS.

La diminution de la température critique supraconductrice en fonction des impuretés a été ajustée par l'équation d'Abrikosov Gorkov (trait continu sur la figure 4-14) :

$$\ln\left(\frac{T_{C0}}{T_C}\right) = \Psi\left(\frac{1}{2} + \frac{aT_{C0}}{2pT_C}\right) - \Psi\left(\frac{1}{2}\right), \Psi \text{ étant la fonction digamma et } a = \frac{\hbar}{2t k_B T_{C0}}, T_{C0} \text{ et } T_C$$

désignent respectivement, la température critique des échantillons pur et impurs. Cette équation a d'abord été utilisée pour montrer la suppression de la T_C d'un supraconducteur conventionnel à gap s par des impuretés magnétiques (Abrikosov 1961). Par la suite, elle a servi aussi à décrire l'effet d'impuretés non magnétiques sur les supraconducteurs non conventionnels de type singulet d ou triplet (Larkin 1965). Nous avons effectué cet ajustement en faisant varier deux paramètres : T_{C0} et C tel que $\alpha = C * \rho_0$. L'ajustement par l'équation d'Abrikosov-Gorkov est très satisfaisant et ce sur toute la gamme de température, non seulement dans la partie linéaire pour T_C proche de T_{C0} mais aussi jusqu'à des températures de l'ordre de $T_{C0}/6$.

Cet ajustement nous a donné les valeurs $C = 2.46$ et $T_{C0} = 1.57$ K, cette valeur de T_{C0} correspond à un échantillon idéalement pur et pour une mise en ordre des anions parfaite. Comme il y a toujours des résidus de solvants dans les échantillons cet état de pureté est rarement atteint dans un échantillon réputé pur.

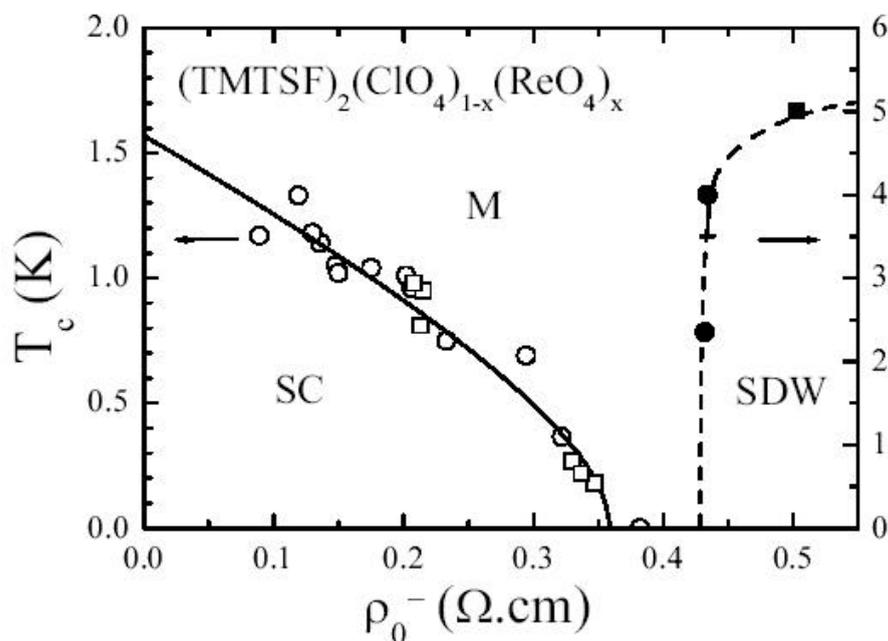


Figure 4-14 : Diagramme de phases (T- ρ_0) des alliages $(TMTSF)_2(ClO_4)_{(1-x)}(ReO_4)_x$

Il est clair que la supraconductivité de $(TMTSF)_2ClO_4$ est fortement affectée par la présence d'impuretés non magnétiques. Nous avons observé la baisse de la température critique et du

champ magnétique critique en introduisant des impuretés non magnétiques. La suppression de la T_c en fonction des impuretés suit exactement le comportement prévu par l'équation d'Abrikosov-Gorkov même dans la région non linéaire de Ψ à fort taux d'impuretés. Comme la susceptibilité des alliages ne présente aucune loi de Curie nous sommes certains que les impuretés introduites sont non magnétiques. Le scénario d'un appariement singulet de type s est donc écarté. Nous savons à présent que le gap supraconducteur ne garde pas le même signe sur toute la surface de Fermi.

La figure 4-15 représente les candidats les plus probables pour la symétrie du paramètre d'ordre : singulet de type d ou triplet de type f ou p . Etant donné la proximité de la phase ODS de la phase SC dans ces matériaux, l'appariement supraconducteur pourrait être réalisé grâce aux fluctuations antiferromagnétiques. Dans ce cas l'appariement de type p est écarté (Béal-Monod 1986). Par ailleurs, dans les 3 cas le signe du gap change tout le long de la surface de Fermi.

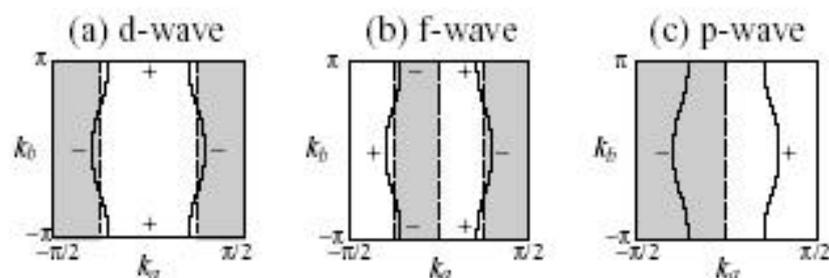


Figure 4-15 : Symétries possibles du paramètre d'ordre des $(TMTSF)_2X$, les parties blanches correspondent à un signe positif et les parties grises à un signe négatif du gap (Kuroki 2005)

4-4-3 Transition SC-ODS

La question que l'on se pose est pourquoi l'introduction d'impuretés permet-elle de stabiliser la phase onde de densité de spin ?

Une première interprétation réside dans le fait que l'introduction des impuretés empêche les anions ClO_4 de s'ordonner. D'ailleurs il faut refroidir plus lentement pour obtenir l'état relaxé. Mais il se peut que dans ce cas, l'état relaxé n'est plus stabilisé même pour les vitesses de refroidissement les plus lentes. Si le gap d'anions n'arrive pas à s'ouvrir, le système est trempé. Dans ce cas la phase onde de densité de spin devient de plus en plus stable à fur et à mesure que le taux d'impuretés croît.

Cependant il existe une interprétation plus audacieuse, basée sur des calculs théoriques, pour expliquer la stabilisation de la phase onde densité de spin par des impuretés. D'après certains auteurs (Kishigi 1998)(Zanchi 2001)(Sengupta 2001), il est possible de stabiliser une phase ODS lorsque $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ est dans l'état relaxé. En effet, en présence du gap d'anion, lorsque les surfaces de Fermi sont dédoublées, il est possible de trouver de bonnes propriétés d'emboîtement grâce à deux processus, intrabande et interbande. Deux vecteurs Q_- et Q_+ entrent en jeu pour l'emboîtement intrabande, ils relient les surfaces d'une même bande (les deux feuillet de la première bande entre eux et ceux de la seconde bande entre eux). Q_{inter} assure l'emboîtement interbande qui relie deux surfaces appartenant à des bandes différentes (Figure 4-16). Les vecteurs Q_+ et Q_- correspondent à des phases ODS intrabandes notées respectivement ODS_+ et ODS_- alors que le vecteurs Q_{nt} est associé à une phase $\text{ODS}_{\text{inter}}$. Ces phases sont moins stables que l'état supraconducteur et par conséquent elles ne sont pas visibles. Il est possible que sous l'effet des impuretés, lorsque la phase supraconductrice est supprimée, cette phase onde de densité de spin commence à apparaître.

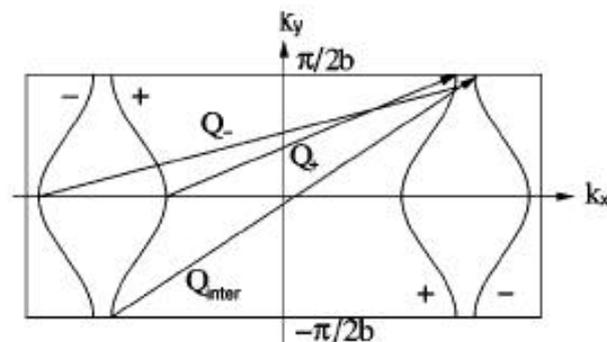


Figure 4-16 : Vecteurs d'emboîtement dans le cas d'une surface de Fermi dédoublée (Sengupta 2001).

4-5 Taux de diffusion :

L'ajustement de la température de transition supraconductrice par l'équation d'Abrikosov Gorkov nous donne une estimation du taux de diffusion. La supraconductivité est complètement supprimée ($T_c=0$ K) lorsque $a = \frac{\hbar}{2 t_{cr} k_B T_{C0}} = 0.88$ avec $T_{C0}=1.57$ K (Figure 4-17). ce qui correspond à un taux de diffusion critique $1/\tau_{cr}=1.85 \text{ cm}^{-1}$. De la même manière nous avons déterminé $1/\tau$ pour $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$. En effet, pour l'échantillon pur nous avons $a_{pur}=0.266$ ce qui correspond à $1/\tau_{pur}=0.559 \text{ cm}^{-1}$.

Il est intéressant de comparer cette valeur à celles obtenues par les mesures d'optique et d'infrarouge (NG 1985) (Jacobsen 1983), $1/\tau$ correspond à la largeur à mi-hauteur du pic de Drude, Jacobsen *et al* trouvent une valeur de 2 cm^{-1} , cette valeur ne correspond pas exactement à ce que nous avons déterminé. Cependant, les mesures d'infrarouge sont impossibles pour les basses fréquences (inférieures à 10 cm^{-1}) et seule une partie du pic de Drude est connue. Donc pour obtenir la largeur à mi-hauteur il faut utiliser des simulations numériques. Le résultat dépend donc du modèle choisi.

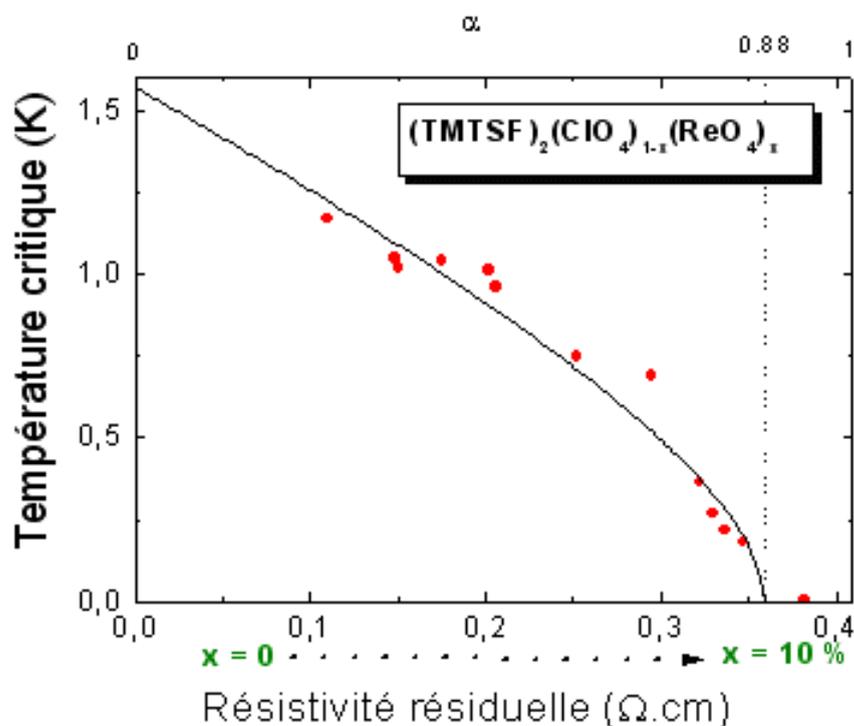


Figure 4-17: Décroissance de la température critique supraconductrice en fonction de r_0 et ajustement par l'équation d'Abrikosov Gorkov.

4-6 Déviation à la loi en T^2 de la résistivité à basse température :

Dans un premier temps, nous avons choisi un autre critère pour caractériser le taux d'impuretés. ρ_0 était déterminé par l'intersection de l'extrapolation linéaire de la résistivité, juste au dessus de la T_c dans l'état métallique et $T=0\text{K}$. Cette valeur correspond aussi à la résistivité soumise au champ magnétique critique lorsque la température tend vers zéro (Figure 4-18).

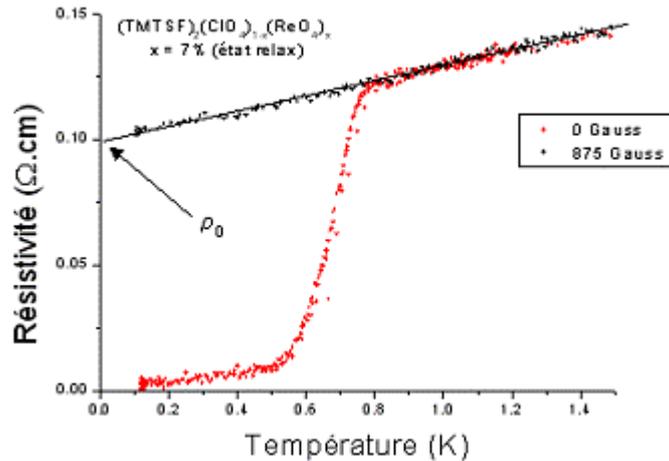


Figure 4-18 : première méthode de détermination de la résistivité résiduelle

Cette méthode pour déterminer la résistivité résiduelle semblait satisfaisante dans le cas de faibles taux d'impuretés (Joo 2004). Mais elle ne reposait sur aucun critère physique pour l'origine du comportement linéaire de la résistivité dans l'état métallique, contrairement à la loi $\rho_0 + AT^2$. Si nous observons la figure 4-13, une déviation à la loi en T^2 est observée à basse température. Vers 10 K, le comportement de la résistivité devient linéaire puis sublinéaire, en T^n , avec $n < 1$ (Figure 4-19).

