



**HAL**  
open science

# Études calorimétriques des comportements multicritiques des phases ondes de densité de spin dans un composé moléculaire

François Pesty

► **To cite this version:**

François Pesty. Études calorimétriques des comportements multicritiques des phases ondes de densité de spin dans un composé moléculaire. Matière Condensée [cond-mat]. Université Paris Sud - Paris XI, 1993. tel-00002744v1

**HAL Id: tel-00002744**

**<https://theses.hal.science/tel-00002744v1>**

Submitted on 17 Apr 2003 (v1), last revised 18 Apr 2003 (v2)

**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.

Université de Paris-Sud  
Centre d'Orsay

Manuscrit présenté pour obtenir

Le diplôme d'HABILITATION À DIRIGER  
DES RECHERCHES EN SCIENCE  
Spécialité : Sciences Physiques

Par

François PESTY

SUJET : Études calorimétriques des comportements multicritiques des  
phases ondes de densité de spin dans un composé moléculaire

Travaux présentés le 14 juin 1993 devant un jury constitué de :

MM. Pierre	MONCEAU	Président
Claude	BOURBONNAIS	Rapporteur
Paul	CHAIKIN	Rapporteur
James	BROOKS	
Pascal	LEDERER	

à mon père

*Le silence éternel de ces espaces  
infinis m'effraie*

Blaise Pascal

## Table des matières

<b>A- Introduction .....</b>	<b>9</b>
1- Curriculum Vitæ .....	9
2- Résumé des travaux .....	11
3- Liste des publications .....	15
4- Communications invitées .....	18
<b>B- Les phases ODS induites par le champ magnétique .....</b>	<b>19</b>
1- Présentation des "sels de Bechgaard" .....	19
2- Résumé des phénomènes expérimentaux observés .....	25
3- Modèles des phases ODS quantifiées "entières" .....	29
4- Modèles des phases "fractionnaires" .....	37
<b>C- Ordre des anions et phonons .....</b>	<b>43</b>
1- Intérêt des mesures de chaleur spécifique .....	43
2- Des phonons de basse dimensionnalité .....	47
3- La transition de mise en ordre .....	49
4- Étude de l'effet de cinétique .....	50
<b>D- Mesure de la conductibilité thermique .....</b>	<b>53</b>
1- Mesures simultanées de C et de K: modèle thermique .....	53
2- Dispositif expérimental développé .....	59
<b>E- Effet du champ sur le comportement critique .....</b>	<b>63</b>
1- Oscillations du saut de la chaleur spécifique .....	63
2- Changement de la force du couplage .....	67
3- Une conduction thermique dominée par les phonons .....	70
4- Comportements critiques révélés par la conduction thermique .....	73
<b>F- Technique de mesure de l'effet magnétocalorique .....</b>	<b>77</b>
1- Principe des mesures simultanées de $C_B$ et de $\Delta M/\Delta T$ .....	77
2- Dispositif expérimental réalisé .....	82

<b>G- Un diagramme de phases arborescent .....</b>	<b>85</b>
1- Effet magnétocalorique et structure fine .....	85
2- Effet du libre parcours moyen.....	89
2- Périodicités impaires .....	92
<b>H- Mise en évidence d'un point tétracritique .....</b>	<b>95</b>
1- Réentrance partielle de la phase métallique .....	95
2- Manifestation du comportement tétracritique .....	97
3- Un modèle champ-moyen des points tétracritiques .....	98
<b>I- Effet du désordre d'anion sur l'état fondamental .....</b>	<b>105</b>
1- Dépairage induit par le désordre d'anion.....	105
2- Changement de la criticité des transitions .....	112
3- Modèles de l'influence du désordre .....	116
<b>J- Perspectives et conclusions .....</b>	<b>121</b>
1- Ce qui est compris et ce qui l'est moins .....	121
2- Résumé de nos contributions .....	124
<b>K- Projet mi-lourd de calorimétrie de surface .....</b>	<b>127</b>
1- Motivations .....	127
2- Pulvérisation assistée par ordinateur .....	128
<b>L- Références bibliographiques .....</b>	<b>133</b>
<b>M- Tirés à part des publications .....</b>	<b>141</b>
P1- Anion ordering and atomic vibrations in $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ .....	141
P2- Cascade of Field-Induced Phase Transitions in the Organic Metal $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ .....	147
P3- Calorimetric studies of a series of magnetic-field-induced spin density wave states in a quasi D=1 metal .....	151
P4- Field induced phase transitions in the Bechgaard salts .....	157
P5- Fractional quantized nesting for the spin-density waves induced by a magnetic field .....	161

P6-	Thermodynamic investigations of the field-induced spin-density wave: Significant departure from the Bardeen-Cooper-Schrieffer behavior at high field .....	165
P7-	Analysis of the pair breaking effect of the anion disorder in $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ .....	169
P8-	New aspects of the phase diagram of the field induced spin density waves in $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ .....	177
P9-	Calorimetric studies of the quantized magnetic ordering in the organic metal $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ .....	179
P10-	Novel properties of strongly anisotropic conductors in a large magnetic field .....	185
P11-	Phase diagram of the spin density waves induced by the magnetic field in organic metals .....	197
P12-	Partial reentrance and high order nesting in the spin density wave induced by the magnetic field .....	201
P13-	Low-dimensional critical behaviors and competition between order parameters in the organic metal $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ .....	205
P14-	Calorimetric studies of high-order nesting in the organic metal: effect of anion ordering .....	217
P15-	Calorimetric studies of the multicritical behavior of the spin density wave induced by the magnetic field in $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ .....	221
P16-	Pair-breaking effect caused by the anion disorder in the magnetic field- induced spin density-wave: a calorimetric study .....	225
P17-	High-resolution deposition rate monitor .....	247



## Partie A

### INTRODUCTION

#### 1- Curriculum vitae

NOM	François PESTY
ADRESSE	Laboratoire de Physique des Solides, U.P.S., Bât. 510 91405 Orsay cedex
TÉLÉPHONE	(lab) 33 (1) 69 41 53 28 (fax) 33 (1) 69 41 60 86 (E-MAIL) PESTY@FRSOL11.BITNET
DATE DE NAISSANCE	16 mars 1961
SITUATION FAMILIALE	Célibataire
NATIONALITÉ	Française

#### CURSUS

- **1990** (octobre) : Chargé de Recherche 1ère classe au CNRS.
- **1986** (juillet) -1987 (juin) : Service National.
- **1985** (octobre) : Chargé de Recherche au Centre national de la Recherche Scientifique, Département Mathématique et Physique de Base, section 06.
- **1985** (23 mai) : Thèse de IIIème cycle, Université de Paris-Sud, Orsay.
- **1983** : Diplôme d'Études Approfondies de Physique des Solides, Université de Paris-Sud, Orsay.
- **1982** : Maîtrise de Physique, Université de Paris-Sud, Orsay.
- **1980** : Diplôme d'Études Universitaires Générales en Sciences des Structures de la Matière, Université de Paris-Sud, Orsay.
- **1978** : Baccalauréat C, Paris.

#### Situation professionnelle

Chargé de Recherche de 1ère classe au CNRS, affecté au Laboratoire de Physique des Solides de l'Université de Paris-sud, Bât. 510, Orsay.



### Direction de travaux de recherche

— Doctorants : J'ai encadré la thèse de doctorat de François TSOBNANG, d'octobre 1988 à décembre 1991, soutenue le 13 décembre 1991, et je suis chargé actuellement de l'encadrement de Samira EI MONKAD, en thèse, depuis septembre 1992.

— Stagiaires : j'ai eu à encadrer également une dizaine de stagiaires de tous niveaux (DEUG à DEA).

## **2- Résumé des travaux**

### *Études expérimentales du $(TMTSF)_2ClO_4$ .*

Mes travaux ont été consacrés à l'étude expérimentale d'un composé moléculaire de basse dimensionnalité, le  $(TMTSF)_2ClO_4$ . C'est un supraconducteur aux températures inférieures à 1.2 K, mais un champ magnétique induit à basse température une cascade de phases Ondes de Densité de Spin (ODS) au-dessus d'environ 3 teslas.

J'ai effectué ma thèse IIIème cycle sous la direction de Pierre Garoche au laboratoire de Physique des solides d'Orsay. Nos résultats ont démontré la nature thermodynamique des oscillations quantiques observées précédemment, mettant en évidence une cascade de transitions de phases. Ces travaux ont fait l'objet d'une communication invitée en séance plénière à l'*International Conference on magnetism* (San Francisco, USA, 1985). Ils ont suscité nombre de travaux théoriques par Gor'kov, Héritier, Montambaux, Yamaji, et Maki.

J'ai développé plusieurs appareillages et techniques expérimentales pour mener à bien l'étude des comportements critiques du  $(TMTSF)_2ClO_4$ . Pour cela, il a fallu améliorer la technique de microcalorimétrie alternative, mettre au point une technique de mesure simultanée de la chaleur spécifique et de la conductibilité thermique (en champ magnétique fixe), et développer une technique de mesure simultanée de la chaleur spécifique et de l'effet magnétocalorique (en champ magnétique dérivant).

Selon les modèles disponibles, les phases ODS induites par le champ magnétique résulteraient de la quantification des orbites électroniques sous champ, associée à un effet d'interférence entre trois périodicités spatiales du système, c'est-à-dire la période cyclotron, la longueur d'onde de l'ODS, et la périodicité du réseau.

L'état fondamental aux basses températures est fortement affecté par l'existence d'une transition ordre-désordre à  $T_{MO}=24$  K, qui correspond à la mise en ordre des anions  $ClO_4$ , non-centrosymétriques. Cette transition présente des effets de cinétique : la mise en ordre est partielle lorsque la vitesse de refroidissement à travers la transition dépasse la dizaine de kelvins par heure, alors que de nouvelles phases ODS quantifiées apparaissent lorsque la vitesse de refroidissement approche le degré kelvin par heure.

Nos investigations calorimétriques ont fourni toute une série d'informations à propos du mécanisme physique à l'origine de la formation des états fondamentaux :

— Nos mesures de chaleur spécifique au voisinage de la transition de mise en ordre, entre 10 et 30 K, ont montré le caractère premier ordre de la transition, qui est caractérisée par un effet de sur-refroidissement (Partie C) ;

— Ces études calorimétriques ont également montré la basse dimensionnalité des modes de vibration, qui présentent un changement 3D vers 2D au-dessus d'une température de Debye inférieure (environ 7 kelvins) ;

— Nos études de chaleur spécifique dans l'état supraconducteur, à champ nul, ont caractérisé un effet de dépairage induit par le désordre d'anion, très similaire à l'effet analogue induit par les impuretés magnétiques dans un supraconducteur conventionnel. Ce comportement met en évidence le caractère exotique de l'état supraconducteur de ce composé quasi-unidimensionnel (Partie I).

— Nos mesures simultanées de la chaleur spécifique et de la conductivité thermique, effectuées au voisinage de la ligne de transition séparant la phase métallique normale des phases ODS quantifiées, ont mis en évidence plusieurs types de comportements critiques. En Dessous de 8 teslas, la transition métal-ODS présente un caractère couplage faible, attesté par la valeur du saut de la chaleur spécifique à la transition,  $\Delta C/\gamma T_c$ , proche de la valeur BCS. Cependant le saut oscille en fonction du champ magnétique, et sa valeur présente des discontinuités aux limites des phases ODS quantifiées. Ce comportement change qualitativement au-dessus de 8 teslas : le saut  $\Delta C/\gamma T_c$  atteint jusqu'à quatre fois la valeur BCS au voisinage de 10 teslas, lorsque le système pénètre dans une région de couplage fort (voire très fort). Le comportement semble évoluer de 3D vers 2D à la traversée de la frontière (Partie E). La conductivité thermique présente elle aussi un changement de régime du comportement critique. De façon surprenante, la conductivité thermique semble dominée par les vibrations de réseau, mais le comportement critique est associé à la transition électronique. Il apparaît que les phonons jouent un rôle singulier dans le mécanisme d'appariement, aussi bien pour la supraconductivité que pour l'onde de densité de spin. Ces travaux ont fait l'objet d'une communication invitée au *Material Research Society Fall Meeting* (Boston, USA, 1989).

— Nos mesures simultanées de la chaleur spécifique et de l'effet magnétocalorique ont révélé une structure fine des lignes de transition entre les phases ODS quantifiées. Pour un échantillon refroidi assez lentement à travers la transition de mise en ordre des anions, ces lignes de transition se séparent au cours

d'un processus itératif, conduisant à l'observation d'un diagramme de phases arborescent. Ces résultats ont motivé le développement de plusieurs modèles pour rendre compte du phénomène (Héritier, Machida et Nakano, Montambaux, Lebed' et Yakovenko). Ils ont été l'occasion de communications invitées, à l'*ISSP International Symposium on the Physics and chemistry of Organic Superconductors* (Tokyo, Japon, 1989), et à la *Gordon Research Conference on Organic Superconductors* (Irsee, Allemagne, 1991).

— J'ai encadré les travaux de François Tsobnang dans le cadre de sa thèse de doctorat (soutenue en décembre 1991). Ses investigations calorimétriques et magnétocaloriques ont révélé un comportement multicritique pour la transition métal-ODS dans une région particulière du diagramme de phases : un point tétracritique est observé, qui semble correspondre à la rencontre de quatre lignes de transition en un seul point.

— Ses travaux de thèse ont montré également que le désordre d'anions produit des effets dramatiques sur les sous-phases ODS induites par le champ. Tout d'abord, le comportement tétracritique évolue vers un comportement tricritique lorsque l'on augmente la vitesse de refroidissement. Ensuite, l'arborescence des lignes de transition disparaît. Enfin, nous observons un effet de dépairage similaire à celui présenté par la phase supraconductrice du même composé, mais d'amplitude beaucoup plus forte. Ces comportements semblent indiquer que le libre parcours moyen électronique joue un rôle clé dans ce système physique : le désordre ne produit pas un simple effet de renormalisation des interactions, comme dans les systèmes conventionnels, mais au contraire, dans ce système quasi-unidimensionnel, il paraît gouverner la criticité même des transitions. Les variations du libre parcours moyen altèreraient la condition de quantification, responsable de la formation des phases ondes de densité de spin induites par le champ dans le  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ .

*Projet mi-lourd de calorimétrie de surface.*

Depuis 1991, je participe à la mise en place d'un groupe d'étude des propriétés physiques des surfaces. En collaboration avec Pierre Garoche et Kang Wang, ainsi que des étudiants doctorants, principalement Yan-mei Jiang, et aussi Karim Djotni (depuis un an), et Samira El Monkad (depuis septembre 1992), nous avons déjà développé un dispositif de pulvérisation cathodique contrôlé par ordinateur, capable de déposer un matériau thermométrique sous forme de films minces, ayant une composition chimique définie à mieux que 4%. À l'aide d'un faisceau d'ions focalisé, équipé d'un système d'imagerie en cours de réalisation, nous mettons au point un système de gravure permettant de fabriquer des réseaux de détecteurs thermiques, avec lesquels nous envisageons d'étudier les propriétés thermiques de monocouches atomiques.

### **3- Liste des publications**

— **1- Anion ordering and atomic vibrations in  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$**

F. Pesty, P. Garoche, et A. Moradpour, *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **119**, 251 (1985).

— **2- Cascade of Field-Induced Phase Transitions in the Organic Metal  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$**

F. Pesty, P. Garoche, et K. Bechgaard, *Physical Review Letters* **55**, 2495 (1985).

— **3- Calorimetric studies of a series of magnetic-field-induced spin density wave states in a quasi D=1 metal**

P. Garoche et F. Pesty, *Journal of Magnetism and Magnetic Material* **54-57**, 1418 (1986).

— **4- Field induced phase transitions in the Bechgaard salts**

M. Ribault, F. Pesty, L. Brossard, B. Piveteau, P. Garoche, J. Cooper, S. Tomic, A. Moradpour, et K. Bechgaard, *Physica* **143B**, 393 (1986).

— **5- Fractional quantized nesting for the spin-density waves induced by a magnetic field**

G. Faini, F. Pesty, et P. Garoche, *Journal of Applied Physics* **63**, 3058 (1988).

— **6- Thermodynamic investigations of the field-induced spin-density wave: Significant departure from the Bardeen-Cooper-Schrieffer behavior at high field**

F. Pesty, G. Faini, et P. Garoche, *Journal of Applied Physics* **63**, 3061 (1988).

— **7- Analysis of the pair breaking effect of the anion disorder in  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$**

F. Pesty, K. Wang, et P. Garoche, *Synthetic Metals* **27**, B137 (1988).

— **8- New aspects of the phase diagram of the field induced spin density waves in  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$**

G.Faini, F. Pesty, et P. Garoche, *Journal de Physique* **49**, Colloques C8-807 (1988).

— **9- Calorimetric studies of the quantized magnetic ordering in the organic metal  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$**

F. Pesty et P. Garoche, *Lower-Dimensional Systems and Molecular Electronics*, édité par R.M. Metzger, P. Day et G.C. Papavassiliou, (Plenum Press, New York, 1991) NATO ASI, vol. **B248**, p. 245.

— **10- Novel properties of strongly anisotropic conductors in a large magnetic field**

M. Héritier, F. Pesty, et P. Garoche, *New Trends in Magnetism*, édité par M.D. Cotinho-Filho et S.M. Rezende (World Scientific, Singapore, 1990) p.158.

— **11- Phase diagram of the spin density waves induced by the magnetic field in organic metals**

F. Pesty, P. Garoche, et M. Héritier, *The Physics and Chemistry of Organic Conductors*, édité par G. Saito et S. Kagoshima, (Springer Proceedings in Physics, Berlin, 1990) vol. **51**, p. 87.

— **12- Partial reentrance and high order nesting in the spin density wave induced by the magnetic field**

F. Pesty et P. Garoche, *Fizika (Zagreb)* **21**-Supplément 3, 40 (1989).

— **13- Low-dimensional critical behaviors and competition between order parameters in the organic metal  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$**

F. Pesty, P. Garoche, et M. Héritier, *Material Research Society Symposium Proceedings* **173**, 205 (1990).

— **14- Calorimetric studies of high-order nesting in the organic metal: effect of anion ordering**

F. Tsobnang, F. Pesty, P. Garoche, et M. Héritier, *Synthetic Metals* **42**, 1707 (1991).

— **15- Calorimetric studies of the multicritical behavior of the spin density wave induced by the magnetic field in  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$**

F. Tsobnang, F. Pesty, P. Garoche et M. Héritier, *Journal of Applied Physics* **73**, 5651 (1993).

— **16- Pair-breaking effect caused by the anion disorder in the magnetic field-induced spin-density-wave: a calorimetric study**

F. Tsobnang, F. Pesty, et P. Garoche, soumis à *Physical Review B*.

— **17- High-resolution deposition rate monitor**

Y.M. Jiang, J.-P. Torre, K. Wang, F. Pesty, et P. Garoche, *Review of Scientific Instruments* **64**, 247 (1993).



### Communications invitées comme cosignataire

**International Conference on Magnetism (ICM'85) (août 1985, Chicago, USA):**

— *Calorimetric studies of a series of magnetic-field-induced spin density wave states in a quasi  $D=1$  metal,*

P. Garoche et F. Pesty.

**"New Trends in Magnetism" (Juillet 1989, Recife, BRÉSIL):**

— *Novel properties of strongly anisotropic conductors in a large magnetic field,*

M. Héritier, F. Pesty et P. Garoche.

**ISSP International Symposium on the Physics and Chemistry of Organic Superconductors (ISSP-ISOS) (Août 1989, Tokyo, JAPON):**

— *Phase diagram of the spin density waves induced by the magnetic field in organic metals,*

P. Garoche, F. Pesty et M. Héritier.

**Material Research Society (MRS) Fall Meeting (Novembre 1989, Boston, USA):**

— *Low-dimensional critical behaviors and competition between order parameters in the organic metal  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ ,*

F. Pesty, P. Garoche et M. Héritier.

### Invitations personnelles

**Gordon Research Conference on Organic Superconductors (Septembre 1991, Irsee, Germany):**

— *The arborescent phase boundary of  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ : Calorimetric studies of competing FISDW's,*

F. Pesty.

**Gordon Research Conference on Organic Superconductors (Mai 1993, Il Ciocco, Italie):**

— Membre participant.

## Partie B

# LES PHASES ONDES DE DENSITÉ DE SPIN INDUITES PAR LE CHAMP MAGNÉTIQUE

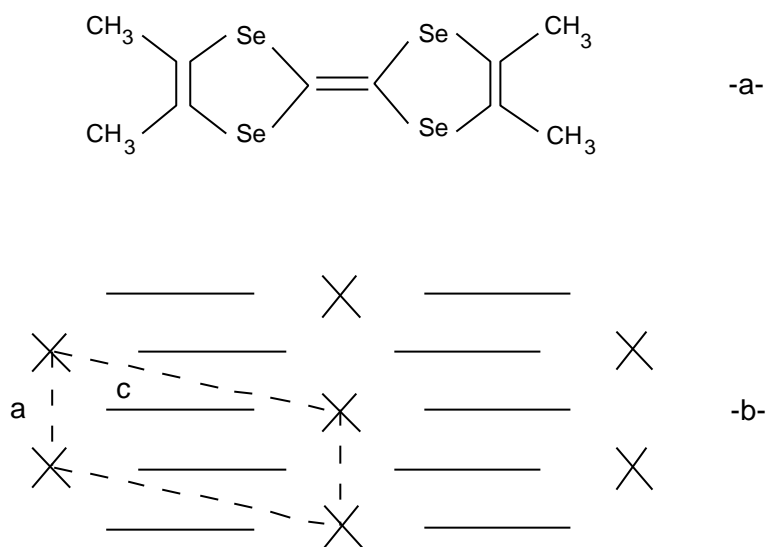
### 1- Présentation des "sels de Bechgaard"

Les conducteurs organiques quasi unidimensionnels (Q1D) font l'objet d'intenses études théoriques et expérimentales depuis 1973, année de la synthèse du premier d'entre eux, le TTF-TCNQ (Tétrathiofulvalène-tétracyanoquinodiméthane). La recherche de la supraconduction constituait à l'époque la principale motivation, suite à un calcul théorique de Little prédisant des températures critiques de l'ordre de 2000 K dans des composés moléculaires [1]. Cependant dans la plupart des cas, on observe la formation d'une phase onde de densité qui, elle, est caractérisée au contraire par un état isolant ou très peu conducteur [2,3].

La synthèse en 1979 des composé moléculaires de type  $(\text{TMTSF})_2\text{X}$  [4] (où TMTSF est la molécule tétraméthyltétrasefénafulvalène et où X représente un anion qui peut être:  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{ReO}_4^-$  etc...) a conduit à la découverte de la supraconduction organique [5]. Les premières observations ont été faites en 1980 dans le  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$  vers 1 kelvin et sous une pression hydrostatique de 8 kbars [5] puis dans le  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  à pression ambiante et à une température de 1.2 kelvin [6]. C'est la persistance d'un état métallique jusqu'aux basses températures qui a permis l'observation de la supraconduction dans les composés  $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ , connus sous le nom de "sels de Bechgaard".

La figure B-1 donne une représentation de ces composés moléculaires qui en fait ressortir les principales caractéristiques [7]. Les molécules planes de TMTSF sont empilées en zigzag pour former des chaînes conductrices. Les anions sont situés au centre d'inversion des cavités délimitées par les chaînes organiques. La liaison métallique se développe essentiellement dans la direction du meilleur recouvrement des orbitales moléculaires  $\pi$ . Celles-ci sont très directionnelles et élargissent les niveaux électroniques discrets des molécules en une bande d'énergie relativement étroite (environ 1 eV [8]). Dans les autres directions, le recouvrement est faible et les liaisons sont alors du type Van Der Waals.

Une légère dimérisation le long de la direction d'empilement des molécules de TMTSF produit un doublement de la période spatiale selon la direction d'empilement. La formation des chaînes conductrices conduit à une surface de Fermi ouverte. La stœchiométrie de deux TMTSF pour un anion X et la dimérisation entraînent une bande demi remplie: on a  $2k_F = \frac{\pi}{a}$ .

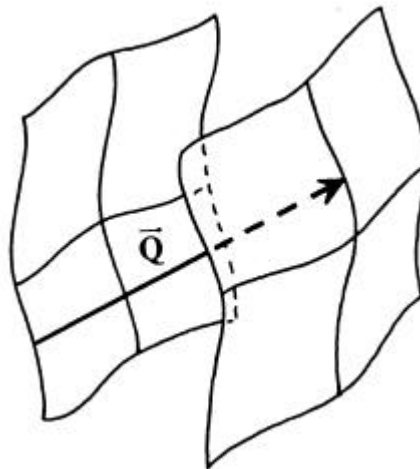


**Figure B-1** : Structure cristallographique des sels de Bechgaard: -a- Molécule plane de TMTSF (tétraméthyltétra-sélénafulvalène). -b- Les molécules de TMTSF s'empilent en zigzag selon l'axe a. Les plans (a,b) de chaînes organiques juxtaposées sont séparées dans la direction c par des anions X. La figure représente schématiquement un plan (a,c). Les paramètres de la maille triclinique sont:  $a \sim 7.3 \text{ \AA}$ ,  $b \sim 7.8 \text{ \AA}$  et  $c \sim 13.3 \text{ \AA}$ .

L'architecture structurale des conducteurs organiques confère un caractère fortement anisotrope à leurs propriétés électroniques. Le gaz d'électrons de ces composés peut ainsi être regardé comme quasi-unidimensionnel en raison du rapport élevé entre le couplage le long des chaînes et le couplage entre chaînes (on évalue le rapport des intégrales de transfert correspondantes à environ  $t//t^{\perp} = 10$  dans les plans de chaînes juxtaposées [9]). Au regard du couplage encore plus faible entre les plans de chaînes, à travers les plans d'anions, le système électronique pourrait même être considéré comme quasi bidimensionnel. Le couplage entre les chaînes

est en fait nécessaire pour rendre possible l'apparition d'une transition de phase réelle vers un ordre 3D. Sans le couplage transverse, ces composés seraient en effet parfaitement unidimensionnels, et il est bien connu que dans ce cas tout ordre à longue distance serait détruit par les fluctuations thermiques ou quantiques [10,11].

Le gaz d'électrons à une dimension présente plusieurs états fondamentaux possibles selon les valeurs du couplage entre les électrons : états supraconducteurs singlet (SS) ou triplet (ST), dans le cas d'un couplage attractif, onde de densité de charge (ODC), onde de densité de spin (ODS) dans le cas répulsif [12]. Le cas des systèmes réels est plus complexe. Tout d'abord du fait de l'existence des couplages transverse. En second lieu des estimations montrent que dans les sels de Bechgaard l'énergie cinétique et les énergies de couplage sont du même ordre de grandeur, ce qui rend ces systèmes fortement corrélés [13]. Bien que ces caractéristiques imposent de traiter ces systèmes dans le cadre délicat du couplage intermédiaire, on utilise néanmoins couramment l'approximation champ moyen couplage faible pour les décrire.