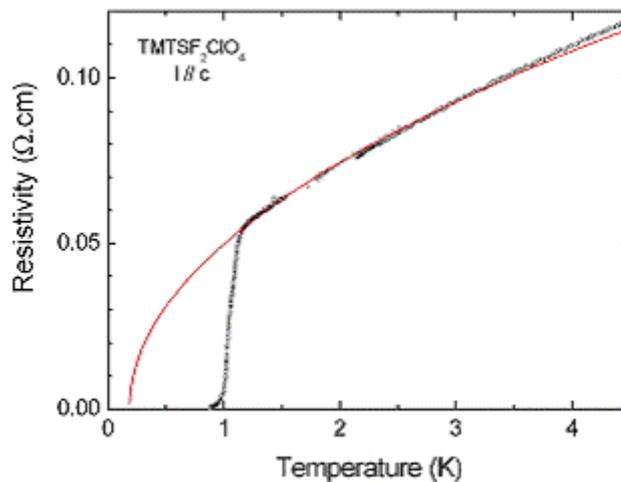


Figure 4-19 : ajustement par une loi en $T^{1/2}$ de la résistivité de $(TMTSF)_2ClO_4$ entre 1.3 K et 4.18 K

Il y a donc un écart au comportement de liquide de Fermi vers 10 K qui correspond à un excès de conductivité. Nous ne connaissons pas l'origine de cet excès de conductivité mais il est certain qu'il est très robuste. Nous l'avons observé sur l'alliage à 8% de ReO_4 , qui n'est plus supraconducteur. Donc un taux d'impuretés qui supprime totalement la supraconductivité

n'est pas suffisant pour supprimer cet effet et rétablir le comportement en liquide de Fermi. Il est aussi insensible à l'application d'un champ magnétique de 5 Tesla. (Figure 4-20).

Il est possible que cet excès de conductivité soit la manifestation de fluctuations supraconductrices, une sorte de paires de Cooper préformées fluctuantes dans le temps. Donc avec le premier critère, nous ne tenons pas compte de cet excès de conductivité ni de son comportement en fonction du taux d'impuretés. En outre, le caractère métallique qui précède la transition supraconductrice n'est présent que dans l'état relaxé. Pour des vitesses intermédiaires de refroidissement, une petite remontée de la résistivité est observée. Cette remontée correspond à la phase ODS qui commence à se stabiliser. Avec le premier critère nous ne pouvons plus déterminer la résistivité résiduelle.

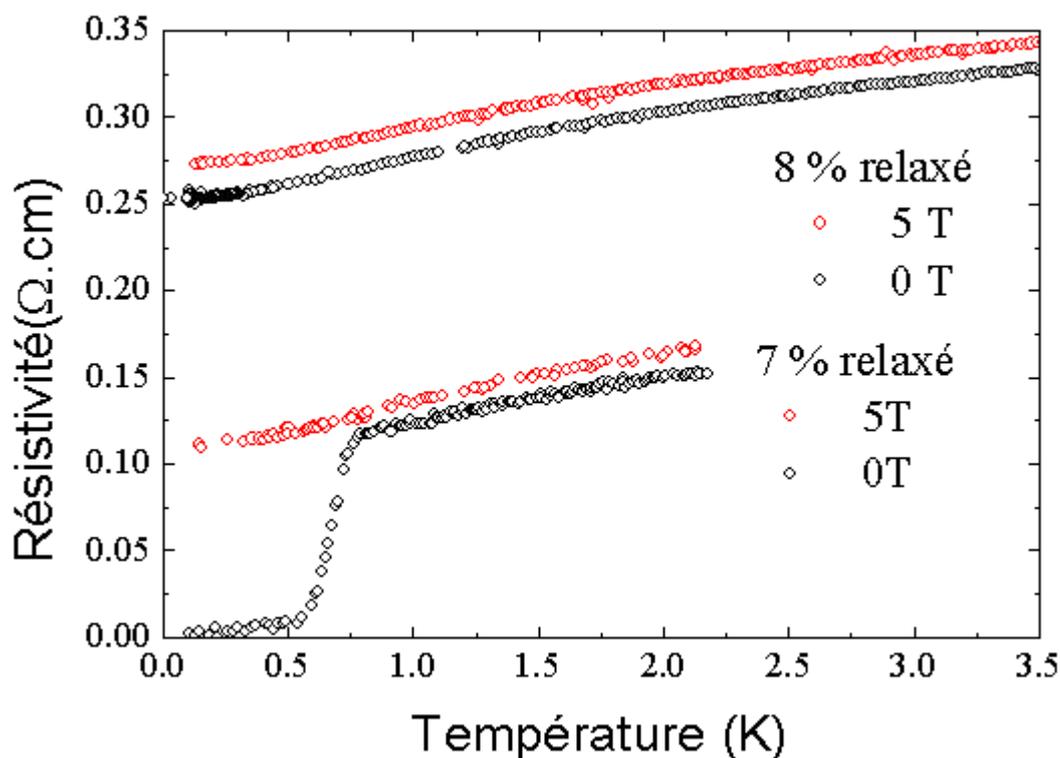


Figure 4-20 : Résistivité en champ nul et à 5 T des composés à 7 et 8 % de ReO₄.

Nous avons représenté dans la figure 421 les températures critiques et les ρ_0 déterminés par l'ancien critère. Il est clair que ce choix n'est plus satisfaisant pour les échantillons présentant un fort taux d'impuretés. De plus le nouvel ajustement donne une valeur de $T_{C0} = 1.18$ K alors que des T_C de 1.45 K sont mentionnées dans la littérature (Oh 2004) ce qui indique la non validité de cet ajustement.

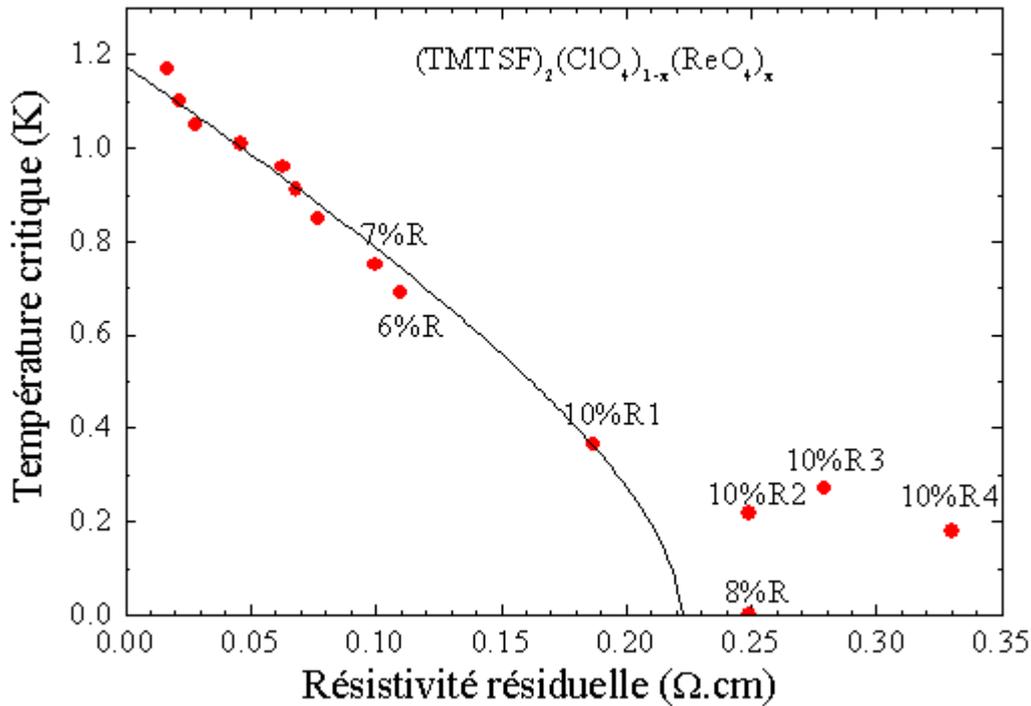


Figure 4-21 : Diagramme (T_c, r₀) déterminé par l'ancien critère de résistivité résiduelle.

Ne connaissant pas l'origine de cet écart au comportement de liquide de Fermi, nous avons considéré uniquement le terme constant de la loi en T² pour le calcul de ρ₀. Ce choix est conforté par un meilleur ajustement avec l'équation d'Abrikosov Gor'kov. Nous avons choisi de privilégier le bon accord avec la théorie d'Abrikosov-Gor'kov même pour les forts taux d'impuretés.

4-7 Comparaison avec d'autres systèmes

L'étude de la supraconductivité par introduction d'impuretés non magnétiques s'inscrit dans un cadre beaucoup plus large. En effet, cette méthode d'investigation a déjà été employée pour d'autres composés. De très belles expériences ont été menées sur les supraconducteurs organiques quasi-bidimensionnels. Tokumoto *et al* (Tokumoto 1987) ont synthétisé les alliages β-(BEDT-TTF)₂(I₃)_{1-x}(IBr₂)_x, où BEDT-TTF est la molécule organique, qui forme des plans conducteurs et I₃ et IBr₂ sont des anions inorganiques qui forment des plans isolants. Pour x=0, l'alliage subit une transition supraconductrice à 7.4 K et pour x=1, la T_c est de 2.4 K. On pourrait s'attendre à ce que la T_c varie de façon monotone de 7.4 K à 2.4 K en augmentant x. Ils observent plutôt une suppression de la supraconductivité à partir de x=0.2 et

sa réapparition pour $x=0.7$. L'explication est que pour les faibles valeurs de x , IBr_2 agit comme une impureté non magnétique pour $\beta\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{I}_3$ et supprime sa supraconductivité. De la même façon, pour des valeurs de x proche de 1, I_3 se comporte comme une impureté non magnétique pour $\beta\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{IBr}_2$.

$\beta\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{I}_3$ a fait l'objet d'une autre étude où les impuretés ont été introduites par irradiation (Forro 1988). La supraconductivité a été supprimée et la variation de la T_c en fonction du taux d'impuretés était ajustable par l'équation d'Abrikosov Gorkov. Dans ce cas il subsiste un doute sur le caractère non magnétique des impuretés.

Les expériences de limite de Pauli et de RMN sur ces mêmes matériaux ne mettent pas en évidence un appariement de type triplet, il est donc très probable que la symétrie soit de type d.

Des expériences similaires ont été menées sur les supraconducteurs à hautes température critique (Tolpygo 1996). L'introduction d'impuretés non magnétiques tel que le Zinc ou l'irradiation supprime la supraconductivité de $\text{YBaCu}_3\text{O}_{6+x}$. Les résultats ont aussi été ajustés par l'équation d'Abrikosov-Gorkov. Cependant, il a été établi (Mahajan 1994) que l'introduction du Zn dans les plans CuO_2 peut générer des moments magnétiques locaux et les impuretés de Zn ne peuvent donc plus être considérés comme impuretés non magnétiques. C'est pour cette raison que nous avons vérifié que les anions ReO_4 n'engendraient pas de magnétisme même à basses températures.

4-8 Phases induites sous champ en présence d'impuretés non magnétiques :

4-8-1 Résultats expérimentaux

Cette étude de l'effet des impuretés non magnétiques sur $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ nous a révélé un autre aspect intéressant : l'effet des impuretés sur les phases onde de densité de spin induites sous champ magnétique.

Nous avons d'abord choisi l'alliage à 7% de ReO_4 , cet échantillon devient supraconducteur à 0.69 K, valeur qui correspond à la moitié de la température critique du composé pur. La mesure de sa résistivité en fonction du champ magnétique à $T = 0.130$ K (Figure 4-22) a été réalisée. Cette mesure nous a permis de déterminer la valeur du champ à laquelle apparaissent les phases induites. Ce champ seuil est de l'ordre de 6 T, nous avons donc mesuré la résistivité en fonction de la température pour des champs magnétiques compris entre 5.5 T et 7.5 T

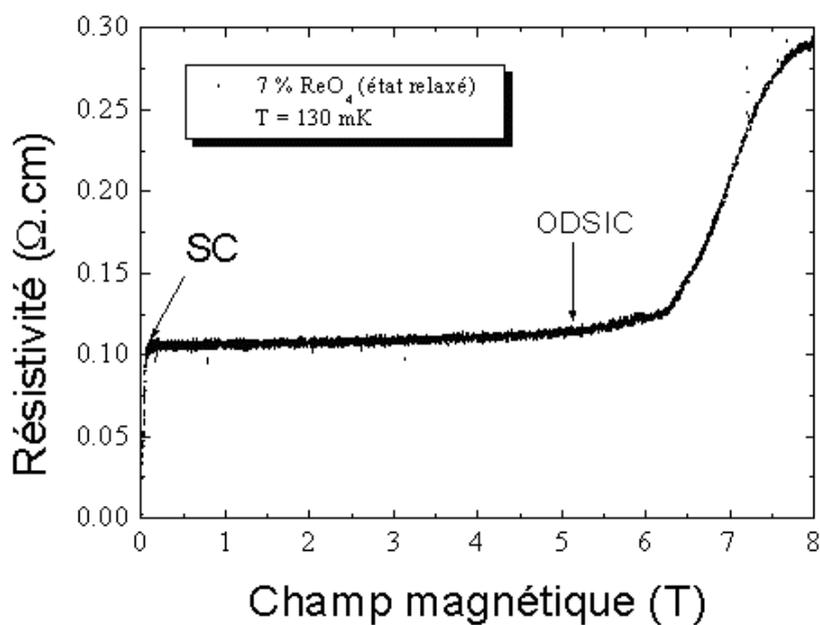


Figure 4-22 : Résistivité en fonction du champ magnétique de l'alliage à 7% de ReO_4 , dans l'état relaxé et à 130 mK.