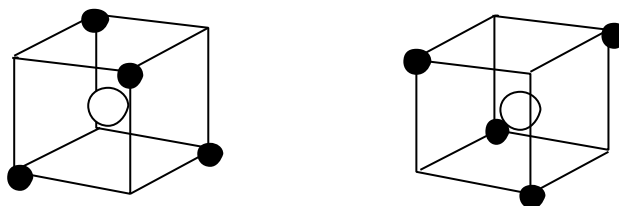
*Figure B-2 : La surface de Fermi 3D d'un système électronique Q1D est constituée de deux nappes à  $\pm k_F$  dans la direction longitudinale. Les nappes sont gaufrées dans les deux directions transverses, en raison du couplage inter-chaîne. Un emboîtement de la surface peut se réaliser au vecteur d'onde de l'onde de densité,  $\bar{Q} = (2k_F, \frac{p}{b}, \frac{p}{c})$ .*

Les instabilités ondes de densité résultent d'une propriété topologique de la surface de Fermi, qui rend le système électronique extrêmement sensible à toute perturbation de vecteur d'onde  $\vec{Q}$  couplant un grand nombre d'états électroniques de part et d'autre de la surface de Fermi. Cette sensibilité est liée à la divergence de la susceptibilité électronique  $c_0$  du gaz d'électrons unidimensionnel sans interaction. La figure B-2 illustre la propriété d'emboîtement ("nesting") d'une surface de Fermi ouverte et tridimensionnelle. Cet emboîtement est réalisé au vecteur  $\vec{Q}$  de l'onde de densité.

L'établissement d'une onde de densité possédant un vecteur d'onde  $2k_F$  a pour conséquence l'apparition d'une nouvelle périodicité, qui introduit une nouvelle réflexion de Bragg dans le système électronique, et qui entraîne l'apparition d'une bande d'énergie interdite au niveau de Fermi. L'état onde de densité est isolant ou semi-métallique [2].

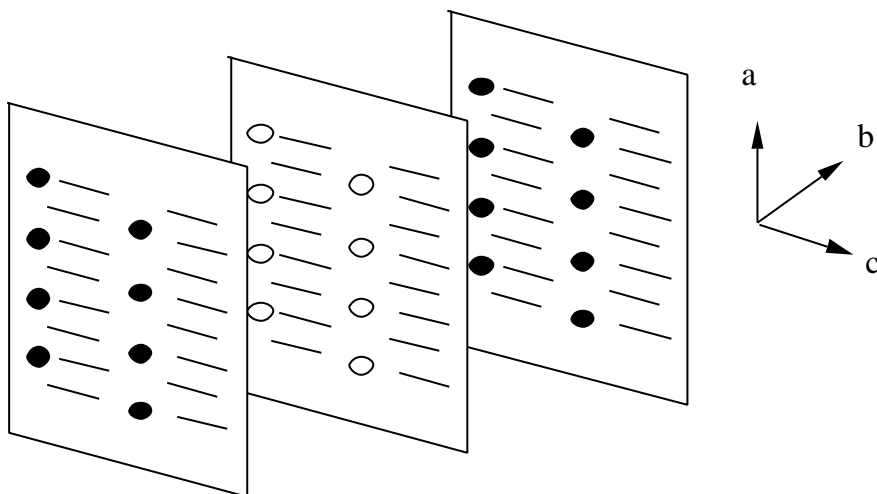
### La mise en ordre des anions

Dans les sels de Bechgaard, les anions X sont situés aux centres des cavités délimitées par les motifs en zigzag des chaînes conductrices TMTSF (figure B-1). La symétrie d'inversion présente dans ces composés implique un désordre statique pour les anions non centrosymétriques, comme  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{ReO}_4^-$  ou  $\text{NO}_3^-$ , avec au moins deux occupations inverses également occupées (chaque orientation favorisant un contact rapproché avec l'un des atomes de sélénium des molécules TMTSF) (figure B-3).



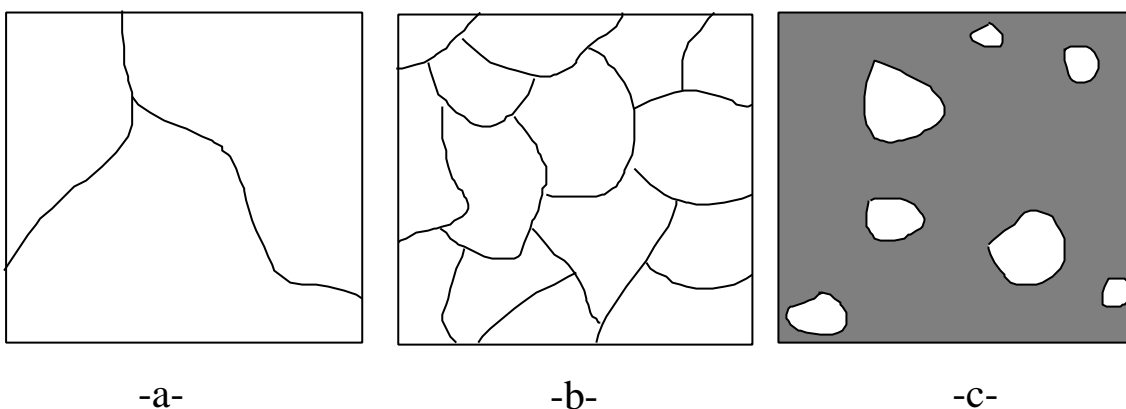
*Figure B-3 : Les deux positions inéquivalentes pour les ions tétraédraux.*

À cet état désordonné est associée une entropie de configuration, qui le rend instable à basse température. Les composés mentionnés subissent une transition structurale de mise en ordre des anions au cours du refroidissement, qui se traduit expérimentalement par l'observation de surstructures, correspondant à l'orientation des anions selon l'un ou plusieurs des axes cristallographiques [14]. Ces surstructures sont couramment caractérisées par le vecteur d'onde  $\vec{q}$  des nouvelles réflexions qui apparaissent lors des mesures de diffraction des rayons X, en dessous de la température de mise en ordre,  $T_{MO}$ . La transition de mise en ordre joue fréquemment un rôle moteur sur l'état fondamental présent à très basse température, comme pour les anions tétraédraux  $\text{ClO}_4^-$  et  $\text{ReO}_4^-$ . Dans ce dernier cas, par exemple, une première transition de mise en ordre se produit à 180 K avec le vecteur d'onde  $\vec{q}_1 = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  qui conduit à un état isolant. Celui-ci est cependant détruit par l'application d'une pression de 12 kbars. La transition de mise en ordre se produit dans ce cas là au vecteur d'onde  $\vec{q}_2 = (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  vers la même température  $T_{MO} = 180$  K. L'état basse température est alors métallique. Une transition vers l'état supraconducteur est observée à 1.7 K, et une cascade de phases ondes de densité de spin induites par le champ magnétique apparaît au-dessus de 6 teslas environ.



**Figure B-4** : La mise en ordre correspond à un doublement de la période dans la direction  $b$ . Le Vecteur d'onde de la mise en ordre est  $\vec{q} = (0, \frac{1}{2}, 0)$  ;  $T_{MO} = 24$  K.

Dans le cas du  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ , une mise en ordre au vecteur  $\vec{q}_3 = (0, \frac{1}{2}, 0)$  est stabilisée par un refroidissement lent en dessous de  $T_{MO} = 24 \text{ K}$  [15] (figure B-4). L'état métallique n'est pas détruit, et un état supraconducteur est observé en dessous de 1.2K. La transition de mise en ordre présente dans ce composé une cinétique qui influence très fortement les propriétés physiques à basse température [16-18].



*Figure B-5 : La mise en ordre des anions  $\text{ClO}_4^-$  est partielle. La proportion d'échantillon ordonné dépend fortement de la vitesse de refroidissement (voir les vitesses dans la table B-5).*

Des études structurales [19] ont montré que la fraction d'anions  $\text{ClO}_4^-$  ordonnés et la taille des domaines ordonnés dépendent crucialement de la vitesse de refroidissement (figure B-5). Pour des vitesses de refroidissement élevées, la température critique d'apparition de la supraconductivité décroît fortement [16] et pour une vitesse suffisamment rapide, une onde de densité de spin métastable est observée au-dessous de 5 kelvins environ [18]. L'état fondamental dépend donc fortement de la vitesse de refroidissement. Il a été démontré que celle-ci n'a plus d'effet sur l'ordre des anions en dessous de 18 kelvins [20,21].

## **2- Résumé des phénomènes expérimentaux observés**

La description des propriétés physiques nécessite donc de préciser les conditions de trempe dans lesquelles elles ont été mesurées. Nous présenterons dans la Partie C une étude calorimétrique de la transition de mise en ordre proprement dite, mais nous nous sommes intéressés tout particulièrement à l'étude du désordre des anions  $\text{ClO}_4$  sur les phases ondes de densité de spin induites par le champ magnétique. Comme nous le verrons dans la Partie I, la transition de mise en ordre entraîne des conséquences spectaculaires sur les états fondamentaux stables à basse température, aussi bien les phases ODS induites par le champ que l'état supraconducteur à champ nul. L'évolution de l'état fondamental sous champ magnétique en fonction de la vitesse de trempe est résumée dans la table B-6. Nous allons maintenant décrire les manifestations expérimentales de ces différents états fondamentaux, avant de mentionner brièvement les modèles théoriques qui tentent d'en rendre compte, dans les deux paragraphes suivants.

vitesse $\frac{dT}{dt}$ (K/h)	proportion ordonnée (%) *	taille des domaines ( $\text{Å}$ ) *	état fondamental
-a- $0 \rightarrow 2$	100	$> 1500$	ODSIC fractionnaire
-b- $2 \rightarrow 10$	$\leq 100$	$< 1000$	ODSIC entière
-c- $10 \rightarrow 300$	$\propto -\frac{dT}{dt}$	$qq 10^2$	métal

*Table B-6 : États fondamentaux du  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  en fonction de la vitesse de trempe (les données structurales sont tirées de la réf. [22]).*

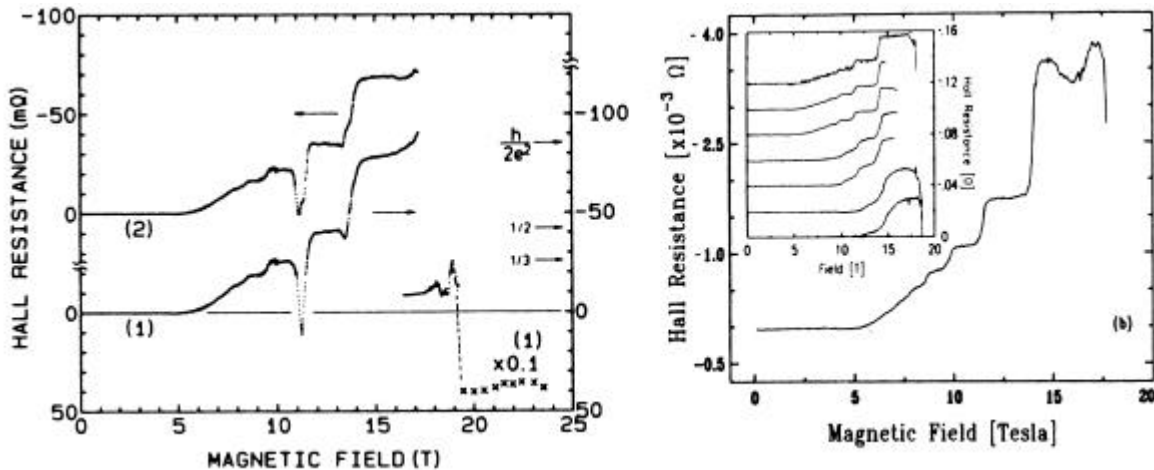
### **Cascade de phases ODS "entières"**

Les phases onde de densité de spin induites par le champ magnétique ont été observées dans trois des sels de Bechgaard: Elles apparaissent à pression atmosphérique dans le  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ , mais sous des pressions d'une dizaine de kilobars dans les composés au  $\text{PF}_6$  et au  $\text{ReO}_4$  [23].

Ces phases sont caractérisées par toute une série d'oscillations quantiques: non seulement des oscillations de la magnétorésistance [24], mais surtout des plateaux d'effet Hall quantifiés [25-28], les premiers jamais observés dans des



échantillons massifs (figure B-7). Ces phases ont été caractérisées thermodynamiquement, par les études calorimétriques de ma thèse IIIème cycle [Réfs. P2 et P3], et par des mesures d'aimantation [29], ce qui montre qu'un paramètre d'ordre est associé à chaque plateau de Hall, à la différence de l'effet Hall quantifié observé dans les hétérojonctions de semi-conducteurs [30,31].



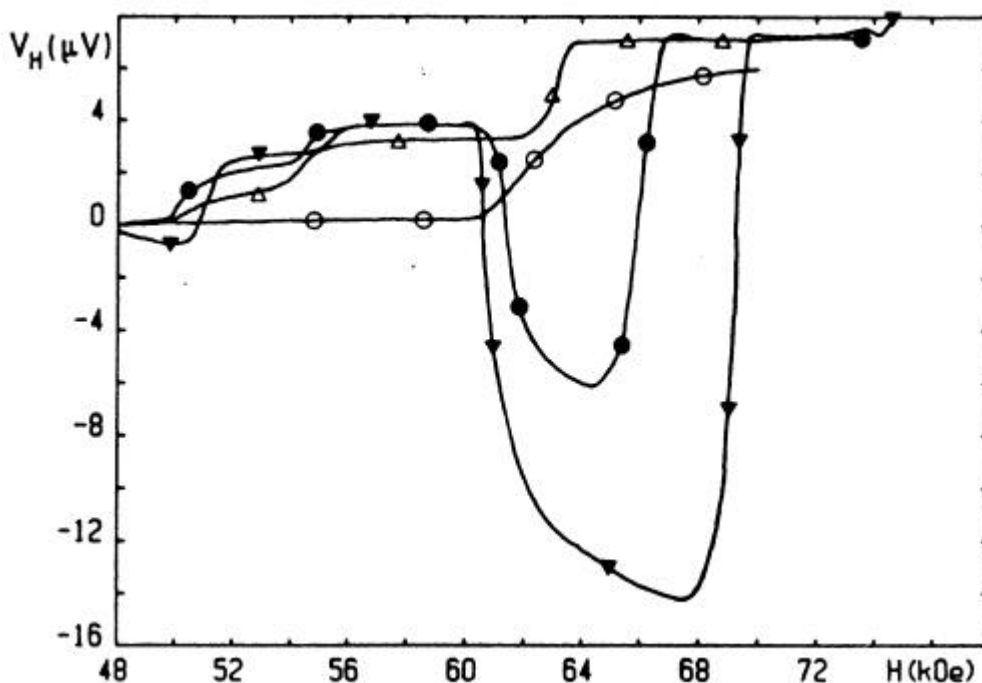
*Figure B-7 : Effet Hall Quantifié de volume dans le (TMTSF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> sous pression ([27] et [28], de gauche à droite).*

Il s'agit d'un effet orbital du champ magnétique, et non pas d'un effet Zeeman dû au spin électronique. En effet les phénomènes observés dépendent de l'orientation du champ, et sont maximums lorsque le champ magnétique est appliqué parallèlement à la direction  $c^*$  (la moins conductrice) de l'échantillon monocristallin [24]. L'effet induit par le champ correspond à une transition de phase du deuxième ordre, faisant passer d'un métal normal à un état semi-métallique [32]. Des mesures de résonance magnétique ont identifié les phases fort champ comme des états magnétiques de type antiferromagnétique itinérant, c'est-à-dire des ondes de densité de spin [17,18].