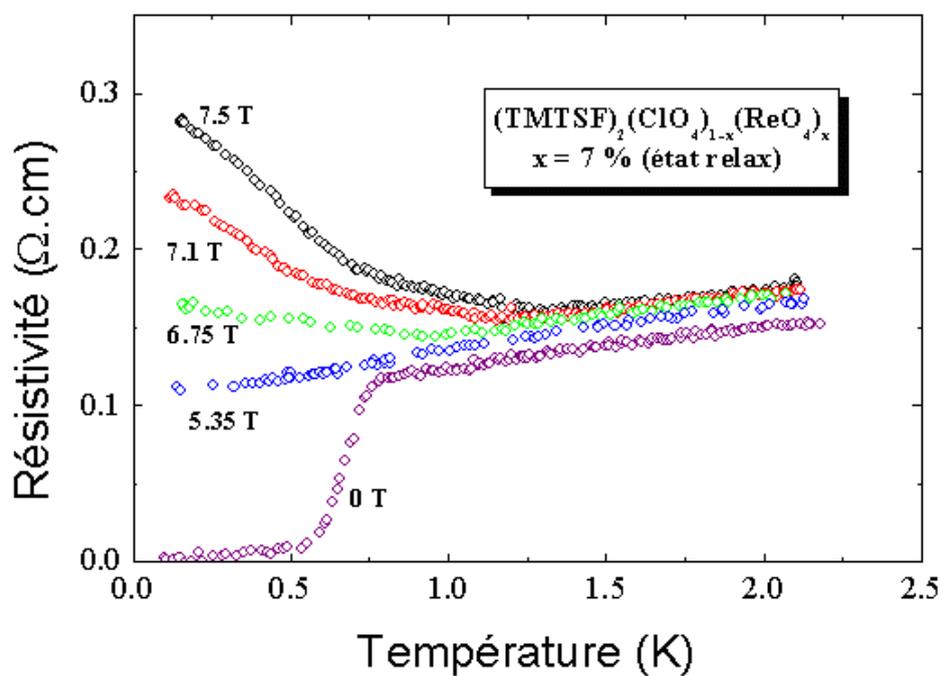


Figure 4-23 : Résistivité en fonction de la température pour différentes valeurs de champ magnétique de l'alliage à 7% de ReO_4 dans l'état relaxé.

Ces courbes présentent deux cassures à basses températures, qui représentent les transitions d'une phase induite à une autre (Figure 4-23).

En prélevant ces deux valeurs de température pour chaque champ magnétique, nous avons tracé le diagramme de phases (H,T). Le diagramme (H,T) montre deux phases imbriquées l'une dans l'autre (Figure 4-24)

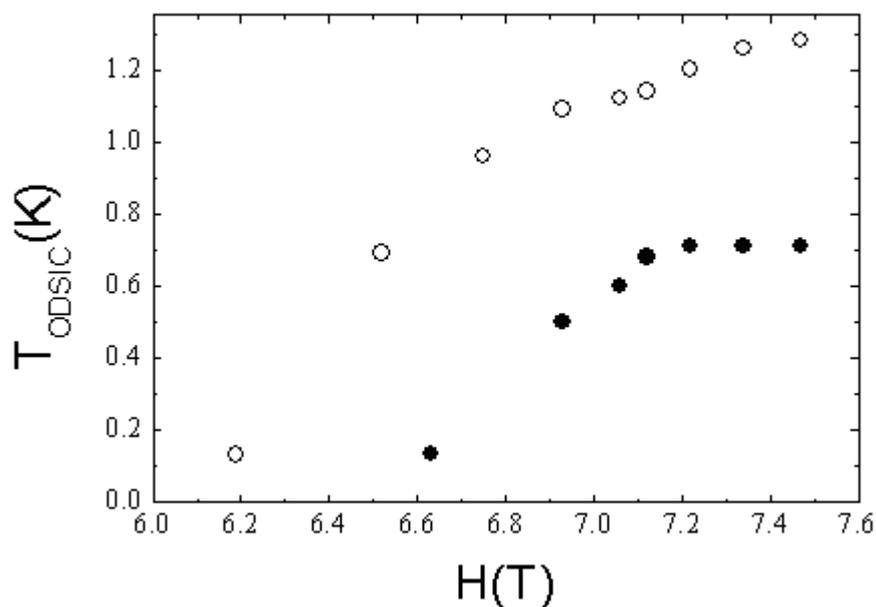


Figure 4-24 : Diagramme de phases (T-H) de l'alliage à 7 % de ReO4 dans l'état relaxé

Nous avons comparé nos résultats à ceux de $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ pur (Chung 2000). En absence d'impuretés les phases induites sous champ magnétique apparaissent vers 3.5T (Figure 4-25). En présence de 7% de ReO_4 , elles sont stabilisées vers 6T. Elles sont donc repoussées vers les forts champs.

De plus la température de stabilisation des phases ODSIC est réduite. Dans l'état pur, au delà de 10 K, $T_{\text{ODS}} = 5.5$ K alors que pour le 7% T_{ODS} semble saturer à 1.2 K vers 7.5 T.

Nous avons aussi mesuré la magnétorésistance du composé à 8% d'anions ReO_4 qui ne présente plus de supraconductivité. Les phases ODSIC n'apparaissent pas jusqu'à 8 T, nous observons une loi de magnétorésistance en H^2 . Il se peut dans ce cas que les phases à bas champs soient complètement détruites mais qu'elles apparaissent à forts champs.

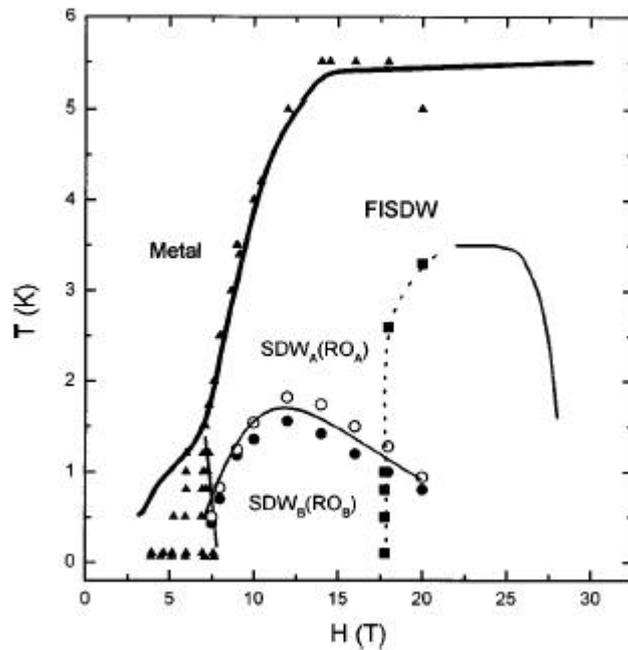


Figure 4-25 : Diagramme de phases (T-H) de $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ dans l'état relaxé déterminé par Chung *et al* (Chung 2000)

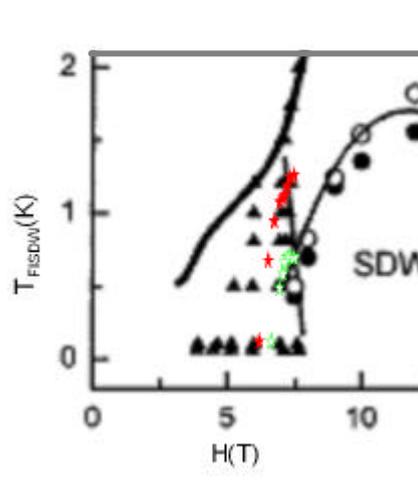


Figure 4-26 : Superposition du diagramme de phases de l'alliage à 7% de ReO_4 (étoiles) et celui de $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ pur (triangles et ronds) (Chung 2000)

4-8-2 Interprétation

Une première interprétation est possible. L'effet des impuretés non magnétiques sur la phase onde de densité de spin est traité dans un papier de Dora *et al* (Dora 2002). D'après leur calcul, exactement comme pour la suppression de la supraconductivité par des impuretés non magnétiques, la température de transition vers la phase ODS est sensible à la présence d'impuretés non magnétiques. Sa suppression est donnée par l'équation d'Abrikosov Gorkov :

$$\ln\left(\frac{T_{C0}}{T_C}\right) = \Psi\left(\frac{1}{2} + \frac{aT_{C0}}{2pT_C}\right) - \Psi\left(\frac{1}{2}\right), \Psi \text{ étant la fonction digamma et } a = \frac{\hbar}{2tk_B T_{C0}}.$$

T_{C0} et T_C désignent respectivement la température de transition vers la phase ODS pour un système pur et pour un système impur. Le calcul de Dora et al s'applique à la phase ODS de $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$.

Pour les phases ondes de densité de spin induites sous champ le cas est plus délicat. En effet, la température de transition dépend du champ magnétique appliqué (Figure 424). Il faut donc toujours utiliser l'équation d'Abrikosov Gorkov pour un champ magnétique fixé.

La T_C donnée par l'équation d'Abrikosov Gorkov n'est pas linéaire en fonction des impuretés, l'effet est plus important pour les faibles T_C . Pour un taux de diffusion donné, l'ensemble des phases induites n'est pas décalé uniformément vers les basses températures. Les phases stabilisées à basses températures sont détruites plus facilement. Si on décale le diagramme des phases ODSIC vers le bas, on remarque que le champ seuil à partir duquel les phases commencent à apparaître est décalé vers les plus forts champs. Donc les impuretés n'agissent pas directement sur le champ en le décalant vers la droite mais ont un effet indirect du à l'écrasement des phases vers les basses températures.

Etant donné que les premières transitions en cascades ne contiennent pas de phases imbriquées l'une dans l'autre, une deuxième interprétation est possible. Les deux phases que nous observons pour 7 % d'impuretés seraient celles qui apparaissent vers 17 Tesla pour le système pur.

Compte tenu du peu de résultats que nous avons sur le sujet, nous ne pouvons pas effectuer une analyse précise du phénomène. Néanmoins, une interprétation qualitative est possible.

En plus d'une étude plus complète de la magnétorésistance, il serait intéressant d'étudier l'effet des impuretés sur l'effet hall pour plusieurs alliages et à des champs magnétiques plus importants pour déterminer l'indexation des différentes phases et sous phases ODSIC ce qui permettra de suivre la progression du phénomène.

CHAPITRE 5 : Mesures sous champ magnétique

5-1 Introduction :

La faible température critique des conducteurs organiques quasi-unidimensionnels peut sembler, à premier abord, constituer un handicap pour l'étude de l'état supraconducteur. En réalité elle offre un grand avantage, Si la température critique est basse le champ magnétique critique l'est aussi. En effet le champ magnétique critique de la famille $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ est de l'ordre de quelques Tesla, tandis que celui des supraconducteurs à hautes températures critiques est de l'ordre de la centaine de Tesla. A l'heure actuelle il est plus aisé d'atteindre des températures de l'ordre de 50 mK que de réaliser des champs magnétiques de l'ordre de 100 Tesla.

Au début des années 80, une première série de mesures des champs magnétiques critiques a vu le jour. Gubser *et al* (Gubser 1981) ont déterminé le diagramme de phases (H,T) dans deux directions, parallèlement et perpendiculairement aux chaînes. L'anisotropie des champs critiques, entre les deux directions, était très marquée, sauf que la direction perpendiculaire aux chaînes se trouvait dans une direction arbitraire entre les deux axes b' et c^* .

Murata *et al* (Murata 1987) ont déterminé avec précision les différents axes mais leurs expériences étaient limitées par une température de base de 0.5 K. Néanmoins, leurs mesures étaient précises et nous ont été d'une grande utilité pour la recherche des axes cristallins de $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ à partir de la magnétorésistance.

Quelques années plus tard, des calculs théoriques ont prédit qu'en appliquant un champ magnétique assez important perpendiculairement aux chaînes suivant les plans conducteurs, il était possible de restaurer l'état supraconducteur (Lebed 1986 b), (Burlachkov 1987), (Dupuis 1993), (Dupuis 1994). D'après ces calculs, le phénomène serait plus important si l'appariement est de type triplet. Ces théories ont suscité un nouvel intérêt pour les mesures du champ magnétique critique des composés $(\text{TMTSF})_2\text{X}$. Une deuxième série de mesures a été effectuée sur $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ (Lee 1995)(Oh 2004) et sur $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ (Lee 1997). Ces travaux ne concernaient que l'orientation du champ magnétique suivant l'axe b' .

Nous nous proposons de déterminer le diagramme de phases (H,T) de $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ pour les trois orientations du champ magnétique suivant a , b' et c^* . Notre but principal consiste à comparer les valeurs des champs magnétiques critiques à la limite de Pauli. Grâce au

dispositif expérimental de Kyoto, nous bénéficions d'un grand avantage pour l'orientation du champ magnétique par rapport aux précédents travaux. En effet, le mécanisme étant électronique et non mécanique, il est possible de contrôler l'orientation du champ magnétique, avec une très grande précision, dans toutes les directions souhaitées. La détermination du diagramme de phases (H,T) de $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ se fera grâce à des mesures de transport en configuration $I//c$. L'échantillon a été refroidi à la vitesse de 3 K/heure aux alentours de 24 K afin d'obtenir l'état relaxé.

5-2 Déterminations des axes a , b' et c^*

La première étape consiste à orienter précisément le champ magnétique le long des trois axes a , b' et c^* . La maille étant triclinique l'axe a est celui des chaînes, b' est l'axe perpendiculaire à a dans le plan (a,b) et c^* est l'axe perpendiculaire au plan (a,b) .

L'échantillon a d'abord été fixé sur le porte échantillon dans une géométrie approximativement horizontale. Afin que l'échantillon reste plat sur le saphir et ne bouge pas sous l'effet du champ magnétique, nous avons fixé les fils d'or, assurant les contacts électriques, à la laque d'argent de part et d'autre de l'échantillon sur son support en saphir. Nous les avons collés le plus près possible pour minimiser ses mouvements (Figure 5-1).

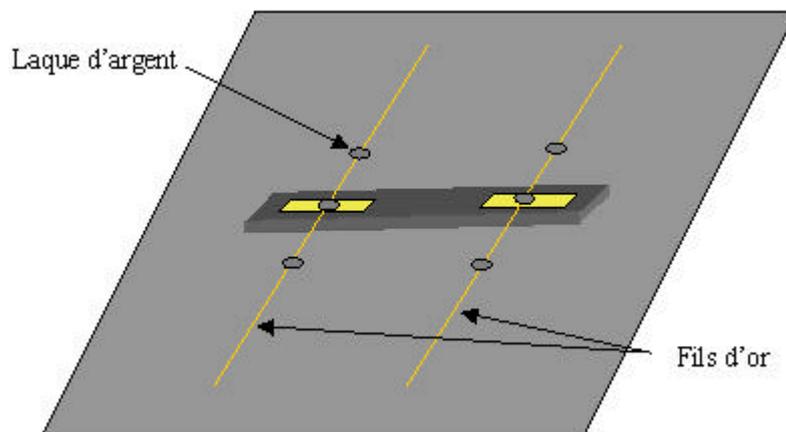


Figure 5-1 : Méthode de fixation de l'échantillon sur le saphir

Nous avons utilisé les propriétés de l'état supraconducteur pour déterminer les axes cristallographiques principaux. Le diagramme de phases (H-T) déterminé par Murata *et al* nous a été d'une grande utilité (Murata 1987).

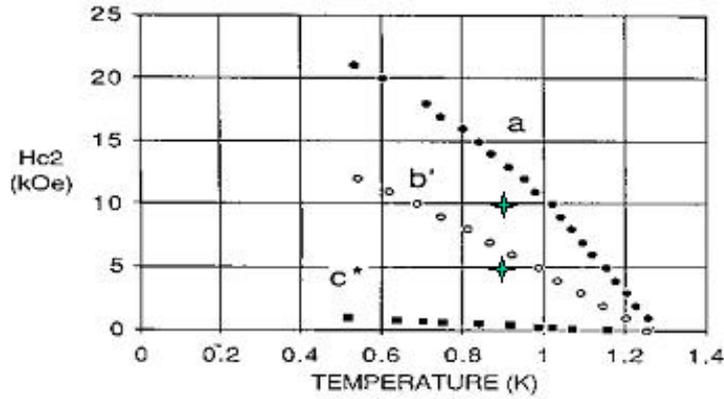


Figure 5-2 : Diagramme de phases (H,T) de $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ suivant les trois directions a , b' et c^* d'après Murata *et al* (Murata 1987) (Les étoiles représentent les valeurs particulières de champs et de températures que nous avons utilisées pour déterminer les axes).

5-2-1 Détermination de l'axe a :

En appliquant un champ magnétique horizontal de 1T (10 kOe) à 0.9 K (dans le plan du saphir, donc proche du plan (a,b) de l'échantillon), la supraconductivité est supprimée suivant l'axe b' mais pas selon l'axe a (Figure 5-2). Si l'on mesure la résistance en fonction de l'angle dans le plan (a,b) nous nous attendons à observer un minimum suivant a et un maximum suivant b . Nous avons effectué une rotation du champ magnétique de 360° dans le plan horizontal. L'angle ϕ nous permet de paramétrer cette rotation. Une approximation de la direction de l'axe a a ainsi pu être déterminée. En effet l'échantillon peut être incliné par rapport au plan du saphir d'un angle α (Figure 5-3).

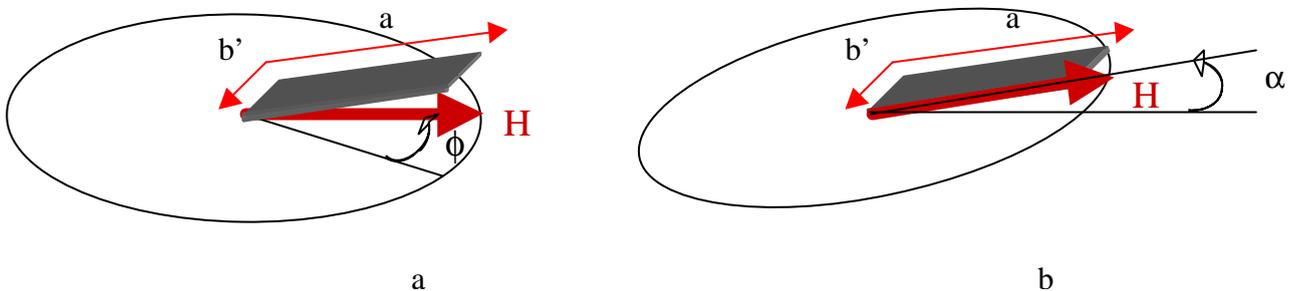


Figure 5-3 : Les différentes étapes de la détermination de l'axe a .

Nous avons ensuite effectué des rotations d'angle ϕ dans des plans inclinés par rapport à l'horizontale d'un angle α afin de trouver avec exactitude la position de l'axe a (Figure 5-3 b).

Lorsque le champ magnétique est parfaitement aligné avec les plans supraconducteurs il se produit le phénomène de Lock in. Cet état est le plus favorable énergétiquement et se manifeste par un creux prononcé au minimum de la transition supraconductrice (Figure 5-4)

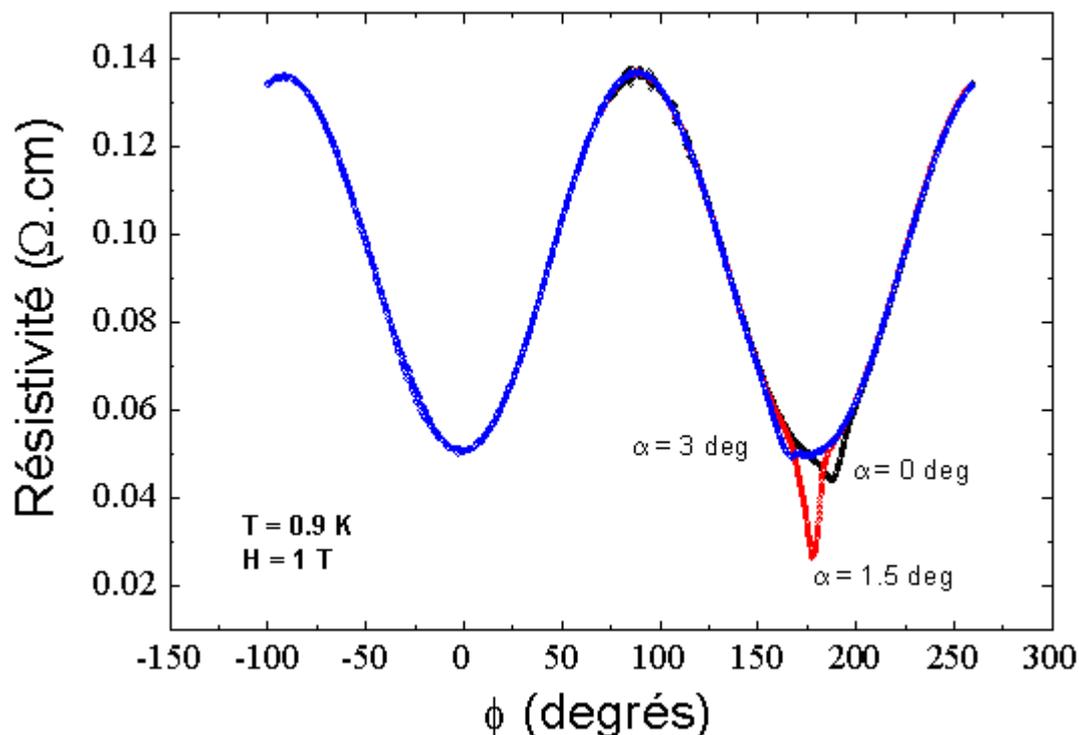


Figure 5-4 : Détermination de l'axe a par balayages horizontal (f) et vertical (a) du champ magnétique

Plus l'angle α s'approche de la direction de a , plus ce minimum est marqué. Nous avons donc procédé à une étude très fine pour déterminer le plus précisément possible cet angle. Nous observons nettement ce creux pour la valeur de $\alpha = 1.5$ degrés. Pour des raisons de clarté nous avons uniquement représenté trois courbes pour les angles α égaux à 0, 1.5 et 3 degrés (Figure 5-4).

5-2-2 Détermination de l'axe b' :

D'après le diagramme de phase de Murata *et al* (Figure 5-2) en se plaçant à 0.9 K et 0.5T la supraconductivité suivant l'axe c^* est supprimée mais pas suivant l'axe b' . Si le champ est balayé dans le plan (b',c^*) nous nous attendons à un minimum de la résistivité lorsque le champ est parallèle à b' . Ayant déterminé avec précision l'axe a , il suffit pour trouver le plan

(b^*c^*) de se placer dans le plan perpendiculaire à a . Nous avons ensuite effectué une rotation du champ magnétique dans ce plan, l'angle φ étant le paramètre de cette rotation (Figure 5-5).

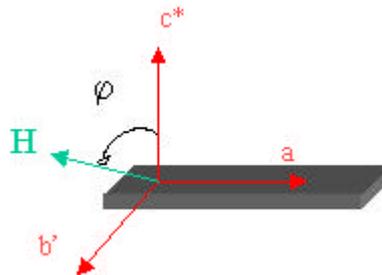


Figure 5-5 : Détermination de l'axe b' par rotation du champ dans le plan perpendiculaire à l'axe a .

Afin de trouver la transition la plus pointue possible, qui correspond à un alignement optimum du champ magnétique avec l'axe b' , nous avons essayé différentes valeurs de température. Ainsi l'axe b' était déterminé avec une grande précision (Figure 5-6).

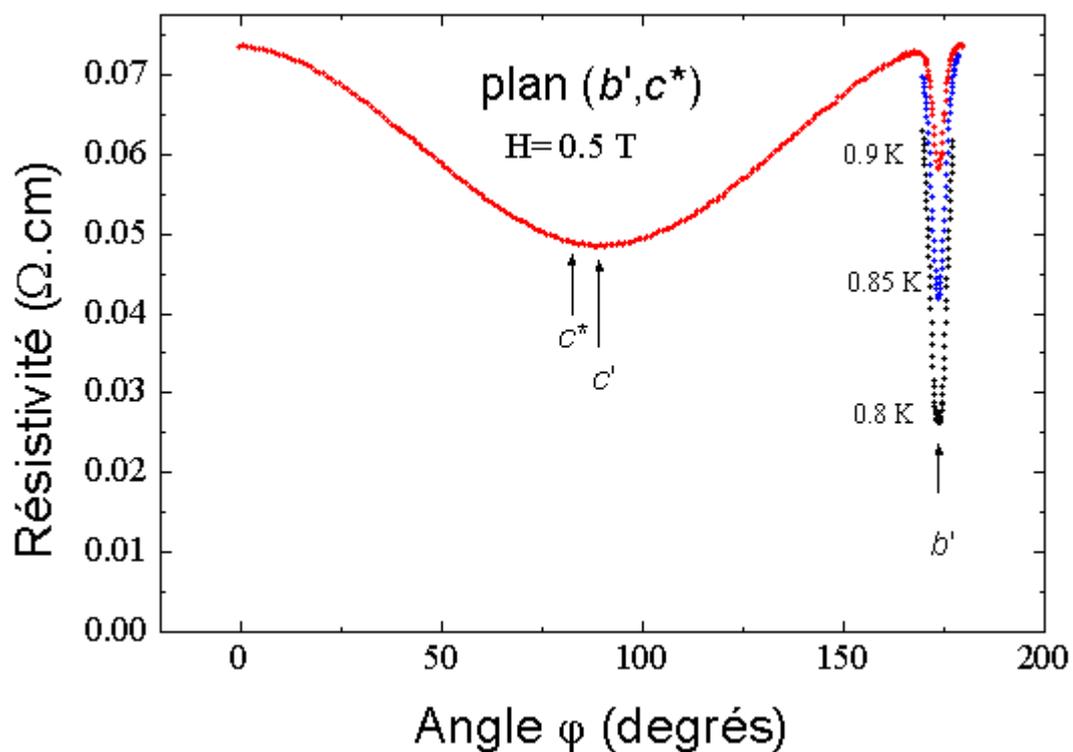


Figure 5-6 : Détermination des axes b' puis c^* par des rotations dans le plan perpendiculaire à l'axe a et pour différentes valeurs de températures.

5-2-3 Détermination de l'axe c^* :

L'axe c^* est déduit par une rotation de 90 degrés par rapport à l'axe b' dans le plan perpendiculaire à a . c^* ne se situe pas au minimum de la courbe de la résistivité en fonction de l'angle (Figure 5-6). Le minimum correspond à l'axe c' , projection de l'axe c sur le plan (b',c^*)

5-3 Résultats de magnéto-résistance suivant les axes principaux:

5-3-1 Champ parallèle à l'axe a :

Dans un premier temps, le champ magnétique a été orienté suivant l'axe a et nous avons effectué une série de mesures de résistivité en fonction de la température pour H variant de 0 à 4.5 Tesla par pas de 0.25 Tesla. Le comportement au dessus de la transition reste métallique jusqu'à 3T. La transition supraconductrice devient de plus en plus large en augmentant la valeur du champ magnétique et elle est décalée vers les basses températures jusqu'à disparaître pour des champs supérieurs à 3.75 T (Figure 5-7).

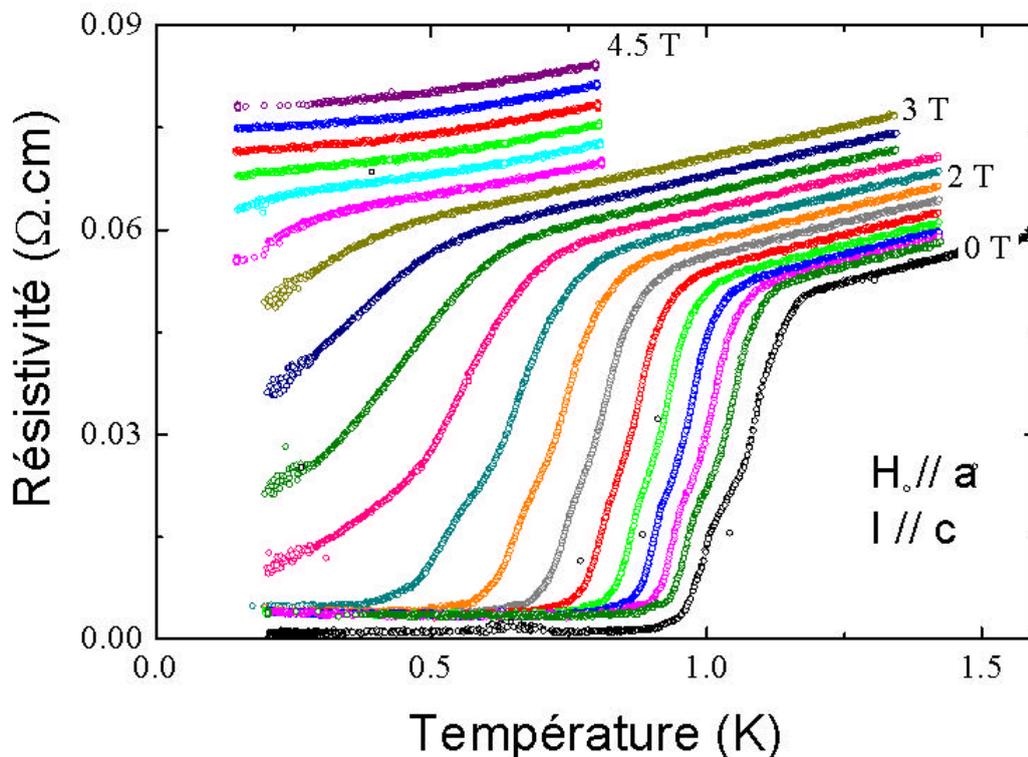


Figure 5-7 : Résistivité en fonction de la température pour différents champs magnétiques orientés suivant l'axe a .