### Manifestations expérimentales des phases "fractionnaires"

Des plateaux d'effet Hall négatifs ont été observés aussi bien dans le composé au perchlorate refroidi très lentement [33] que dans le composé à l'hexafluorophosphate sous pression [34,35]. Cependant les paliers sont moins bien formés dans ce dernier composé. En ajustant la vitesse de refroidissement du

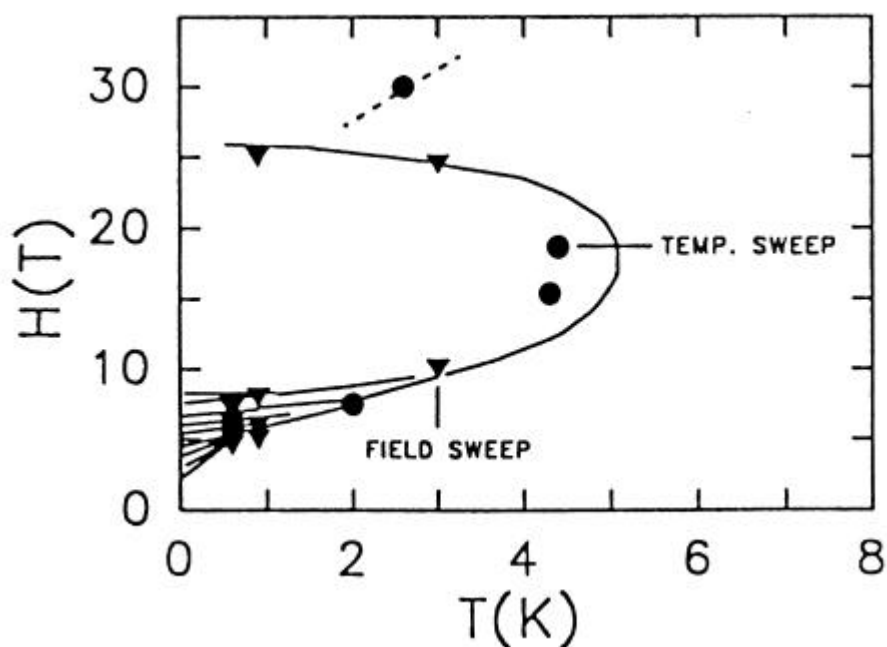
$(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ , c'est-à-dire en contrôlant le taux de désordre, on peut observer l'effet Hall "normal" et l'effet Hall négatif. Par contre tous les échantillons du  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$  ne présentent pas d'effet Hall négatif. Par ailleurs une périodicité ternaire (deux plateaux positifs suivis d'un plateau négatif) a été rapportée sur l'évolution de la tension de Hall du  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  bien ordonné et du  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$  [33,35]. Ces nouvelles périodicités ont motivé nos mesures de magnétocalorimétrie, présentées dans la Partie G, qui ont permis de révéler la structure arborescente des lignes de transition séparant les sous-phases ODS induites par le champ. Comme nous le verrons au paragraphe 4, ces nouvelles sous-phases ont été interprétées comme résultant d'une quantification "fractionnaire".



*Figure B-8 : Effet Hall négatif dans le  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ . Les cercles vides, les triangles vides, les cercles pleins et les triangles pleins correspondent respectivement à des vitesses de refroidissement  $\frac{dT}{dt}$  de 310, 6.5, 2.6 et 0.37 K/h. Le champ  $H$  est parallèle à  $c^*$ . On notera qu'un pallier négatif apparaît en dessous de 2.6 K/h [33].*

### Une nouvelle phase à fort champ

L'évolution de la température critique du  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  est différente de celle du  $(\text{TMTSF})_2\text{FP}_6$  et du  $(\text{TMTSF})_2\text{ReO}_4$  [36-41]. Ces deux derniers composés présentent une température critique qui croît de façon monotone avec le champ. Au contraire, au lieu de croître indéfiniment avec le champ, la température critique du  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  atteint un maximum vers 15 teslas avant de redescendre presque à zéro vers 27 teslas. La phase métallique est réentrant. Cette réentrance est en fait partielle : une nouvelle transition a été récemment observée au-dessus de 30 teslas, présentant une pente de signe opposé [42].



*Figure B-9* : Diagramme des phases "entières" du  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ .

Le diagramme de phases de la figure B-9 [42] illustre l'évolution de la température critique et les limites des différentes phases du  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ . Ce diagramme est appelé diagramme des phases "entières", d'après le modèle "standard", qui attribue un nombre quantique entier à chaque sous-phase ODS, comme nous allons le voir dans le paragraphe suivant.

### **3- Modèles des phases ODS quantifiées "entières"**

Deux modèles théoriques concurrents ont été proposés pour rendre compte de la cascade de transitions "entières". L'un repose sur les propriétés topologiques de la surface de Fermi du système quasi-unidimensionnel. Il s'agit du modèle d'emboîtement quantifié, surnommé modèle "standard". C'est un modèle champ moyen couplage faible, de type BCS qui suppose de manière "ad hoc" que l'interaction entre les électrons est favorable à l'onde de densité de spin. Le second modèle est un modèle "en interaction". Dans ce modèle le rôle des interactions dans l'établissement de l'état fondamental sous champ magnétique a été étudié explicitement. L'emboîtement de la surface de Fermi ne joue aucun rôle dans cette approche.

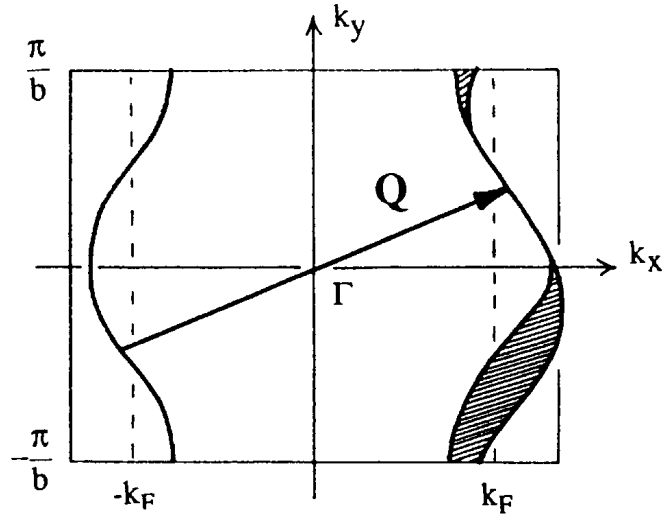
#### Le modèle "standard".

Le modèle "standard" [43-50] repose d'une part sur les propriétés topologiques de la surface de Fermi d'un système quasi-unidimensionnel, et d'autre part sur la quantification en niveaux de Landau. L'idée de base de ce modèle est due à Gor'kov et Lebed' [43] et indépendamment à Chaikin [45]: l'effet orbital du champ magnétique est de rendre le système effectivement plus unidimensionnel, en astreignant les électrons à se mouvoir le long des chaînes organiques. Le métal devient alors instable par rapport à la formation d'une onde de densité. Ce pourrait être un état onde de densité de charge mais le modèle "standard" suppose de manière *ad hoc* que l'interaction entre les électrons est favorable à une onde de densité de spin.

Le modèle "standard" étudie comment un emboîtement de la surface de Fermi peut stabiliser une onde de densité. L'approche de Héritier et al. [44,49] consiste à étudier la susceptibilité électronique  $\chi_0(\vec{q}_0)$  pour le vecteur d'onde d'emboîtement 3D :  $\vec{Q}=(Q_{//}; Q_{\perp})$ , avec:  $Q_{//}=2k_F+q_{//}$ , et  $\vec{Q}_{\perp}=\left(\frac{p}{b}, \frac{p}{c}\right)$ .

Un emboîtement imparfait conduit à l'ouverture d'une bande interdite partielle au niveau de Fermi. Les états à  $E_F$  ne contribuent pas tous à la condensation en paires électron-trou et il subsiste des poches de porteurs non appariés (figure B-10). L'énergie de condensation n'est alors pas suffisante pour stabiliser une onde de densité. Selon le modèle "standard" c'est pour cette raison que l'ODS n'est pas

favorisée à champ nul, au profit d'un état supraconducteur (dont le modèle "standard" n'essaie pas d'expliquer la présence).



*Figure B-10 : Emboîtement imparfait de la surface de Fermi au vecteur d'onde  $\mathbf{Q}=(2k_F+q_{//},\mathbf{p}/b)$  (coupe bidimensionnelle). Le recouvrement imparfait des deux nappes laisse subsister des poches de porteurs non appariés. L'aire hachurée est proportionnelle à l'intégrale  $t'_b \approx t_b^2/t_a \approx 10K$ , qui mesure l'écart à l'emboîtement parfait, et non pas à l'intégrale  $t_b \gg 200K$ , qui décrit le couplage transverse.*

Les poches de porteurs sont en revanche responsables selon le modèle "standard" de la stabilisation d'un nouveau type d'ODS par le champ magnétique. Ces poches permettent en effet aux porteurs (électrons ou trous) de décrire des orbites fermées et donc de subir une quantification en niveaux de Landau, alors que cette quantification est impossible dans l'état métallique pour les électrons se trouvant au niveau de Fermi, car la surface de Fermi est alors ouverte. Mais pour minimiser l'énergie diamagnétique due au champ, le système va trouver plus favorable de donner naissance à une onde de densité de spin qui va se coupler au champ magnétique. Ce couplage est décrit par la composante  $q_{//}=Q_{//}-2k_F$  du vecteur d'onde de l'ODS selon la direction longitudinale. Cette composante permet à l'ODS de compenser l'imperfection de l'emboîtement à l'aide du gain d'énergie diamagnétique.

Le champ magnétique modifie le spectre d'excitation des quasi-particules du système électronique. Il introduit une périodicité cyclotron de vecteur d'onde  $\frac{1}{x_0} = \frac{eBb}{\hbar}$ . La longueur d'onde associée  $l=2\pi x_0$  vaut environ 20 000Å à 3 teslas

dans le  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  (avec  $b=7.7\text{\AA}$ ). La périodicité cyclotron introduit de nouvelles réflexions de Bragg, si bien que le potentiel de l'ODS ne couple pas seulement les états électrons-trous aux vecteurs d'onde  $\vec{k}$  et  $\vec{k}+\vec{Q}$  mais aussi les états  $\vec{k}$  et  $k+Q+\frac{n}{x_0}\frac{\vec{a}}{\|\vec{a}\|}$ . Il en résulte l'ouverture d'une série de bandes interdites de largeur  $2\Delta_N$ , aux vecteurs d'onde :

$$k = \pm \frac{1}{2} \left( 2k_F - \frac{n}{x_0} + q_{//} \right) \quad \{\text{B.1}\}$$

où  $n$  est un entier relatif, et où:  $N=|n|$ .

La susceptibilité  $\chi_0(\vec{Q})$  décrivant l'instabilité ODS est maximale lorsque le niveau de Fermi tombe dans l'une des bandes interdites ouvertes par la périodicité du champ, c'est-à-dire lorsque la condition de quantification suivante est réalisée [44,49,50]:

$$q_{//} = \frac{n}{x_0} = n \frac{eBb}{\hbar} \propto B \quad \{\text{B.2}\}$$

Cette relation signifie que le vecteur d'onde de l'ODS est quantifié. La composante  $q_{//}$  varie linéairement avec le champ. Cette quantification peut s'interpréter physiquement comme la quantification du flux magnétique à travers les orbites des porteurs non appariés. Le nombre quantique  $N$  peut alors être interprété comme le nombre de niveaux de Landau entièrement remplis dans les poches résiduelles.

Le spectre d'énergie obtenu peut se comparer au cas bien connu du gaz d'électrons 2D se déplaçant dans un réseau carré et soumis à un champ magnétique transverse, décrit par Azbel' [51] et Hofstadter [52]. Le résultat est un spectre d'énergie qui dépend très fortement de la commensurabilité entre les deux périodes  $2\pi x_0$  et  $a$ , le paramètre du réseau : lorsque  $q$  quanta de flux  $F_0$  traversent  $p$  mailles  $a^2$ , c'est-à-dire pour la relation rationnelle  $a=\Phi/\Phi_0=p/q$ ,  $q$  bandes d'énergie sont ouvertes dans le spectre d'énergie. Il ont obtenu un diagramme auto-similaire (le "papillon" d'Hofstadter) qui possède à la fois les caractéristiques des niveaux de Landau et celles des bandes de Bloch [52].