5-3-2 Champ parallèle à l'axe b' :

Nous avons ensuite orienté le champ magnétique suivant l'axe b' . Nous avons mesuré la résistivité en fonction de la température pour H variant de 0 à 4 Tesla par pas de 0.25 Tesla. La résistivité présente un caractère isolant qui se développe au dessus de 1 T et une magnétorésistance très importante (Figure 5-8).

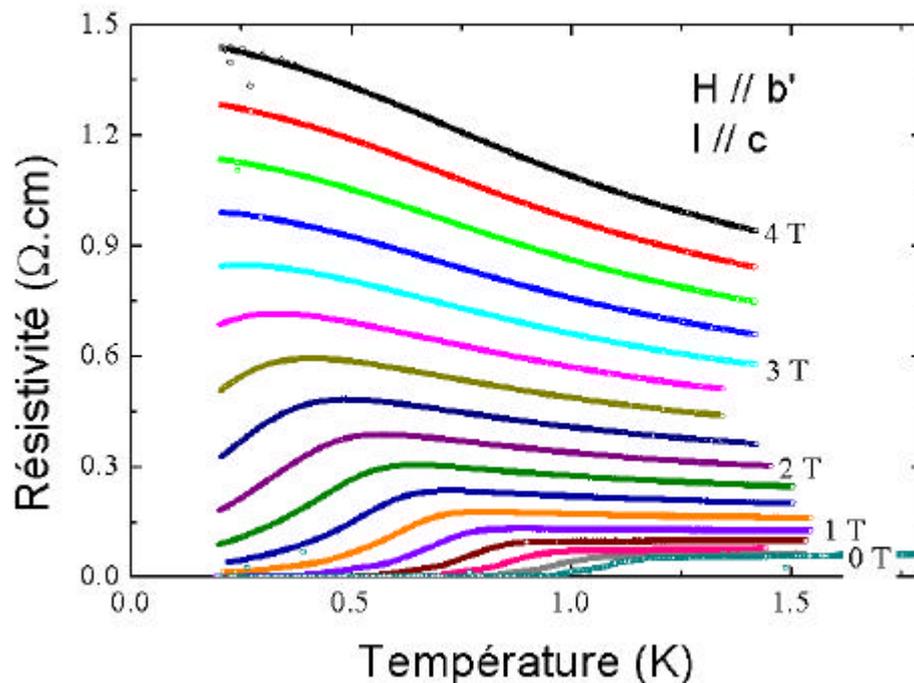


Figure 5-8 : Résistivité en fonction de la température pour différents champs magnétiques orientés suivant l'axe b' .

5-3-3 Champ parallèle à l'axe c :

Pour finir, nous avons mesuré la résistance en fonction de la température lorsque le champ magnétique est orienté suivant l'axe c^* (Figure 5-9). Les champs appliqués varient de 0 à 0.18 T par pas de 0.01 T. L'application d'un champ magnétique de 0.18 T est suffisante pour supprimer totalement la supraconductivité dans cette direction tandis que suivant les axes a et b' il faut appliquer au moins un champ magnétique de 3 T pour voir cet effet. Ceci illustre la forte anisotropie du champ magnétique critique entre les directions perpendiculaire et parallèle aux plans des chaînes. En effet, énergétiquement, il est plus favorable pour les vortex de se placer entre les plans supraconducteurs plutôt que perpendiculairement, car le paramètre d'ordre supraconducteur est plus faible dans les plans des anions. L'état supraconducteur peut donc résister à des champs magnétiques plus importants pour $H//a$ et $H//b'$.

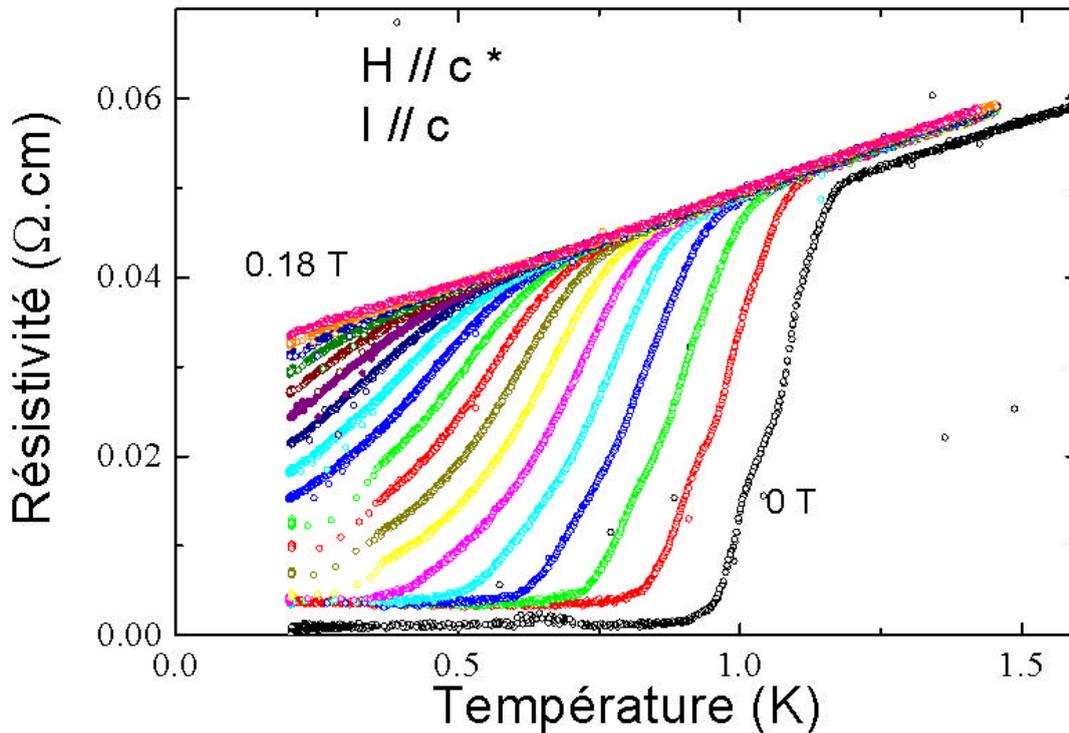


Figure 5-9 : Résistivité en fonction de la température pour différents champs magnétiques orientés suivant l'axe c^* .

5-4 Interprétation des résultats :

5-4-1 Contribution de la composante du champ suivant b' :

D'après ces résultats nous remarquons que la magnétorésistance lorsque H est parallèle à b' reste métallique jusqu'à 1 T et présente un caractère isolant pour des champs magnétiques supérieurs. Ce qui n'est pas le cas pour les deux autres orientations. Lorsque le champ magnétique est orienté suivant a ou c^* , il n'y a pas de localisation. La résistivité garde un caractère métallique au dessus de T_c , bien qu'une forte magnétorésistance soit observée pour $H//a$.

Afin de mieux mettre en évidence ce phénomène, nous avons réalisé une série de mesures pour une valeur du champ magnétique fixée à 4 T pour différents angles Θ (0, 30, 45, 60 et 90 degrés), allant de l'axe a jusqu'à l'axe b' (Figure 5-10), Θ étant l'angle entre l'axe a et le champ magnétique. Cette représentation permet de mieux visualiser l'apparition de la localisation en fonction de l'angle dans le plan (a,b') . Lorsque le champ magnétique est

orienté suivant l'axe b' la résistance vaut au moins 20 fois, à basse température, celle correspondant à un champ parallèle aux chaînes.

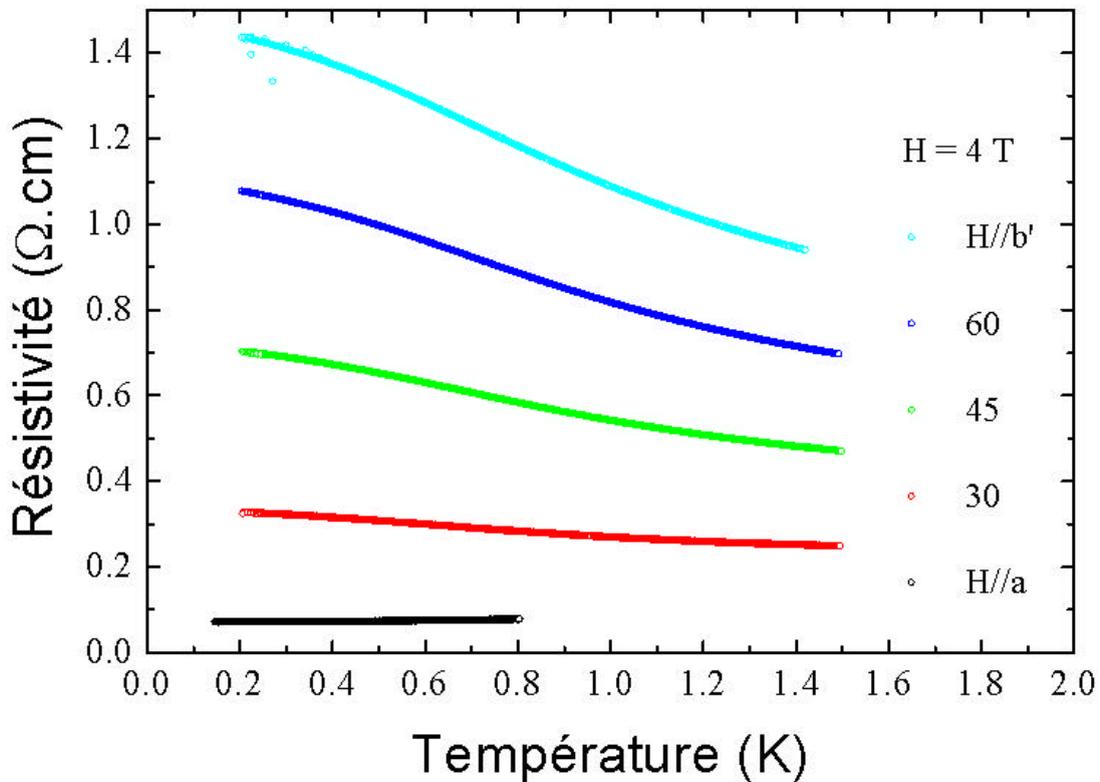


Figure 5-10 : Résistivité en fonction de la température pour différentes orientations du champ magnétique entre les axes a et b' .

Ces résultats nous montrent clairement que le comportement n'est métallique que pour des orientations proches de l'axe a . En effet, pour un champ magnétique qui fait seulement 30 degrés avec l'axe a , la résistance n'est plus métallique et reflète l'existence d'un état isolant dans le composé.

Nous avons vérifié que la magnéto-résistance mesurée pour un angle donné correspond à la contribution de la composante du champ suivant l'axe b' , soit $H \cdot \sin \Theta$ avec $H = 4\text{T}$. Les valeurs suivant l'axe b' pour chacun des angles sont représentées dans le tableau 5-1.

Ayant appliqué des champs magnétiques suivant l'axe b' par pas de 0.25 T, les valeurs les plus proches sont celles à 2 T, 2.75 T et 3.5 T (Figure 5-8).

Θ (degrés)	30°	45°	60°
$H_{b'} = H \sin \Theta$ (T)	2	2.828	3.464

Tableau 5-1 : Composante suivant l'axe b' pour un champ magnétique de 4T orienté dans le plan (a,b) successivement de 30, 45 et 60 degrés par rapport à l'axe a .

Nous avons représenté sur un même graphe les trois courbes correspondant à des angles Θ de 30, 45 et 60 degrés et les courbes suivant b' . Nous remarquons un accord entre les deux séries de mesure. La composante du champ suivant l'axe b' est le paramètre pertinent pour la localisation (Figure 5-11). Le fait que la supraconductivité n'apparaisse pas lorsque H_b vaut 2 T est dû au fait qu'on applique un champ magnétique total de 4 T. Cette valeur supprime la supraconductivité quelle que soit l'orientation du champ.

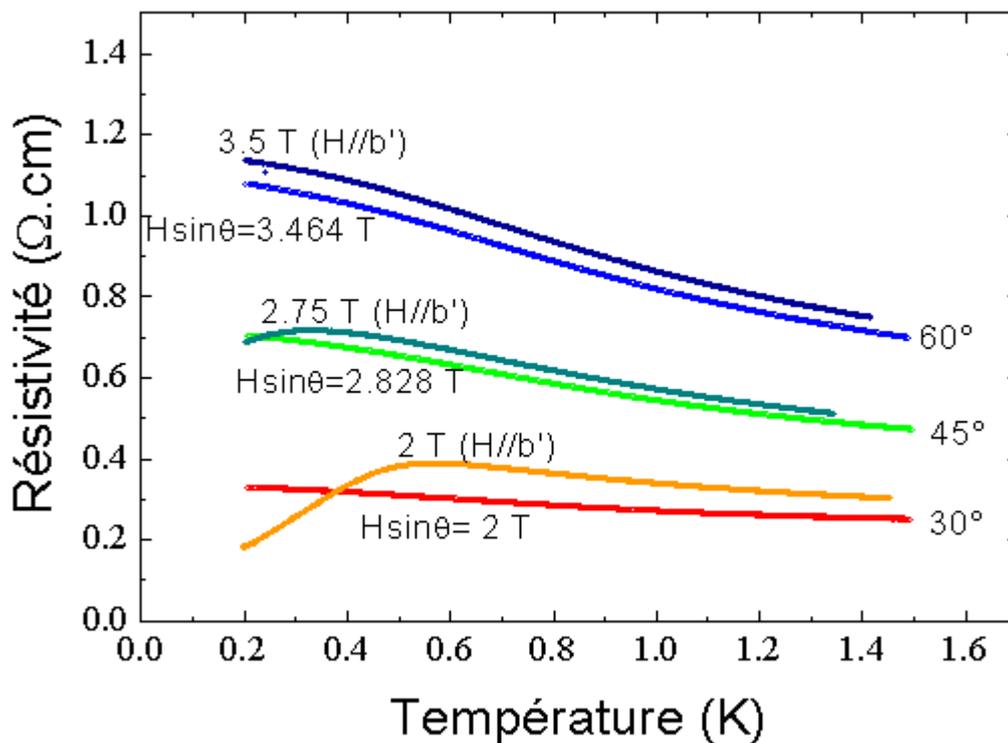


Figure 5-11 : Comparaison entre des courbes de résistivité pour $H // b'$ et celles dont la composante suivant b' sont proches.