Dans le cas de l'onde de densité de spin induite par le champ, on peut interpréter la quantification du vecteur d'onde d'emboîtement  $\vec{Q}$  comme le résultat de l'interférence entre deux périodes en compétition : l'une est la période cyclotron  $2\pi x_0$

comme dans le cas Azbel'-Hofstadter, l'autre est une période reliée à l'ODS. Il ne s'agit pas de la période de la modulation proprement dite,  $2\pi/Q_{//}$  qui est du même ordre de grandeur que le paramètre de réseau  $a$  (environ  $7\text{\AA}$ ), mais plutôt de la période  $2\pi/q_{//}$ , qui décrit l'écart à l'emboîtement "parfait" au vecteur d'onde  $2k_F$ . On voit que cette modulation définit une maille "magnétique" effective beaucoup plus grande que la maille élémentaire du réseau. Son aire est égale au produit de la distance inter-chaîne  $b$  (environ  $8\text{\AA}$ ), par la période cyclotron  $2\pi x_0$  (environ  $20\,000\text{\AA}$  à 3 teslas).

La quantification de l'emboîtement dans le cas des conducteurs organiques présente deux différences principales par rapport au problème d'Azbel-Hofstadter. D'une part, le spectre des bandes interdites n'est pas chaotique mais régulier dans le cas de l'ODS : les bandes interdites de Landau sont espacées de l'énergie  $\hbar\omega_c$  et du vecteur d'onde  $\frac{1}{2x_0}$ ; d'autre part les champs magnétiques nécessaires pour

observer la quantification du flux avec des nombres quantiques  $n$  valant quelques unités sont de l'ordre de quelques teslas seulement. C'est pour cette raison que les phénomènes sont observés dans les sels de Bechgaard pour des champs aussi faibles que 3 teslas alors que les effets Azbel'-Hofstadter pour un réseau de maille  $7 \times 8 \text{\AA}^2$  ne seraient observables que pour des champs supérieurs au millier de teslas, hors d'atteinte des dispositifs expérimentaux conventionnels.

La quantification des orbites des porteurs non appariés en niveaux de Landau entièrement remplis a pour conséquence la quantification de la conduction Hall, de manière analogue au cas de l'effet Hall quantifié standard [43,53]:

$$s = N \frac{2e^2}{h} \quad \{B.3\}$$

où le nombre quantique  $N=|n|$  caractérise la phase ODS quantifiée par le vecteur  $q_{//} = \frac{n}{x_0}$ . Le modèle "standard" prévoit que la conduction Hall doit être positive (conduction de type "trous").

Selon le modèle "standard", les paires électrons-trous jouent le rôle de "réservoir de porteurs". Le vecteur  $\vec{Q}$  varie avec le champ. Cette variation coûte de l'énergie de condensation car cela distord l'onde de densité de spin. Si la variation de  $\vec{Q}(\vec{B})$  devient trop grande, l'emboîtement des nappes de la surface de Fermi devient mauvais et l'ODS devient instable. Lorsque le champ magnétique atteint une valeur critique, il devient plus favorable pour le système de voir le nombre de niveaux de Landau dans les poches passer de  $N_0$  à  $N_0-1$ . À chaque valeur de  $N$  correspond

une condition de quantification  $q_{//} = n/x_0$  avec  $N = |n|$ . La cascade de transitions de phases onde de densité de spin caractérisée par les valeurs décroissantes de  $N_0$  découle directement de la succession des conditions de quantification. L'état final à fort champ d'après ce processus correspond à  $N=0$ . Le vecteur d'onde de densité de spin est alors  $Q=2k_F$ . Pour ce vecteur d'onde l'ouverture du gap se fait au niveau de Fermi et le système doit devenir isolant, selon le modèle "standard".

En résumé, le modèle "standard" repose sur les propriétés topologiques de la surface de Fermi d'un système quasi-unidimensionnel et sur la quantification en niveau de Landau. Il s'agit d'un modèle couplage faible, analogue au modèle BCS de la supraconductivité [54], les paires de Cooper étant remplacées par des paires électron-trou. L'interaction est admise de façon *ad hoc*. Le modèle "standard" ignore la coexistence de la supraconductivité en champ nul avec les phases onde de densité de spin induites par le champ magnétique qu'on observe dans les composés  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ ,  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ ,  $(\text{TMTSF})_2\text{ReO}_4$ .

Le modèle "standard" prédit : – la quantification du vecteur d'onde de l'onde de densité de spin; – la quantification de la conductivité de Hall sous forme de plateaux "entiers", tous de même signe; – il prédit également que la phase  $N=0$  stable à fort champ doit être isolante; – il ne prend pas en compte la mise en ordre des anions.

Il décrit assez bien le cas des composés  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$  et  $(\text{TMTSF})_2\text{ReO}_4$ . Le cas du composé  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  reste un sujet de controverse. Notamment en ce qui concerne le nombre quantique de la phase qui est stabilisée entre 8 et 27 teslas. Elle était considérée comme une phase caractérisée par un effet Hall fractionnaire 1/3 [55]. Mais il a été proposé récemment que la conduction de Hall doit plus vraisemblablement être décrite par un nombre quantique  $N=1$  [56].

La nouvelle phase découverte à fort champ étant isolante [53], on peut l'interpréter à la suite de Machida, comme la phase  $N=0$  prédite par le modèle "standard" des phases induites [57].



### Le modèle "en interaction".

Le modèle en "interaction" a été développé par Yakovenko à la suite de la constatation que l'onde de densité de spin induite par le champ n'apparaît que si l'état fondamental à champ nul est supraconducteur [58-60]. Yakovenko a donc étudié explicitement le rôle des interactions dans l'établissement de l'état fondamental sous champ. L'emboîtement de la surface de Fermi ne joue aucun rôle dans son modèle, car il ne s'appuie pas sur les propriétés topologiques de la surface de Fermi. C'est un modèle à couplage faible comme le modèle "standard", mais il ne suppose pas d'interaction *ad hoc* pour justifier a priori la stabilité de l'onde de densité de spin par rapport aux autres bien au contraire il cherche à décrire l'interaction responsable de la condensation.

C'est un modèle de "g-ologie" quasi-bidimensionnelle [32], dans lequel seuls les termes de diffusion vers l'avant ( $g_2$ ) sont pris en compte. Cela veut dire qu'il étudie la stabilité relative des états ondes de densité et des supraconducteurs, sans chercher à préciser s'il s'agit d'états singlets ou triplets, déterminés par le terme de diffusion vers l'arrière ( $g_1$ ).

$P=0$	$B=0$	ODS normale	$g_2 > 0$
$P > P_c$	"	supraconducteur	$g_2 < 0$
"	$B \sim 0$	métal 3D	$g_2 < 0$
"	$B \sim 1$	ODSIC	$g_2^* > 0$
"	$B \gg 1$	métal 1D	

*Figure B-11 : Tableau de l'évolution de l'état fondamental en fonction des paramètres extérieurs. Au-dessus d'une pression critique, l'interaction vers l'avant ( $g_2$ ) à champ nul devient favorable à un état supraconducteur. Le champ magnétique renormalise les interactions et stabilise un état ODSIC; mais il rend le système plus 1D, ce qui tue tout état ordonné [58-60].*

Ce modèle décrit de manière cohérente les états fondamentaux en fonction du signe de l'interaction (figure B-11). En dessous de la pression critique et à champ nul, l'interaction entre les électrons est répulsive, et l'état stable est l'onde de densité de spin normale. Au-dessus de la pression critique, l'interaction devient attractive et l'état fondamental est supraconducteur. Un petit champ magnétique appliqué casse les

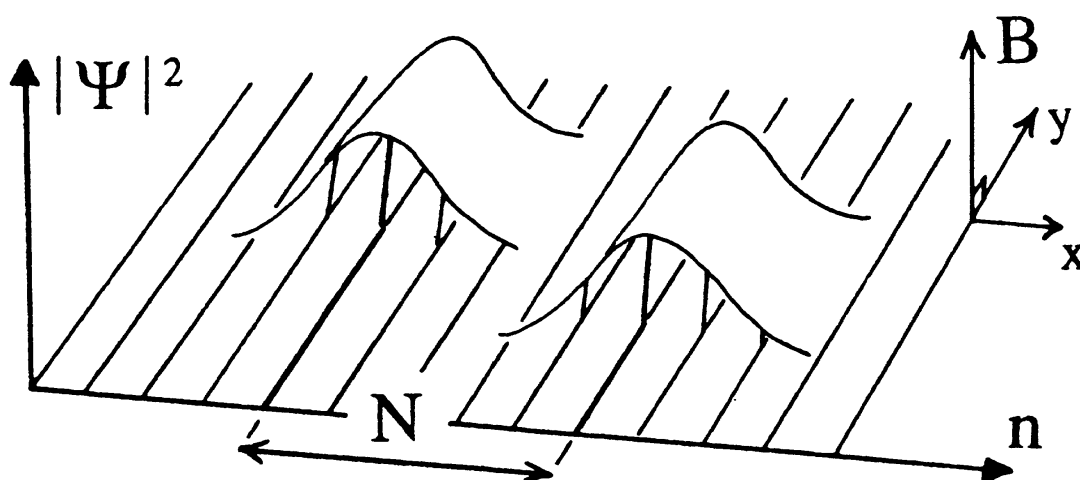
paires de Cooper, et l'état fondamental redevient métallique. Au-dessus d'un seuil, le champ magnétique renormalise les interactions, qui redeviennent favorables à une onde de densité de spin. Mais le champ magnétique finit par rendre le gaz d'électrons plus unidimensionnel en localisant les orbitales sur les chaînes organiques, si bien qu'à champ fort, tous les états ordonnés deviennent impossibles à cause des fluctuations unidimensionnelles. Le système retourne alors à un état métallique.

Anion	T <sub>ODS</sub>	Ordre	T <sub>MO</sub>	P suppr. M-I	S.C.	ODSIC	O.R.
ClO <sub>4</sub>	5 K	(0,1/2,0)	24 K	1 bar	oui	oui	oui
PF <sub>6</sub>	12 K	aucun	—	6-8 kbar	oui	oui	oui
ReO <sub>4</sub>	20 K	(0,1/2,1/2)	180 K	8-10 kbar	oui	oui	oui
NO <sub>3</sub>	12 K	(1/2,0,0)	45 K	8 kbar	non	non	oui

*Figure B-12 : Tableau des propriétés physiques de quatre des sels de Bechgaard [61].*

Dans le tableau de la figure B-12, on peut remarquer que cette vision cadre bien avec la situation expérimentale de quatre des sels de Bechgaard, les composés (TMTSF)<sub>2</sub>X avec X=ClO<sub>4</sub>, PF<sub>6</sub>, ReO<sub>4</sub> et NO<sub>3</sub>. Tous présentent une phase ODS normale, mais l'ODS induite par le champ n'apparaît que lorsque la supraconductivité existe à champ nul. Au passage on notera que pour ce qui concerne la mise en ordre des anions, il n'y a pas deux cas identiques. Dans son modèle, Yakovenko prédit comme pour le modèle "standard" la quantification de l'effet Hall, mais par un mécanisme qui n'a rien à voir avec l'emboîtement de la surface de Fermi.

Sous champ magnétique les états propres électroniques peuvent être décrits par des fonctions d'onde de Landau. Celles-ci sont délocalisées dans la direction des chaînes mais décroissent exponentiellement dans la direction transverse :  $\Psi_n \propto \exp(xy_0/\lambda_B)$ . L'indice  $n$  se rapporte à l'index d'une chaîne donnée ; l'extension spatiale  $l_B$  varie en inverse du champ  $B$ , ce qui signifie qu'à champ faible les particules possèdent une probabilité non nulle de se trouver sur les chaînes voisines, alors qu'à champ fort les particules deviennent localisées le long des chaînes. L'appariement électron-trou est favorisé lorsque le recouvrement des fonctions d'onde de chaînes voisines est suffisamment bon. Le nombre quantique de la paire est dans ce cas le nombre de chaînes  $N$  séparant l'électron du trou. C'est ce nombre quantique  $N$  qui décrit la quantification de la conduction Hall :  $s_H = N \cdot \frac{2e^2}{h}$  [58-60].



*Figure B-13 : États quantiques électron-trou décrits par des fonctions d'ondes de Landau.*

Il décrit l'appariement électron-trou à l'aide de fonctions d'onde de Landau, étendues sur plusieurs chaînes organiques voisines (figure B-13). Leur extension spatiale décroît en inverse du champ, ce qui revient à dire que le champ localise les orbitales électroniques. Les états quantiques sont les paires électron-trou, et le nombre quantique  $N$  d'une paire est la distance qui les sépare. Mais deux situations différentes se présentent selon que l'interaction à l'origine du appariement est répulsive ou attractive. — Dans le cas d'une interaction répulsive ( $g_2 > 0$ ), la conduction Hall  $s_H$  est quantifiée par le nombre  $N$ , qui prend toutes les valeurs entières. La température critique oscille en fonction du champ, aussi bien dans le modèle "standard" que dans le modèle "en interaction". Ce dernier prédit une réentrance à fort champ. — Dans le cas d'une interaction attractive ( $g_2 < 0$ ), non décrit par le modèle "standard", la tension Hall prend des valeurs chaotiques.

Dans le cas répulsif,  $N$  prend toutes les valeurs entières, aussi bien dans la modèle "standard" que dans le modèle en interaction, alors que dans le cas attractif, non décrit par le modèle "standard",  $N$  prend des valeurs entières positives ou négatives, de manière chaotique. Les deux modèles prévoient des réentrances partielles du métal, mais seul le modèle en interaction prédit une réentrance totale à champ fort.