La magnétorésistance due à la force de Lorentz est maximale lorsque le courant et le champ magnétique sont perpendiculaires. Pour ces mesures le courant a été injecté suivant l'axe c donc on s'attendrait au même effet pour H parallèle à l'axe a et à l'axe b' . Mais nous

observons une forte magnétorésistance avec une localisation uniquement pour l'axe b' . Pour $H//a$ il y a une magnétorésistance mais le caractère métallique résiste à l'application du champ. Ce phénomène ne peut pas s'expliquer par cet argument.

5-4-2 Comparaison avec les mesures de résistivité suivant a

Un autre résultat obtenu il y a quelques années par Behnia *et al* (Behnia 1995), permet de voir ce phénomène d'un autre point de vue. En effet, ils avaient appliqué le champ magnétique dans les trois directions a , b' et c^* sur $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ dans l'état relaxé et ils avaient mesuré la résistivité le long des chaînes ($I // a$)(Figure 5-12). On s'attendrait à observer les mêmes propriétés que pour la résistivité transverse suivant l'axe c .

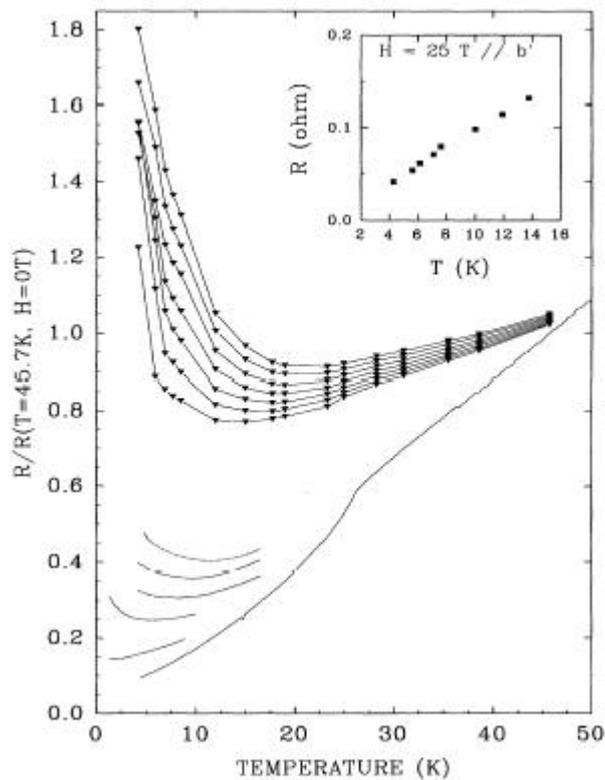


Figure 5-12 : Résistance en fonction de la température de $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ dans l'état relaxé pour $I// a$ et $H//c^*$. Les champs magnétiques appliqués sont 0, 3, 6, 8, 10 et 12.3 T pour les courbes en trait pleins et 12.5, 15, 17.5, 20, 22.5, 25 et 27 T pour les courbes en pointillés (Ces points ont été prélevés sur des courbes de résistivité en fonction du champ à des températures fixes) L'insert représente la résistance pour $H=25\text{T}//b'$ (Behnia 1995)

Lorsque le champ est appliqué suivant l'axe c^* , le système passe d'un état supraconducteur vers un état métallique puis vers un état onde de densité de spin induites sous champ à fur et à mesure que le champ magnétique augmente. Ces propriétés sont observées que la résistivité soit mesurée suivant l'axe a ou l'axe c^* . Lorsque le champ magnétique est appliqué suivant l'axe a , le composé passe d'un état supraconducteur à un état métallique et ce, quelle que soit la direction de la mesure.

Par contre, en appliquant le champ magnétique suivant l'axe b' , deux comportements complètement différents apparaissent selon qu'on mesure la résistivité suivant a ou c^* . En effet, d'après nos mesures de résistivité transverse, un état isolant est stabilisé pour des champs magnétiques supérieurs à 1T (figure 5-8). Par contre en mesurant la résistivité suivant l'axe a , le comportement reste métallique jusqu'à des champs magnétiques de 25 T (insert figure 5-12) (Behnia 1995).

Le tableau 5-2 récapitule les propriétés à basse température observées pour les différentes orientations entre champ et courant.

		H//a	H//b' (2-D)	H//c* (1-D)
ρ_a	H faible	Supra	Supra	Supra
	H fort	métallique	Métallique	ODSIC
ρ_c	H faible	Supra	Supra	Supra
	H fort	métallique	Localisation	ODSIC

Tableau 5-2 : Etats fondamentaux de $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ dans l'état relaxé pour les différentes orientations du champ magnétique et du courant de mesure.

5-4-3 Interprétation qualitative :

Il est possible d'interpréter qualitativement ces résultats. Lorsque le champ magnétique est appliqué parallèlement à l'axe b' , le paquet d'onde se propage dans l'espace réciproque le long de l'axe k_c en effectuant des oscillations d'amplitude $4t_c/v_F$ (Figure 5-13). Nous pouvons en déduire la trajectoire dans l'espace réel en effectuant une rotation de $\pi/2$ et une homothétie de rapport eH/c , c étant la vitesse de la lumière. Ainsi, dans l'espace réel, le paquet d'onde se propage dans les plans (a,b) , son mouvement oscille avec une amplitude de $4ct_c/eHv_F$ (Figure

5-14). Pour les faibles champs magnétiques, l'amplitude est plus grande que t_c , l'intégrale de transfert électronique suivant la direction c . Les plans organiques sont ainsi bien couplés et les électrons peuvent circuler librement d'un plan à l'autre. Lorsque le champ magnétique devient très important, l'amplitude des oscillations devient faible comparée à t_c . Les électrons sont donc confinés dans les plans organiques. L'application d'un champ magnétique parallèle à l'axe b' engendre une bidimensionalisation du système. Cette explication permet de comprendre les résultats observés lorsque le champ magnétique est parallèle à l'axe b' , pour les deux configurations de mesures $I // a$ et $I // c^*$. En effet, si les électrons sont confinés dans les plans (a,b) , en appliquant le courant de mesure suivant l'axe c^* , les électrons de mesure rencontrent plusieurs barrières, d'où la localisation observée par nos mesures. Par contre, si le courant est appliqué parallèlement à l'axe a , les électrons circulent sans trop de résistance, d'où le comportement métallique observé par Behnia et al jusqu'à des champs magnétiques de 25 Tesla (Behnia 1995).

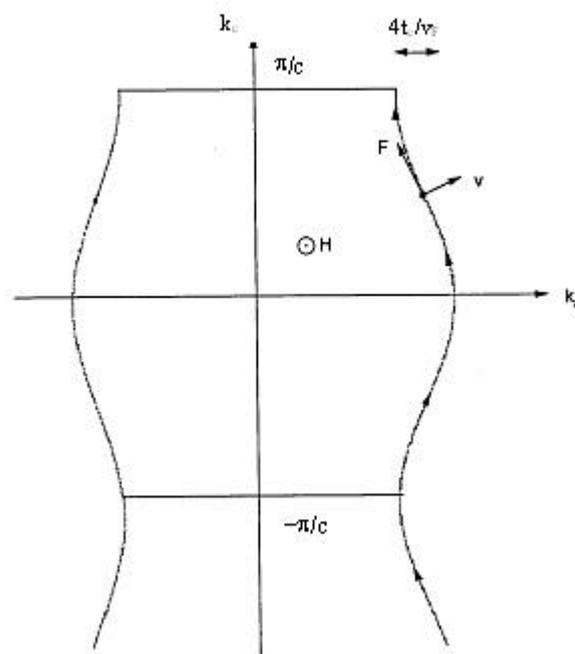


Figure 5-13 : Trajectoire d'un paquet d'onde soumis à un champ magnétique $H//b'$ dans l'espace réciproque.

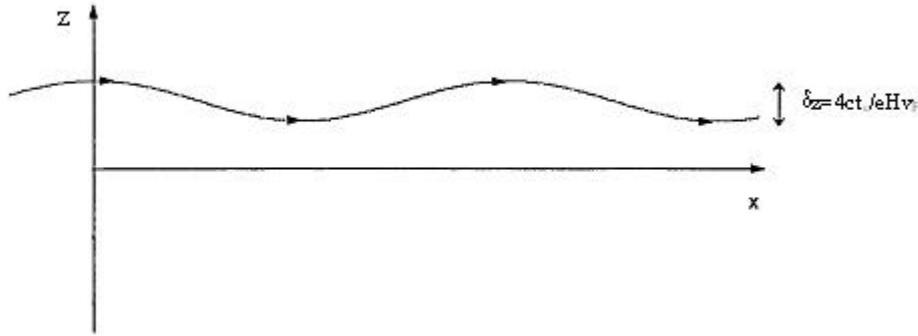


Figure 5-14 : Trajectoire d'un paquet d'onde soumis à un champ magnétique H/b' dans l'espace réel.

De tels arguments ont été utilisés pour expliquer la stabilisation des phases ondes de densité de spins induites sous champ. Lorsque le champ est appliqué suivant l'axe c , la trajectoire du paquet d'onde est parallèle à l'axe a . En effectuant des oscillations d'amplitude $4ct_b/eHv_F$ dans l'espace réel. Même si le champ magnétique devient très important, l'amplitude des oscillations reste plus grande que t_b . Par contre, l'amplitude devient plus petite que t_b' , qui représente le transfert aux seconds voisins et qui est beaucoup plus faible que t_b .

L'équation de dispersion étant donnée par :

$$\mathbf{e}(\vec{k}) = v_F(|k_x| - k_F) - 2t_b \cos k_y b - 2t_b' \cos 2k_y b - 2t_c \cos k_z c$$

il s'ensuit une unidimensionalisation du système et un confinement des électrons le long des chaînes. La surface de Fermi retrouve une meilleure propriété d'emboîtement en l'absence de ce terme t_b' (Figure 5-15). D'ailleurs ce terme est considéré comme l'écart à l'emboîtement parfait. C'est ainsi que les phases ondes de densité de spin induites sous champ apparaissent.

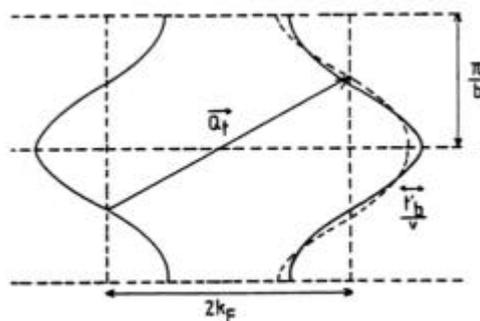


Figure 5-15 : Surface de Fermi en absence (trait plein) et en présence (pointillés) du terme t'_b .

5-5 Détermination des champs magnétiques critiques suivant les axes principaux:

Cette série de mesures de la magnétorésistance en fonction de la température dans les trois directions a , b' et c^* nous a été utile pour la détermination du diagramme des phases (H,T).

La détermination de la température critique peut s'effectuer de différentes manières : en début de transition, à mi-transition ou à la fin de la transition, lorsque la résistivité s'annule. Le choix d'un critère peut modifier légèrement le diagramme de phases. Il est donc important de faire le bon choix. Particulièrement il n'est pas évident d'interpréter les résultats suivant la direction b' . En effet, à cause de cette forte localisation il est difficile de déterminer sans ambiguïté la température critique. Oh *et al* (Oh 2004) ont déterminé $H_{C2} // b'$ à partir de mesures d'aimantation et de résistivité sur $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$. Ces mesures ont été menées en fonction du champ magnétique et à des températures fixes variant de 0.025 K à 1.6 K.

D'après ces mesures d'aimantation, toutes les courbes sont confondues pour les champs magnétiques supérieurs à 5T, puis au fur et à mesure que la température est plus élevée la transition se produit à un champ plus bas. Cette valeur de 5T correspond au début de la transition (T_c onset) sur les courbes de résistivité. En effet, les croix sur la courbe d'aimantation correspondent à la partie indépendante du champ magnétique (Figure 5-16).

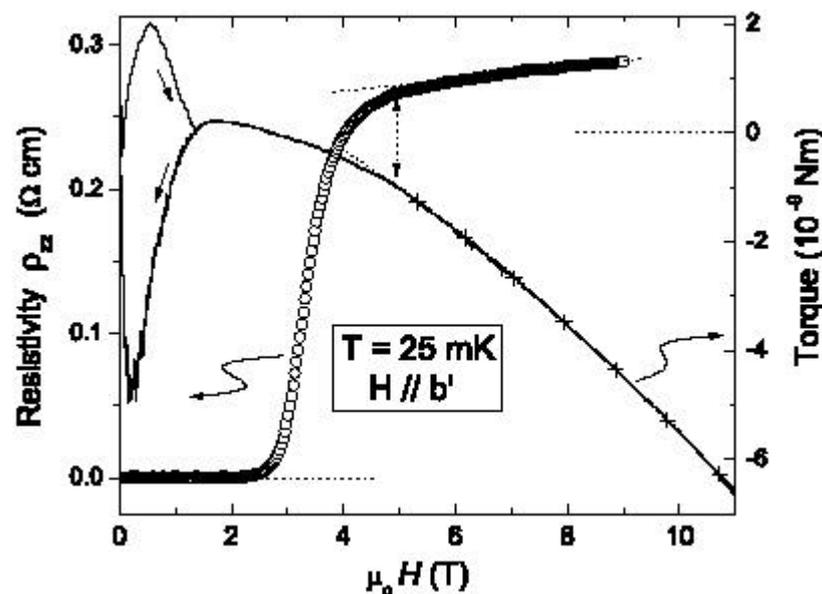


Figure 5-16 : Résistivité et aimantation de $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ en fonction du champ magnétique à $T = 25 \text{ mK}$ d'après Oh *et al* (Oh 2004).

Le critère que nous avons utilisé pour la détermination de la température critique est donc T_C onset. Pour chaque axe, nous avons déterminé la température de transition correspondant à chaque champ magnétique. Nous avons ainsi pu tracer le diagramme de phase de $(TMTSF)_2ClO_4$, dans l'état relaxé, pour les trois axes a , b' et c^* (Figure 5-17).

Les champs magnétiques critiques que nous avons déterminés sont supérieurs à ceux de la référence (Murata 1987) (Figure 5-2) qui avait pourtant une T_C supérieure à champ nul. Notre orientation de l'échantillon dans le champ magnétique est donc meilleure.

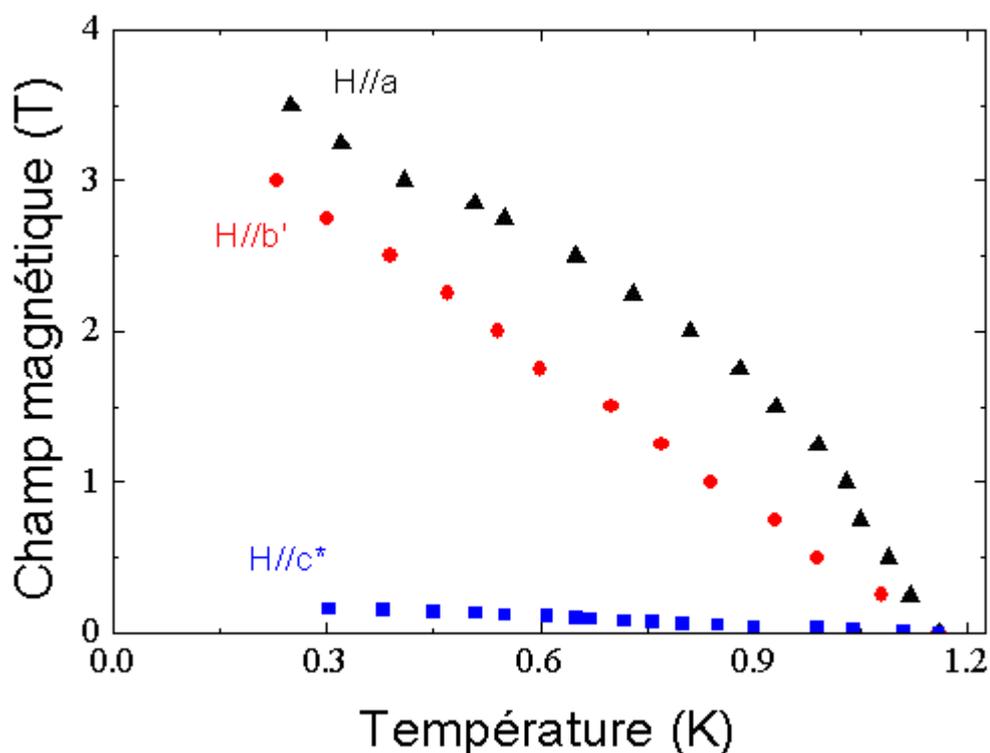


Figure 5-17 : Diagramme de phases (H-T) de $(TMTSF)_2ClO_4$ suivant les trois directions a , b' et c^*

5-6 Discussion :

Dans le cadre de la théorie BCS, lorsque l'appariement est de type singulet, le champ magnétique critique ne peut pas dépasser la limite de Pauli estimée à :

$$H_P^{BCS} \approx \frac{1.8k_B T_C}{m_b}$$

Dans le cas des supraconducteurs organiques quasi-unidimensionnels, la température critique est de l'ordre de 1 K. La limite de Pauli correspondante est de l'ordre de 2 T.

Les champs magnétiques critiques, pour les deux orientations $H//a$ et $H//b'$, dépassent largement cette valeur (Figure 5-17). Il existe plusieurs interprétations possibles pour ce résultat. Ceci peut être la manifestation d'une supraconductivité de type triplet. Les spins d'une paire d'appariement triplet étant parallèles, elle est plus robuste à l'application d'un champ magnétique qu'une paire singulet.

Cependant, il existe des supraconducteurs de type singulet d, dont le champ magnétique critique dépasse la limite de Pauli, les supraconducteurs organiques quasi-bidimensionnels par exemple. En effet, il a été établi que la supraconductivité dans ces composés est de type singulet d et pourtant le champ magnétique critique vaut 40 T, soit 2 fois la limite de Pauli. Pour ces matériaux, la limite de Pauli a été recalculée pour un système lamellaire. La nouvelle valeur est en accord avec le champ magnétique critique contrairement à la limite BCS (Zuo 2000). De plus, la quasi totalité des théories qui se sont penchées sur le sujet soutiennent un appariement de type singulet d via des fluctuations antiferromagnétiques. La comparaison du champ magnétique critique avec la limite de Pauli BCS permet uniquement d'éliminer le scénario d'un appariement de type singulet s.

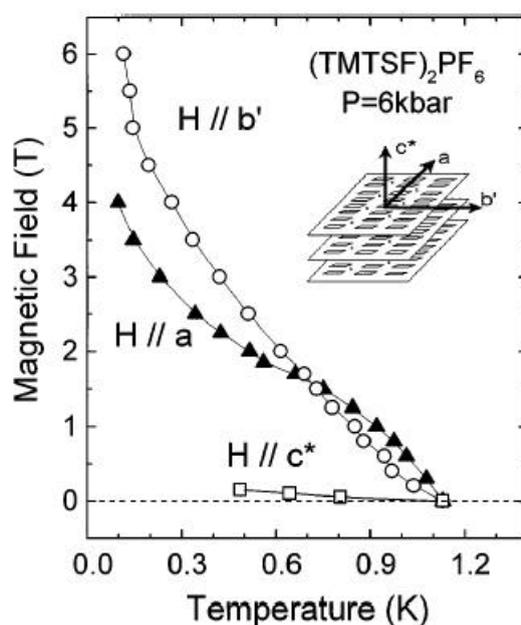


Figure 5-18 : Champ magnétique critique en fonction de la température dans (TMTSF)₂PF₆ sous pression (Lee 1997).

La ligne $H_{C2}(T)$ ($H//a$) présente un changement de courbure au voisinage de 0.4 K. Le même changement de comportement a été mis en évidence sur le composé homologue (TMTSF)₂PF₆ sous pression (Lee 1997) (Figure 5-18).

D'après Shimahara *et al* (Shimahara 2000 condmat), ce phénomène serait la signature d'une transition vers un état FFLO (Fulde-Ferrell-Larkin-Ovchinnikov). C'est un état de supraconductivité non homogène qui apparaît à forts champs magnétiques dans les supraconducteurs lamellaires.

Shimahara montre aussi qu'il est possible de stabiliser à bas champ magnétique une supraconductivité de type singulet et un appariement de type triplet à fort champ magnétique. (Figure 5-19). Cette interprétation peut concilier les théories qui expliquent très bien d'autres phénomènes physiques des composés $(\text{TM})_2\text{X}$ en proposant un appariement singulet et le fait que la limite de Pauli soit dépassée. Néanmoins, cette théorie est controversée car il n'y a eu aucune manifestation de la transition singulet-triplet.

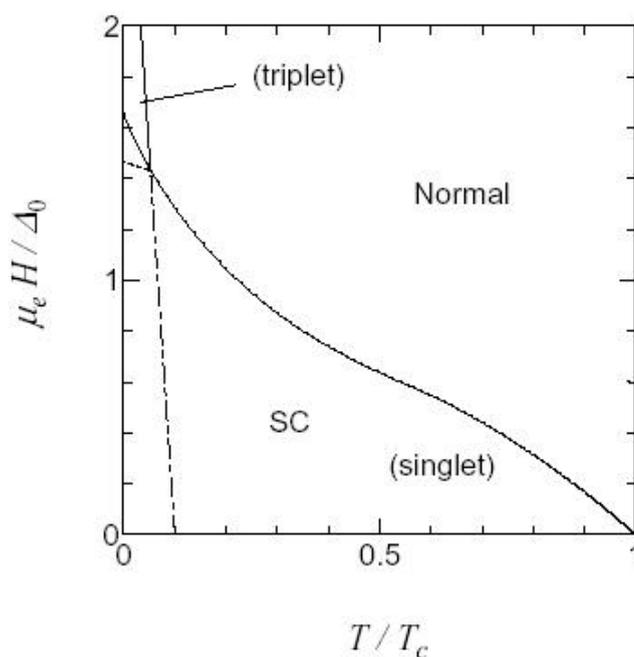


Figure 5-19 : Champ magnétique critique en fonction de la température critique pour des supraconducteurs quasi unidimensionnels (Shimahara 2000 Condmat)

Il est possible d'interpréter autrement ces forts champs magnétiques critiques. La structure de $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ étant constituée d'une succession de plans conducteurs et de plans isolants, les fonctions d'ondes sont maximales au niveau des plans conducteurs et minimales au niveau des plans anioniques. L'application d'un fort champ magnétique tend à confiner les paires supraconductrices dans les plans conducteurs. Énergétiquement il est plus favorable pour les vortex de se placer dans les plans isolants. Il peut résulter de ce confinement que le champ magnétique vu par les régions supraconductrices soit moins important que le champ appliqué

réellement. Cette interprétation reste valable pour $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ qui présente la même structure.

Le même type d'argument a été utilisé pour expliquer le fort champ magnétique critique de $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ (Lee 1997). Les mesures étaient effectuées à une pression de 6 kbar, cette pression correspond à la phase de coexistence SC-ODS (Vuletic 2002). Il est possible que le champ magnétique préfère se loger dans les zones ODS et que les zones supraconductrices voient un champ magnétique moins fort.

Conclusion

Nous avons au cours de cette thèse accompli notre objectif de départ : étudier l'effet des impuretés non magnétiques ReO_4 sur la supraconductivité du conducteur organique quasi-unidimensionnel $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$.

Toutes les expériences ont été effectuées par des mesures de transport transverse ρ_C . Nous avons observé la suppression totale de la phase supraconductrice en présence d'impuretés non magnétiques. La diminution de la température critique (T_c) supraconductrice en fonction du taux d'impuretés, quantifié par la résistivité résiduelle, a été ajustée de manière très satisfaisante par l'équation d'Abrikosov-Gorkov (Abrikosov 1961) et ce sur toute la gamme de température même les plus basses. Cette équation a d'abord été utilisée pour reproduire la suppression de la T_c d'un supraconducteur conventionnel à gap s par des impuretés magnétiques. Par la suite, elle a servi à décrire l'effet des impuretés non magnétiques sur les supraconducteurs non conventionnels de type singulet d ou triplet p ou f (Maki 2004). Etant donné qu'un gap de type singulet s est insensible aux impuretés non magnétiques (Anderson 1959), (Matthias 1958), le résultat que nous avons obtenu est en faveur d'un appariement non conventionnel. Une telle diminution de la T_c n'est possible que si le signe du gap change le long de la surface de Fermi. Grâce à cette étude le scénario d'un appariement de type s est écarté pour le composé $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$. Cependant, nous ne pouvons pas tirer de conclusion sur la partie spin de la fonction d'onde supraconductrice. Ce travail a fait l'objet de deux publications (Joo 2004) (Joo 2005).

L'étude des alliages $(\text{TMTSF})_2(\text{ClO}_4)_{(1-x)}(\text{ReO}_4)_x$ nous a permis de mettre en évidence un effet intéressant et peu connu : l'effet des impuretés non magnétiques sur les phases ondes de densité de spin induites sous champ (ODSIC). Nous avons observé une diminution de la température critique des ODSIC (T_{ODSIC}) qui passe de 5.5 K pour l'échantillon pur à 1.2 K pour un échantillon qui présente 7% d'impuretés. Un décalage du champ seuil vers les hauts champs magnétiques est aussi observé. En effet dans le cas d'un échantillon pur, les phases ODSIC sont stabilisées à partir de 3.5 T alors que pour l'échantillon à 7% d'impuretés elles n'apparaissent qu'à 6 T. Dans la littérature aucune expérience ni aucune théorie n'ont étudié la stabilité des phases ODSIC en présence d'impuretés contrôlées. Par contre, il y a des théories sur l'effet des impuretés non magnétiques sur les phases onde de densité de spin (ODS) classique. En effet, la température critique ODS (T_{ODS}) est diminuée sous l'effet des

impuretés et suit l'équation d'Abrikosov-Gorkov (Dora 2002). Nous avons choisi d'utiliser ce résultat pour expliquer l'effet que nous avons observé sur les phases ODSIC. En effet, en se plaçant à champ magnétique constant il est possible de prévoir par l'ajustement d'Abrikosov-Gorkov la diminution de T_{ODSIC} par un taux donné d'impuretés. Dans le composé pur (Chung 2000), les phases ODSIC apparaissent à des températures plus basses à faible champ magnétique qu'à fort champ. Il est possible alors en appliquant l'équation d'Abrikosov-Gorkov de supprimer totalement les premières phases d'où cette impression que les phases ODSIC sont décalées vers les forts champs et stabilisées à de plus faibles températures. Il serait intéressant de poursuivre cette étude de façon plus fine pour plusieurs taux d'impuretés et à des champs magnétiques plus élevés afin d'avoir accès à un maximum de phases ODSIC. L'étude de l'effet Hall peut être très intéressante pour indexer les phases et suivre leur progression. Une étude théorique sur la stabilité des phases ODSIC en présence d'impuretés non magnétiques serait d'un grand intérêt pour comprendre ce phénomène.

Nous avons mesuré la magnéto-résistance transverse ρ_c de $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ pour des champs magnétiques orientés avec précision suivant les axes a , b' et c^* . Lorsque le champ magnétique est orienté suivant l'axe b' nous observons une forte localisation. Ce phénomène est intéressant parce que les mesures de transport longitudinal ρ_a en présence d'un champ parallèle à b' ne montrent pas de localisation mais un comportement métallique (Behnia 1995). Une interprétation qualitative permet de comprendre ces deux observations antagonistes d'un même phénomène. L'application d'un champ magnétique suivant l'axe b' aurait pour effet de confiner les électrons dans les plans (a, b) . Cette bidimensionalisation se manifeste par un comportement localisé si l'on mesure la résistivité perpendiculairement aux plans mais ne se manifeste pas si la mesure est effectuée parallèlement aux plans. Une collaboration sur ce sujet avec une équipe théorique est en cours. Les résultats préliminaires sont en accord avec les résultats observés.