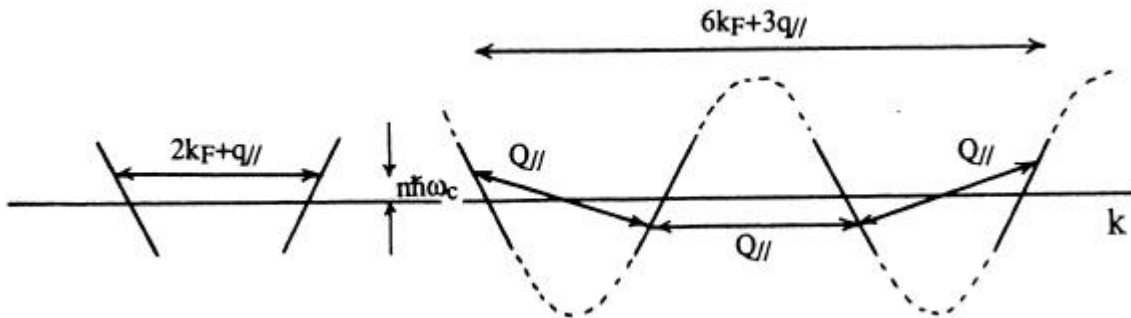
#### 4- Modèles des phases "fractionnaires"

Afin d'expliquer les écarts au modèle "standard" comme par exemple les anomalies négatives de l'effet Hall, observées dans le  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  très ordonné [33] et dans le  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$  sous pression [34,35], Héritier a proposé un modèle d'emboîtement d'ordre élevé de la surface de Fermi, conduisant à une quantification fractionnaire du vecteur d'onde de l'ODS, et non plus seulement entière [62].

Le modèle "standard" rend compte de la cascade de phases ODSIC par un effet d'interférence entre deux périodicités apparaissant selon la direction longitudinale: - la période magnétique  $2\pi x_0 = h/eBb$ , due à l'effet orbital du champ magnétique sur la phase des fonctions d'ondes électroniques, - et le vecteur d'onde de l'ODS:  $Q = (Q_{//}, Q_{\perp})$ . En raison des propriétés d'emboîtement, la périodicité pertinente n'est pas  $2\pi/Q_{//}$ , mais  $2\pi/q_{//}$  avec  $q_{//} = Q_{//} - 2k_F$ . Ces deux périodicités ouvrent une série de bandes interdites dans le spectre des quasi particules, dont la richesse n'est pas complètement décrite car la troisième périodicité du système électronique n'a pas été prise en compte : il s'agit de la période du réseau cristallin selon la direction longitudinale,  $a$ . Lorsqu'on prend en compte explicitement ces trois périodicités, les bandes interdites ouvertes par le potentiel auto-cohérent de l'ODS peuvent stabiliser de nouvelles sous-phases, correspondant à un nombre quantique  $n = q_{//}x_0$ , qui peut prendre des valeurs rationnelles et non plus seulement entières, pourvu que l'interaction entre les électrons soit assez forte [62, et Réf. P10].

Pour tenir compte de la périodicité selon  $a$ , la relation de dispersion  $E = E(k)$  est constituée de branches périodiquement espacées, linéarisées au niveau de Fermi (figure B-14). Dans le cas d'une bande demi-pleine (ce qui est le cas du  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  si l'on considère la faible dimérisation selon l'axe  $a$ ), le vecteur d'onde de Fermi vaut  $k_F = \frac{p}{2a}$ , et le vecteur  $4k_F$  est un vecteur du réseau réciproque.

La période  $\frac{2\pi}{4k_F} = a$  introduit de nouveaux effets de commensurabilité avec les deux périodes  $2\pi x_0$  et  $2\pi/q_{//}$ , mais comme ces deux dernières diffèrent de la première de plusieurs ordres de grandeur, on peut négliger ces effets: le paramètre de maille  $a$  des sels de Bechgaard vaut environ  $7 \text{ \AA}$ , alors que le nombre d'onde  $x_0$  peut prendre des valeurs de l'ordre de  $3000 \text{ \AA}$ , sous un champ de 3 teslas.



*Figure B-14 : Relation de dispersion  $E=E(k)$  périodique selon  $k_x$ , linéarisée au niveau de Fermi, constituée de branches périodiquement espacées, de pentes  $\pm v_F$ .*

Le modèle d'emboîtement d'ordre élevé étudie la façon dont le potentiel périodique  $\Delta(x)$  de l'ODS peut ouvrir une bande interdite au niveau de Fermi, non seulement au premier ordre, comme dans le modèle de dispersion linéaire (c'est-à-dire le modèle "standard"), mais à n'importe quel ordre impair en perturbation.

La solution est cherchée sous la forme:

$$\Delta(x) = \Delta e^{i \frac{s}{m} \frac{x}{x_0}} \tag{B.5}$$

Pour un vecteur d'onde  $q// = \frac{s}{m} \frac{1}{x_0}$  fractionnaire, les diagrammes de perturbation du second ordre ne sont pas divergents, sauf pour  $m=1$  ou  $s=0$ , c'est-à-dire pour les phases "entières" décrites par le modèle "standard". Mais des diagrammes de perturbation divergents apparaissent à l'ordre  $2m$  pour la valeur rationnelle  $n = \frac{s}{m}$ , pourvu que  $m$  soit un nombre impair. Dans le cadre de l'approximation champ moyen (de type BCS), le paramètre d'ordre  $\Delta$  de l'ODS décrite par les nombres quantiques  $(N, n)$  peut être déterminé à l'aide de la relation auto-cohérente (le critère de Stoner [63]):

$$\frac{1}{\ln(E_F) I_N^2} = f\left(\frac{m I_N}{\hbar \omega_c}\right) \tag{B.6}$$

où  $f$  est la "fonction du gap" ; où  $I n(E_F)=g$  est la constante de couplage entre les électrons ( $I$  étant le paramètre de champ moléculaire et  $n(E_F)$  la densité d'états électroniques au niveau de Fermi  $E_F$ ) ; où  $\hbar\omega_C$  est l'énergie cyclotron ; et où  $N$  est le nombre quantique de la phase entière,  $I_N$  étant le paramètre de bande interdite le plus grand au champ  $B$  donné. La limite couplage faible, retenue par le modèle "standard", suppose deux approximations :

1 -  $I_N D \ll \hbar\omega_C$  : les bandes interdites ouvertes par la période cyclotron sont considérées comme très petites devant leur espacement ;

2 -  $g=I n(E_F) \ll 1$  : l'approximation couplage faible proprement dite.

Sous ces conditions, la fonction du gap est habituellement développée en puissances de  $\frac{I_N \Delta}{\hbar\omega_C}$ , et on néglige les termes de perturbation d'ordre élevé. Mais la

situation expérimentale dans les sels de Bechgaard indique que ces approximations doivent être dépassées :

— d'une part, la bande interdite  $2D$  de l'ODS n'est pas négligeable devant l'énergie cyclotron : à 5 teslas par exemple,  $\hbar\omega_C = \frac{\hbar v_F}{x_0}$  vaut environ 10K alors que la température critique  $T_C$  est de l'ordre de 1K à ce même champ. Si l'on suit la prédiction du modèle BCS [54,2] (approximation couplage faible), on peut évaluer  $2D$  aux alentours de 4K, qui est loin d'être négligeable devant  $\hbar\omega_C$ . *A fortiori* nos mesures calorimétriques vers 10 teslas [Réfs. P6 et P13, Partie E] font apparaître un violent écart au comportement couplage faible, ce qui conduit à réévaluer à la hausse la valeur de la bande interdite, même vers 5 teslas. De plus: le rapport à considérer lors de l'emboîtement fractionnaire  $q//x_0 = \frac{s}{m}$  est en fait :  $\frac{m\Delta}{\hbar\omega_C}$ , qui sera d'autant moins petit que  $m$  sera grand.

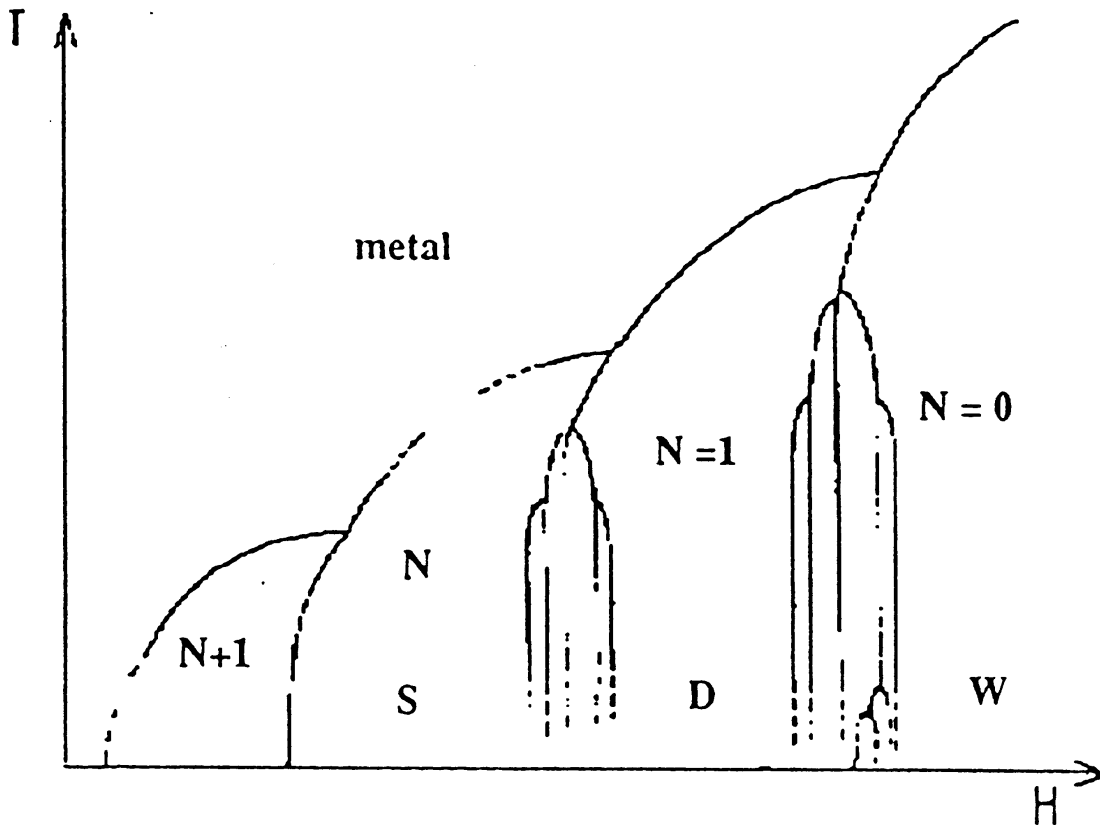
— d'autre part selon les mêmes mesures de chaleur spécifiques, la valeur même de la constante de couplage  $g$  dépasse 0.3 vers 10 teslas, et est sans doute supérieure à 0,1 en dessous [Réf. P13].

Toutes ces considérations indiquent donc qu'il faut se placer dans la situation de couplage intermédiaire, difficile à traiter théoriquement. L'énergie de la sous-phase fractionnaire  $\{\frac{s}{m} = \frac{1}{3}, N=0\}$  a été évaluée par interpolation entre les limites de couplage faible et couplage fort [62], qui conduisent à des valeurs cohérentes entre elles. Ce modèle permet donc d'évaluer la valeur critique de la constante de couplage

permettant l'existence de phases fractionnaires. Cette valeur est d'environ  $\ln(E_F) \approx 0.1$ , qui semble donc suffisante dans les sels de Bechgaard pour stabiliser des sous-phases fractionnaires. Le processus peut alors sans doute être généralisé à des vecteurs d'onde de type:

$$q_{//} = \frac{s}{m + \frac{s'}{m'}} \cdot \frac{1}{x_0} \quad \{B.7\}$$

qui séparent chaque sous-bande de Landau en  $m'$  sous-bandes, et cætera, au cours d'un processus auto-similaire. La figure B-15 montre le diagramme de phases prédit par ce modèle [62, Réf. P10]. Il présente une structure arborescente qui n'est pas sans ressemblance avec notre diagramme de phases expérimental [Réfs. P11 et P14], ainsi que nous le verrons dans la Partie G.



*Figure B-15 : Diagramme de phases arborescent proposé par le modèle d'emboîtement d'ordre élevé de la surface de Fermi [Réf. P10].*

### Autres modèles du diagramme arborescent.

Indépendamment du modèle des phases fractionnaires d'Héritier, deux autres types d'interprétation ont été proposés pour expliquer le diagramme de phases arborescent. Il s'agit du modèle de Machida et Nakano [64], du modèle de Yakovenko [65,66], ainsi que de celui de Lebed' [67]. Tous trois interprètent le foisonnement comme le résultat de la superposition d'un grand nombre de phases entières. Le mécanisme de cette superposition est un effet "Umklapp", analogue à l'effet de périodicité se trouvant à la base du modèle d'emboîtement d'ordre élevé [62, Réf. P10]. Ce dernier modèle est le seul à prédire une règle de sélection pour les sous-phases possibles, qui soit cohérente avec les résultats expérimentaux : d'une part les données d'effet Hall négatif [33], et d'autre part nos résultats [Réfs. P11 et P12] qui seront développés dans la Partie G. Par ailleurs, c'est le seul modèle à couplage fort.

Nous reviendrons sur le modèle de Lebed' au cours de la Partie H, dans le cadre de l'étude du point tétracritique.



## Partie C

# PHONONS ET ORDRE DES ANIONS

### 1- Intérêt des mesures de chaleur spécifique

Nous avons étudié plusieurs propriétés physiques du composé  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  au moyen de mesures calorimétriques : la transition de mise en ordre des anions  $\text{ClO}_4$  à 24 K, le comportement de basse dimensionnalité des vibrations de réseau, la sensibilité au désordre d'anions de la transition supraconductrice à 1.2 K, la cascade des phases ondes de densité de spin induites par le champ magnétique, ainsi que la sensibilité de celle-ci au désordre d'anions. Avant d'aborder chaque thème au cours des Parties qui vont suivre, nous allons au préalable rappeler les caractéristiques de la principale quantité physique que nous avons mesuré : la chaleur spécifique.

Dans le cas particulier où la pression  $P$  est constante (nous décrirons le cas de la chaleur spécifique à champ  $B$  constant,  $C_B$ , dans la Partie F), la chaleur spécifique  $C_P$  peut s'écrire comme la quantité d'énergie qu'il faut fournir à un volume unitaire d'un matériau pour élever sa température  $T$  d'un degré [68] :

$$C_P = \left( \frac{dQ}{dT} \right)_P = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = -T \left( \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_P \quad \{\text{C.1}\}$$

La chaleur spécifique s'exprime donc comme une dérivée des potentiels thermodynamiques : l'entropie  $S$ , et l'enthalpie libre  $G=U+PV-TS$ . C'est une susceptibilité thermodynamique de première importance en vue de l'étude des transformations de phase, qui se manifestent notamment par des discontinuités de ces potentiels thermodynamiques. Lors d'une transition de phase, la chaleur spécifique peut présenter différentes formes d'anomalies, comme par exemple un saut dans le cas d'une transition continue (du second ordre, au sens de Landau [10]). C'est le cas lors de la transition métal-supraconducteur (Partie I), ou de la transition métal-ODSIC (Partie E et sq.). Nous serons tout d'abord concernés dans la présente Partie par la transition de mise en ordre des anions.

Mais la chaleur spécifique fournit également des informations physiques sur les propriétés microscopiques d'un matériau. Dans le cas d'un composé moléculaire à caractère métallique, comme le  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  à basse température (au-dessus des températures critiques), la chaleur spécifique dans l'état métallique normal provient de deux origines différentes : la contribution des vibrations de réseau, et la contribution des électrons de conduction. Ces contributions sont additives et la chaleur spécifique en fonction de la température peut s'écrire comme la somme d'un terme linéaire, dû aux électrons, et d'un terme en loi de puissance, dû aux phonons :

$$C_{tot} = C_{el} + C_{ph} = gT + bT^d \quad \{\text{C.2}\}$$

où  $d$  est la dimensionnalité du système.

### Contribution des vibrations de réseau

Les quanta élémentaires des vibrations de réseau sont appelés phonons. Ils peuvent être considérés comme des quasi-particules obéissant à la statistique de Bose-Einstein. Il est aisé de retrouver la loi de variation de la chaleur spécifique d'une assemblée de bosons. Leur fréquence propre  $\omega$  doit suivre une loi de dispersion du type :  $\omega = cq^a$ , où  $q$  est le vecteur d'onde de la quasi-particule, où  $c$  est une vitesse généralisée, et où l'exposant  $a$  est par exemple égal à 1 pour des phonons (ou des magnons antiferromagnétiques), à 2 pour des magnons ferromagnétiques 3D, etc. On calcule alors l'énergie interne  $U$  d'une assemblée de bosons en sommant les énergies propres  $\hbar\omega_q$  pondérées par les nombres d'occupation de Bose-Einstein  $\langle n_q \rangle_T$  à la température  $T$  :

$$U = \sum_q \hbar\omega_q \times \langle n_q \rangle_T = \frac{1}{(2\pi)^d} \int d^d q \frac{\hbar cq^a}{\exp\left(-\frac{cq^a}{k_B T}\right) - 1} \quad \{\text{C.3}\}$$

où  $d$  est la dimensionnalité de l'espace physique, et  $k_B$  la constante de Boltzmann.

Lorsqu'on se limite aux basses températures, le changement de variable  $q \otimes \frac{cq^a}{k_B T}$ ,

permet d'obtenir directement la loi de variation :

$$U \propto \mu T^{1+d/a} \quad \text{\{C.4\}}$$

si bien qu'en dérivant par rapport à la température, on obtient la loi de variation pour la chaleur spécifique  $C$  :

$$C = \frac{\partial U}{\partial T} \propto \mu T^{d/a} \quad \text{\{C.5\}}$$

Dans le cas des phonons ( $a=1$ ), la chaleur spécifique suit donc une loi de variation en  $C \propto \mu T^d$  pour des phonons d'un système de dimension  $d$ . Soit :  $C \propto \mu T^3$ , pour des phonons tridimensionnels,  $C \propto \mu T^2$ , pour des phonons bidimensionnels.

Dans le cadre du modèle de Debye 3D, le coefficient  $b$  peut s'écrire en fonction de la température de Debye  $Q_D$  [69] :

$$b = \frac{12}{5} r R p^4 Q_D^{-3} \quad \text{\{C.6\}}$$

où  $r$  est le nombre de groupes rigides vibrants par maille, et où  $R = N_A k_B = 8.314$  est la constante des gaz parfaits. La loi cubique est valide pour  $T \ll Q_D/50$  environ. Au delà de ce seuil, la chaleur spécifique de réseau croît plus vite que le cube de  $T$ , avant de saturer à haute température vers la loi de Dulong et Petit :  $C = \text{constante} = 3R$  (conséquence de la loi d'équipartition de l'énergie).

### Contribution des électrons

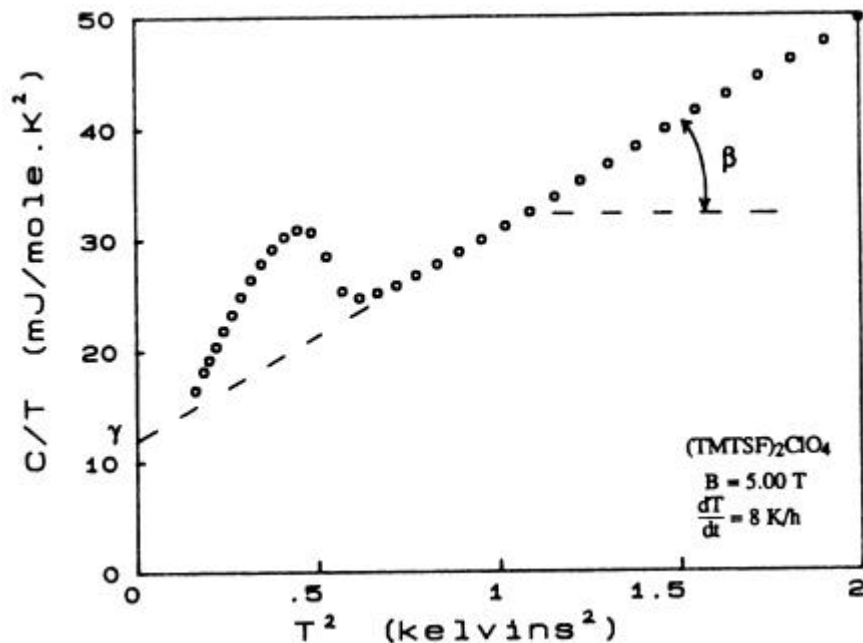
La contribution des électrons de conduction ne dépend pas pour sa part de la dimensionnalité du système. Cela provient du fait que les électrons obéissent à la statistique de Fermi-Dirac, fondamentalement différente. En fait seuls les électrons se trouvant dans un intervalle d'énergie  $k_B T$  autour du niveau de Fermi  $E_F$  participent aux excitations thermiques. La température de Fermi  $T_F = E_F / k_B$  étant usuellement très supérieure à la température ambiante, et a fortiori aux températures cryogéniques, la proportion d'électrons concernés est très faible, voisine de  $T/T_F$ . Le même type d'intégrale que {C.3} s'applique, avec cette fois les nombres d'occupation de Fermi-Dirac, qui conduisent à un coefficient :

$$g = \frac{2}{3} p^2 N(E_F) k_B^2 \quad \{C.7\}$$

où  $N(E_F)$  est la densité d'états électroniques au niveau de Fermi, par direction de spin (exprimée par exemple en états/eV).

Les mesures de chaleur spécifique dans les métaux à basse température permettent donc d'accéder à des informations microscopiques : la densité d'états, l'énergie de Debye  $\hbar \omega_D = k_B \Theta_D$  et aussi la dimensionnalité  $d$  des phonons.

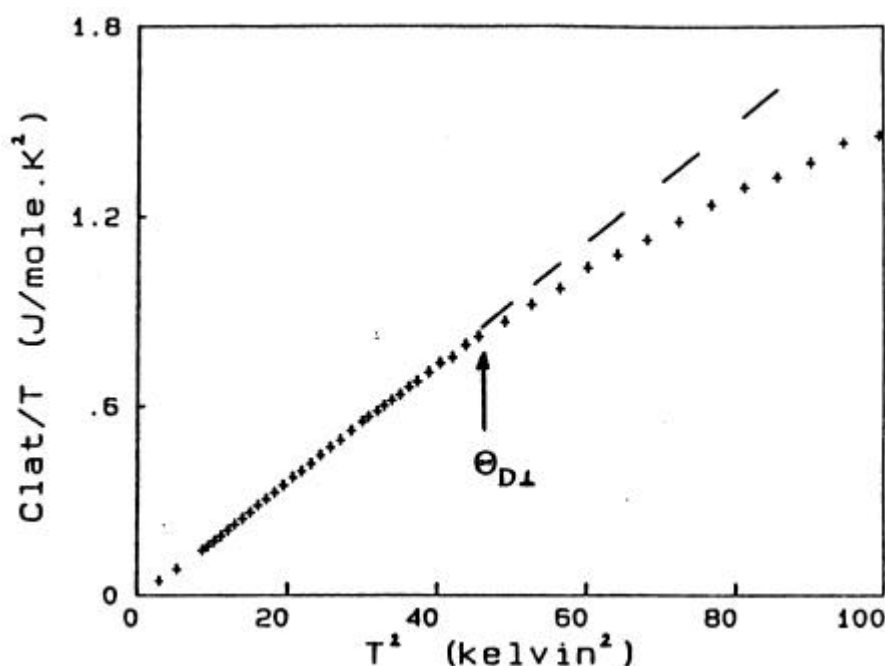
Dans le cas tridimensionnel, on trace habituellement la chaleur spécifique totale dans un diagramme  $C_{tot}/T$  fonction de  $T^2$ , pour lequel la chaleur spécifique d'un métal à basse température doit varier linéairement avec la température :  $C_{tot}/T = g + bT^2$ . La figure C-1 par exemple illustre la transition du métal normal vers l'ODS induite par le champ magnétique. La partie linéaire de la courbe (au-dessus de la température critique) correspond à l'état métallique normal. Sa pente fournit le paramètre  $b = 18 \pm 1$  mJ/mole.K<sup>4</sup>, tandis que l'ordonnée à l'origine (en extrapolant ici la droite vers la température nulle) permet de déterminer le paramètre  $g = 13 \pm 1$  mJ/mole.K<sup>2</sup>. Nous décrirons ultérieurement l'anomalie de la chaleur spécifique visible vers 0.5 K<sup>2</sup>, qui est associée à la transition de phase électronique sous champ magnétique.



*Figure C-1* : Chaleur spécifique à  $B=5T$  du  $(TMTSF)_2ClO_4$ , présentée dans un diagramme  $C/T$  fonction de  $T^2$  (vitesse de trempe : 8 K/h). L'anomalie résulte de la transition métal-ODSIC. La partie droite fournit les paramètres  $g$  et  $b$  [70].

## 2- Des phonons de basse dimensionnalité

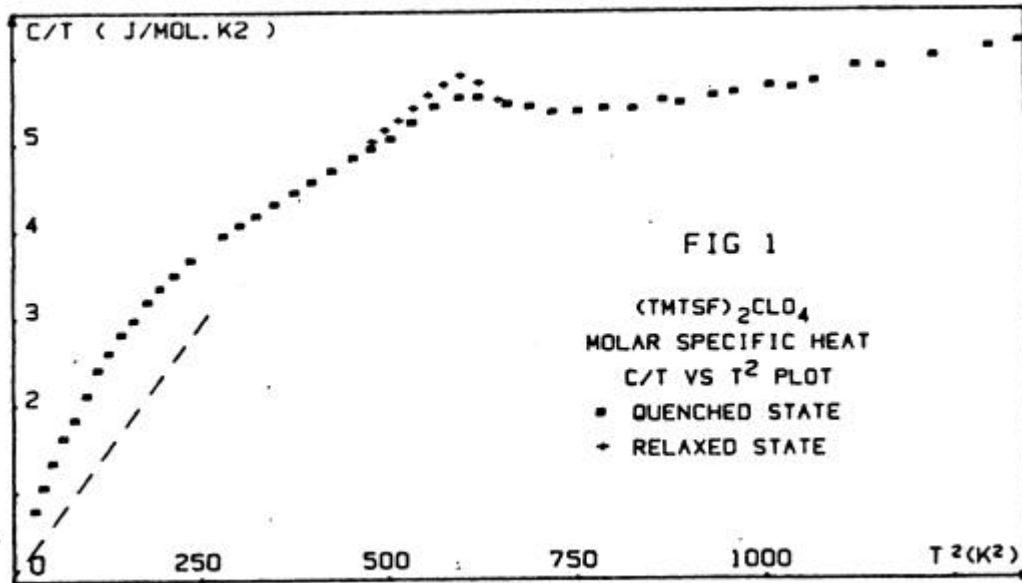
Cependant, le comportement des vibrations de réseau change à température plus élevée. La figure C-2 représente la chaleur spécifique du  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  entre environ 1 et 10 kelvins, et la figure C-3 décrit la gamme 5 à 40 K. La courbe s'écarte de la loi de Debye cubique à partir d'une température de Debye "transverse"  $\Theta_{D\perp}$ , évaluée à environ 7 K [Réf. P13].



*Figure C-2 : La chaleur spécifique de réseau du  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  est présentée entre 1 et 10 kelvins. La courbe ne dépend pas de la vitesse de trempe. On observe une déviation à la loi de Debye en  $T^3$ , à partir d'environ 7 K, température de Debye "transverse"  $\Theta_{D\perp}$  [Réf. P13].*

Ce résultat se rapproche d'un comportement similaire observé dans le composé  $\beta\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{I}_3$ , pour une température "transverse" voisine [71]. Dans les deux composés, la température de Debye est déterminée à partir du coefficient  $\beta$  mesuré à basse température, donnant des  $\Theta_{D\perp}$  aux alentours de 200 K (213 pour le composé perchloraté [32], 197 pour le composé iodé [71]), indiquant des réseaux relativement mous. La valeur de  $\Theta_{D\perp}$  varie toutefois avec le nombre d'éléments

vibrants à considérer dans des matériaux présentant une structure aussi complexe (voir la Réf. P1). La déviation à la loi de Debye est cohérente avec la condition  $T \cong Q_D/50$ , mais au contraire de la loi de Debye, la déviation observées ici apparaissent en dessous, au lieu de manifester une croissance plus rapide que  $T^3$  [69].