Ces mesures de magnéto-résistance en fonction de la température nous ont permis de tracer le diagramme de phases (H, T) de $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$. Les champs magnétiques critiques pour $H//a$ et $H//b'$ dépassent largement la limite de Pauli. Cette valeur correspond au champ magnétique maximum supporté par une paire de Cooper dont l'appariement est de type conventionnel g . Ce résultat confirme le caractère non conventionnel de $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$. Il est possible de l'interpréter comme la conséquence d'un appariement de type triplet. En effet, dans le cas d'un couplage singulet les spins de la paire de Cooper sont de sens opposé. Si l'on applique un champ magnétique assez fort, les deux spins s'alignent, ce qui brise la paire. Ce champ correspond à la limite de Pauli. Par contre, si l'appariement est de type triplet, les spins sont

de même sens et peuvent donc s'aligner suivant le champ sans que la paire ne se brise. Ceci expliquerait que le champ magnétique critique dépasse la limite de Pauli. Cependant, jusqu'à ce jour aucune expérience n'a permis de trancher en faveur d'un appariement de type singulet ou triplet. L'ensemble de nos résultats ne permet que d'écarter la symétrie s et de prouver que le signe du gap change le long de la surface de Fermi. Il faudrait à présent effectuer des mesures permettant de déterminer la symétrie exacte du paramètre d'ordre des $(TM)_2X$ grâce à des expériences sensibles à la partie spin de la paire de Cooper (susceptibilité de spin ou déplacement de Knight, relaxation des muons).

Bibliographie

1. (Abrikosov 1961) A. A. Abrikosov and L. P. Gor'kov; Sov. Phys. JETP **12**, 1243 (1961)
2. (Abrikosov 1983) A.A. Abrikosov J. Low Temp. Phys. **53**, 359 (1983)
3. (Anderson 1959) P. W. Anderson. J. Phys. Chem. Solids, **11**, 26 (1959)
4. (Bando 1982) H. Bando, K. Oshima, M. Suzuki, H. Kobayashi, G. Saito. J. Phys. Soc. Jpn. **51**, 2711 (1982)
5. (Béal-Monod 1986) M. T. Béal-Monod, C. Bourbonnais, V. J. Emery ; Phys. Rev. B, **34**, 7716 (1986)
6. (Bechgaard 1981) K. Bechgaard, K. Carneiro, M. Olsen, F. B. Rasmussen, C. S. Jacobsen,. PRL, **46**, 852 (1981)
7. (Behnia 1995) K. Behnia, L. Balicas, W. Kang, D. Jérôme, P. Carretta, Y. Fagot-Revurat, C. Berthier, M. Horvatic. P. Ségransan, L. Hubert, C. Bourbonnais; Phys. Rev. Lett, **74**, 5272 (1995)
8. (Belin 1997) S. Belin, K. Behnia Phys. Rev. Lett, **79**, 2125 (1997)
9. (Beneu 1987) F. Beuneu, P. Monod ; Phys. Rev. B, **18**, 2422 (1978)
10. (Bouffard 1982) S. Bouffard, M. Ribault, R. Brusetti, D. Jerome, K. Bechgaard J. Phys. C, **15**, 2951 (1982)
11. (Bourbonnais 1988) C. Bourbonnais, L.G. Caron. Europhys. Lett. **5**, 209 (1988)
12. (Burlachkov 1987) L.I. Burlachkov, L.P. Gor'kov, A.G.Lebed ; Europhys. Lett. **4**, 941 (1987)
13. (Choi 1982) M. Y. Choi , P. M. Chaikin Phys. Rev. B, **25**, 6208 (1982)
14. (Chung 2000) Ok-Hee Chung, W. Kang, D.L. Kim, C.H.Choi; PRB **61**, 11649 (2000)
15. (Coulon 1982) J. Physique, **43**, 1721 (1982)
16. (de Gennes 1989) P.G. de Gennes ; Superconductivity of metals and alloys (Addison – Wesley Publishing Company, 1989)
17. (Danner 1994) G.M Danner, W. Kang and P.M Chaikin, Phys. Rev. Lett. **72**, 2827, (1994)
18. (Dora 2002) B. Dora, A. Virosztek, K. Maki ; Phys. Rev. B. **66**, 115112 (2002)
19. (Dupuis 1993) N. Dupuis, G. Montambaux, C.A.R. Sa de Melo ; Phys. Rev. Lett. **70**, 2613 (1993)
20. (Dupuis 1994) N. Dupuis, G. Montambaux ; Phys. Rev. B. **49**, 8993 (1994)

21. (Dusuel 2004) S. Dusuel, D. Zanchi. *Phys. Rev. Lett.* **93**, 206401 (2004)
22. (Forro 1988) L. Forro, S. Bouffard, D. Schweitzer, *Solid State Comm.* **65**, 1359 (1988)
23. (Gallois 1987) B. Gallois, J. Gaultier, T. Lamcharfi, F. Bechtel, A. Filhol, L. Ducasse and M. Abderrabba, *Synth. Met.* **19**, 321 (1987) ; thèse (1987)
24. (Garoche 1982) P. Garoche, R. Brusetti, K. Bechgaard. *Phys. Rev. Lett.*, **49**, 1346 (1982)
25. (Gor'kov 1985) L. P. Gor'kov, D. Jérôme. *J. Phys. Lett.* **46**, L643 (1985)
26. (Greer 2003) AJ Greer, DR Harshman, WJ Kossler, A. Goonewardene, DL Williams, E. Koster, W. Kang, RN Kleiman, RC Haddon *Physica C*, **400**, 59 (2003)
27. (Gubser 1981) D.U.Gubser, W.W. Fuller, T.O.Poehler, D.O.Cowan, M.LEE, R.S. Potember, L-Y. Chiang, A.N. Bloch; *Phys. Rev. B* **24**, 478 (1981)
28. (Haddad 2005) à paraître dans les proceedings d'ISCOM 2005.
29. (Héritier 1984) M. Heritier, G. Montambaux, P. Lederer *J. Physique Lett.* **45** L-943 (1984)
30. (Ilakovak 1997) V. Ilakovac, S. Ravy, K. Boubekur, C. Lenoir, P. Batail, and J. P. Pouget. *Phys. Rev. B*, **56**, 13878 (1997)
31. (Ishida 1998) Ishida, K., H. Mukuda, Y. Kitaoka, K. Asayama, Z. Q. Mao, Y. Mori, and Y. Maeno, 1998, *Nature (London)* **396**, 658.
32. (Ishida 2001) Ishida, K., H. Mukuda, Y. Kitaoka, Z. Q. Mao, H. Fukazawa, and Y. Maeno, 2001, *Phys. Rev. B* **63**, 060507(R).
33. (Jacobsen 1983) C. S. Jacobsen, D. B Tanner, K. Bechgaard; *Phys. Rev. B* **28**, 7019 (1983)
34. (Jérôme 1980) D. Jérôme, A. Mazaud, M. Ribault, K. Bechgaard., *J. Phys. Lett. (Paris)* **41**, L45 (1980)
35. (Johannsen 1985) I. Johannsen, K. Bechgaard, C. S. Jacobsen, G. Rindorf, N. Thorup, K. Mortensen, D. Maily. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **119**, 277 (1985)
36. (Joo 2004) N. Joo, P. Auban-Senzier, C. R. Pasquier, P. Monod, D. Jérôme and K. Bechgaard; *Eur. Phys. J. B* **40**, 43 (2004)
37. (Joo 2005) N.Joo, P.Auban-Senzier, C.R. Pasquier, D.Jérôme, K.Bechgaard., *Eur. Phys. Lett.*, **72**, 645 (2005)
38. (Kang 2003) W. Kang, H. Kang, Y. J. Jo, S. Uji; *Synthetic Metals*, **103-104**, 15 (2003).
39. (Kuroki 2005) K. Kuroki, Y. Tanaka; cond-mat 0503467

40. (Kwak 1982) J. F. Kwak, J. E. Schirber, R. L. Greene, E. M. Engler, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **79**, 111 (1982)
41. (Larkin 1965) A. I Larkin, *JETP Lett.* **2**, 130 (1965)
42. (Lebed 1986 a) A. G. Lebed. *JETP Lett.* **43**, 174 (1986)
43. (Lebed 1986 b) A.G. Lebed; *Zh. Eksp. Teor. Fiz. Pis'ma Red.* **44**, 89 (1986), *JETP Lett.* **44**, 114 (1986).
44. (Lee 1995) I.J.Lee, A.P.Hope, M.J.Leone, M.J.Naughton; *Synthetic Metals.* **70**, 747 (1995)
45. (Lee 1997) I.J. Lee, M.J. Naughton, G.M. Danner and P.M. Chaikin; *PRL* **78**, 3555 (1997)
46. (Lee 2002) I.J. Lee, S.E. Brown, W.G. Clark, M.J. Strouse, M.J. Naughton, W. Kang, P. M. Chaikin *PRL*, **88**, 017004 (2002)
47. (Mahajan 1994) A.V. Mahajan, H. Alloul, G. Collin, J.F. Marucco, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 3100 (1994)
48. (Maki 2004) K. Maki, H. Won, S. Haas; *Phys. Rev. B* **69**, 012502 (2004)
49. (Mao 1999) Z.Q.Mao, Y. Mori, Y. Maeno. *Phys. Rev. B* **60**, 610 (1999)
50. (Matsunaga 1999) N. Matsunaga, A. Ishikawa, A. Hoshikawa, K. Nomura, S. Takasaki, J. Yamada, S. Nakatsuji, H. Anzai; *Journal of Low Temperature Physics*, **117**, 1735 (1999)
51. (Matthias 1958) B. T. Matthias, H. Suhl, and E. Corenzwit *Phys. Rev. Lett*, **1**, 92 (1958)
52. (Mortensen 1984) K. Mortensen and E. M. Engler. *Phys. Rev. B*, **29**, 842 (1984)
53. (Murata 1987) Keizo Murata, Madoka Tokumoto, Hiroyuki Anzai, Koji Kajimura and Takehiko Ishiguro ; *Japanese Journal of applied Physics*, **26**, 1367 (1987)
54. (NG 1985) H. K. NG, T. Timusk, K. Bechgaard; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **119**, 191 (1985)
55. (Nickel 2005) J. C. Nickel, R. Duprat, C. Bourbonnais, N. Dupuis. *Condmate* 0502614
56. (Oh 2004) J.I. Oh and M.J. Naughton, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 067001, (2004)
57. (Pesty 1985) F. Pesty, P. Garoche, A. Moradpour *Mol. Cryst And Liq. Cryst.* **119**, 251 (1985)
58. (Pouget 1983) J. P. Pouget, R. Moret, R. Comes, G. Shirane , K. Bechgaard and JM. Fabre. *Physique*, **44** C3-969 (1983)
59. (Pouget PRB 1983) JP Pouget, G. Shirane, K. Bechgaard, and JM Fabre, *Phys. Rev. B* **27**, 5203 (1983)

60. (Pouget 1990) JP. Pouget, S. Kagoshima, T. Tamegai, Y. Nogami, K. Kubo, T. Nakajima, K. Bechgaard *Journal of the Physical Society of Japan*, **59**, 2036 (1990)
61. (Ravy 1986) S. Ravy, R. Moret, JP. Pouget, R. Comes. *Physica* **143 B**, 542 (1986)
62. (Schwenk 1984) H. Schwenk, K. Andres, F. Wudl *PRB*, **29**, 500 (1984).
63. (Sengupta 2001) K. Sengupta, N. Dupuis; *Phys. Rev. B*, **65**, 035108 (2001)
64. (Shimahara 2000) H. Shimahara. *J. Phys. Soc. Jpn.* **69**, 1966 (2000)
65. (Shimahara 2000 condmat) H. Shimahara ; *Condmate* 0003072.
66. (soda 1976) G. Soda, D. Jerome, M. Weger, J. M. Fabre, and L. Giral. *Solid State Comm.* **18**, 1417 (1976)
67. (soda 1977) G. Soda, D. Jérôme, M. Weger, J. Alizon, J. Gallice, H. Robert, J. M. Fabre, and L. Giral. *J. Phys. (Paris)* **38**, 931 (1977)
68. (Suzumura 1998) Y. Suzumura, H. J. Schultz ; *Phys Rev B*, **39**, 11398 (1998)
69. (Takahashi 1982) T. Takahashi, D. Jérôme, K. Bechgaard ; *J. Phys. Lett.* **43**, L565 (1982)
70. (Takigawa 1987) M. Takigawa, H. Yasuoka and G. Saito *J. Phys. Soc. Jpn*, **56**, 873 (1987)
71. (Tokumoto 1987) M. Tokumoto, H. Anzai, K. Murata, K. Kajimura, T. Ishiguro, *Japan. J. Appl. Phys.* **26**, 1977 (1987)
72. (Tolpygo 1996) S. K. Tolpygo, J.-Y. Lin, M. Gurvitch, S. Y. Hou, J. M. Phillips, *Phys. Rev. B* **53**, 12462 (1996)
73. (Tomic 1982) S. Tomic, D. Jérôme, P. Monod, K. Bechgaard; *J. Physique-Lettres* **43** L839 (1982)
74. (Tomic 1983) S. Tomic, D. Jérôme, D. Mailly, M. Ribault, K. Bechgaard, *Journal de Physique, colloque C3*, **44**, 1075 (1983)
75. (Tomic 1986) S. Tomic, L. Brossard, R. C. Lacoé, D. Jérôme, D. Mailly, M. Ribault, K. Bechgaard, G. Rindorf; *Physica* **143 B**, 375 (1986)
76. (Vuletic 2002) T. Vuletic, P. Auban-Senzier, C. Pasquier, S. Tomic , D. Jérôme, M. Heritier, K. Bechgaard; *Eur. Phys. J B*, **25**, 319 (2002)
77. (Zanchi 2001) D. Zanchi, A. Bjelis ; *Europhys. Lett.*, **56**, 596 (2001)
78. (Zuo 2000) F. Zuo, J.S. Brooks, R. H. McKenzie, J.A. Schlueter, M. Williams; *Phys. Rev. B* **61**, 750 (2000).