*Figure C-3 : Chaleur spécifique du  $(TMTSF)_2ClO_4$  autour de la transition de mise en ordre des anions à 24 K [Réf. P1].*

Pour interpréter ce type de comportement, il est possible de raffiner l'approche conduisant à la formule {C.5}, si l'on ne considère plus des phonons purement 2D, non réalistes, mais plutôt un système très anisotrope, correspondant à des plans vibrants couplés entre eux. On obtient alors plusieurs régimes de variation, lorsque la température approche des températures de Debye "intermédiaires" [10] :

$$C \propto T \quad \text{pour :} \quad \hbar Q_D \ll T \ll Q_D \quad \text{\{C.8\}}$$

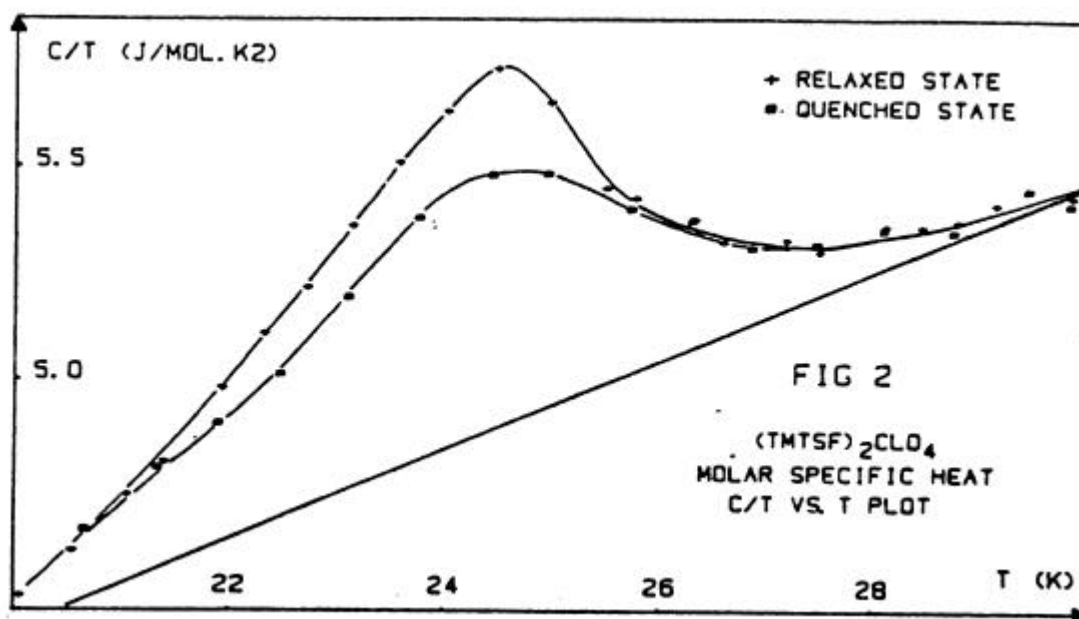
$$C \propto T^2 \quad \text{pour :} \quad \hbar^2 Q_D \ll T \ll \hbar Q_D \quad \text{\{C.9\}}$$

$$C \propto T^3 \quad \text{pour :} \quad T \ll \hbar^2 Q_D \quad \text{\{C.10\}}$$

$\hbar Q_D = \hbar \frac{U}{a}$  est l'énergie de Debye supérieure ;  $a$  est le paramètre cristallin dans la direction "dure", c'est-à-dire la direction transverse aux plans vibrants ;  $U$  est la

vitesse du son longitudinale (dans les plans) ;  $u$  est la vitesse du son transverse (de cisaillement ou longitudinale) ;  $h=u/U \ll 1$  est un paramètre représentant le rapport des énergies de vibrations transverse et longitudinale. En fait,  $w_m = \frac{U}{a}$  peut se définir grossièrement comme la fréquence limite des vibrations "dures".

Dans le cas du  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ , les paramètres du réseau cristallin sont  $a \cong b \cong 7.5 \text{ \AA}$  dans les plans de chaînes TMTSF, et  $c \cong 15 \text{ \AA}$  dans la direction transverse aux plans d'anions. Si l'on suppose que les plans vibrants sont les plans de chaînes TMTSF (plans a-b), on peut donc évaluer la vitesse du son "inférieure"  $u \cong c \cdot w_m = k_B Q_D / \hbar$ . Avec  $Q_D \cong 7 \text{ K}$ , on trouve  $u \cong 1400 \text{ m/s}$ , ce qui est plausible, comparé par exemple à la vitesse moyenne  $\bar{v} \cong 2000 \text{ m/s}$  dans le composé TTF-TCNQ [72].



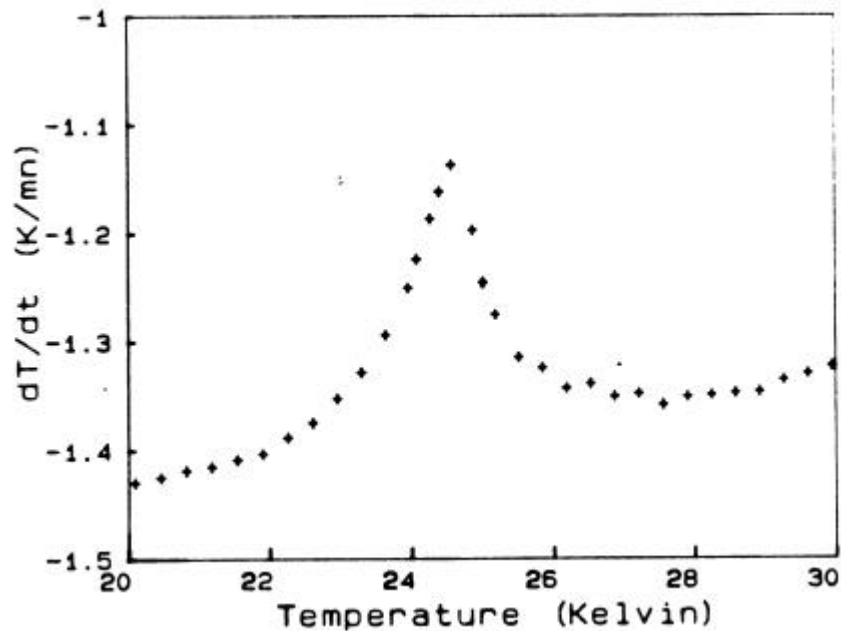
*Figure C-4 : Anomalie de la chaleur spécifique à la transition de mise en ordre, pour deux états de refroidissement : les états "relaxé" et "trempe" [Réf. P1].*

### **3- La transition de mise en ordre**

La figure C-4 montre l'anomalie de la chaleur spécifique observée à la transition de mise en ordre des anions dans le  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  [Réf. P1]. L'état "relaxé" correspond à une expérience effectuée à champ descendant, à une vitesse  $dT/dt$

d'environ 6 K/h. L'état "trempe" correspond à un état pour lequel la température a été abaissée rapidement de 35 à 10 kelvins à la vitesse  $dT/dt=600$  K/h, puis les mesures ont été réalisées en champ montant. Cette procédure conduit en fait à une sous-estimation des effets de la trempe du fait d'un recuit partiel de l'échantillon, à cause de la trop lente remontée de la température : il faut compter une dizaine de minutes par point de mesure, la fréquence thermique de la mesure étant de 0.2 Hz (voir la Partie D pour plus de détail sur la technique de calorimétrie alternative).

La chaleur spécifique à la transition de mise en ordre ne présente pas de divergence à  $T_{MO}$ , et les fluctuations critiques sont observées jusqu'à 30 K. Les courbes de la figure C-4 permettent d'évaluer l'entropie mise en jeu à la transition :  $\Delta S \cong 4$  J/mole.K dans l'état "relaxé", et une réduction de seulement 80% dans l'état "trempe". La valeur de l'entropie est cohérente avec un désordre configurationnel à deux positions [Réf. P1].



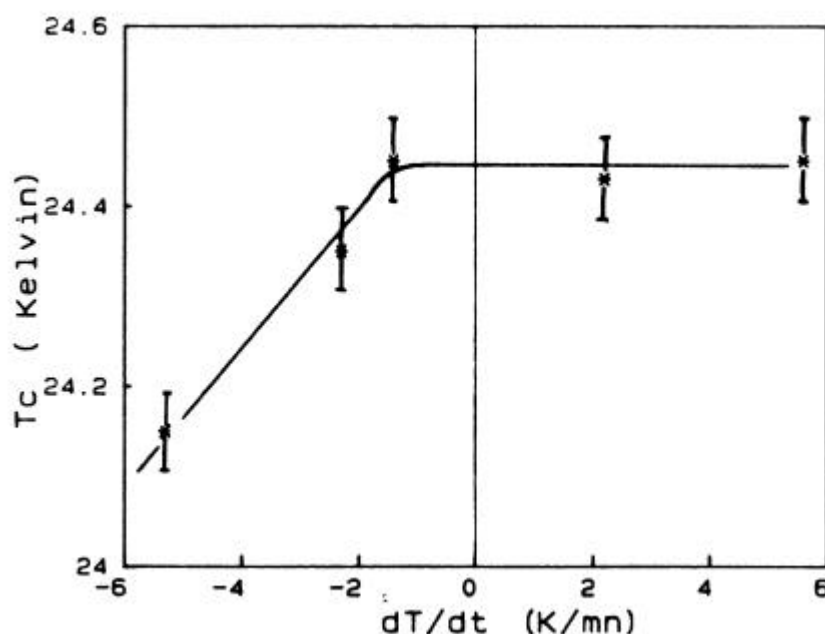
*Figure C-5 : Variation de la vitesse de refroidissement  $dT/dt$  au passage de la transition de mise en ordre. La position de l'anomalie associée à la transition permet de déterminer la température  $T_{MO}$  [Réf. P7].*

#### **4- Étude de l'effet de cinétique**

Nous avons appliqué une technique calorimétrique complémentaire en vue d'étudier la transition de mise en ordre. La figure C-5 montre une quantité liée



indirectement à la chaleur spécifique. Il s'agit de la variation de la vitesse de refroidissement  $dT/dt$  observé lorsque l'on balaie la température à vitesse constante. La méthode étant présentée dans la Réf. P7, nous précisons simplement que l'anomalie observée permet de déterminer la température de transition, bien que la méthode ne donne pas directement accès à la valeur absolue de la chaleur spécifique.



*Figure C-6 : Variation de la température critique  $T_{MO}$  en fonction de la vitesse de balayage  $dT/dt$  algébrique : des vitesses positives correspondent à un réchauffement [Réf. P7].*

La figure C-6 montre la variation de la température critique  $T_{MO}$  en fonction de la vitesse de refroidissement. La nette variation de  $T_{MO}$  pour les vitesses négatives, et l'insensibilité pour les vitesses positives révèle un effet de sur-refroidissement, qui confère un caractère premier ordre à la transition de mise en ordre des anions [10]. Ce résultat semble en contradiction avec les mesures de diffraction des rayons X, qui indiquent plutôt une transition continue (du second ordre) [73], mais aussi avec nos mesures de chaleur spécifique : les anomalies de la figure C-4 pourraient être interprétées comme des sauts, caractéristiques d'une transition du second ordre.

L'effet de cinétique a également été observé récemment au moyen d'études structurales de haute résolution, qui ont révélé de surcroît d'autres dissymétries dans les comportements à champ montant ou descendant : Parmi celles-ci, on peut

signaler tout d'abord le comportement non monotone de la réflexion satellite (0,2.5,0) du super-réseau, observable uniquement au cours d'un refroidissement, mais on peut mentionner aussi l'observation de profils de raies différentes selon le sens du balayage : lorentzien pour les refroidissements, gaussien pour les réchauffements [22].

L'origine physique de cet effet de cinétique reste inconnue, et les dissymétries observées ne semblent pas être simplement la signature d'une hystérésis du type premier ordre, qui résulterait de l'existence de minima intermédiaires dans l'énergie libre de Landau [10]. La figure B-3 représente schématiquement les deux positions équivalentes accessibles aux ions tétraédraux. Les deux états sont séparées par une barrière de potentiel, et la mise en ordre individuelle doit s'effectuer par effet tunnel. La transition de mise en ordre du composé  $(\text{TMTSF})_2\text{ReO}_4$  entraîne un changement plus radical sur les propriétés électroniques, puisqu'elle conduit à la suppression de l'état métallique, à une température relativement élevée : 180 K (voir le §B-1). L'ion  $\text{ClO}_4$  est lui plus petit que son homologue et les cavités laissées libres par les chaînes organiques sont plus grandes, si bien que la barrière de potentiel devrait être sensiblement plus faible, comme en atteste la température critique beaucoup plus basse (24 K). Si la barrière est suffisamment basse la mise en ordre peut n'être jamais complète à température finie, en raison de temps de relaxation individuels qui peuvent devenir infinis. En fait il semble que l'ordre parfait ne soit jamais atteint [22].

Toujours est-il que la mise en ordre des anions du  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ , même si elle entraîne des effets moins dramatiques que la mise en ordre des  $\text{ReO}_4$  sur l'état métallique à la transition, conduit pourtant à des bouleversements de la structure électronique beaucoup plus spectaculaires, ainsi que nous le verrons dans les Parties G à I.

## Partie D

# TECHNIQUE DE MESURE DE LA CONDUCTIBILITÉ THERMIQUE

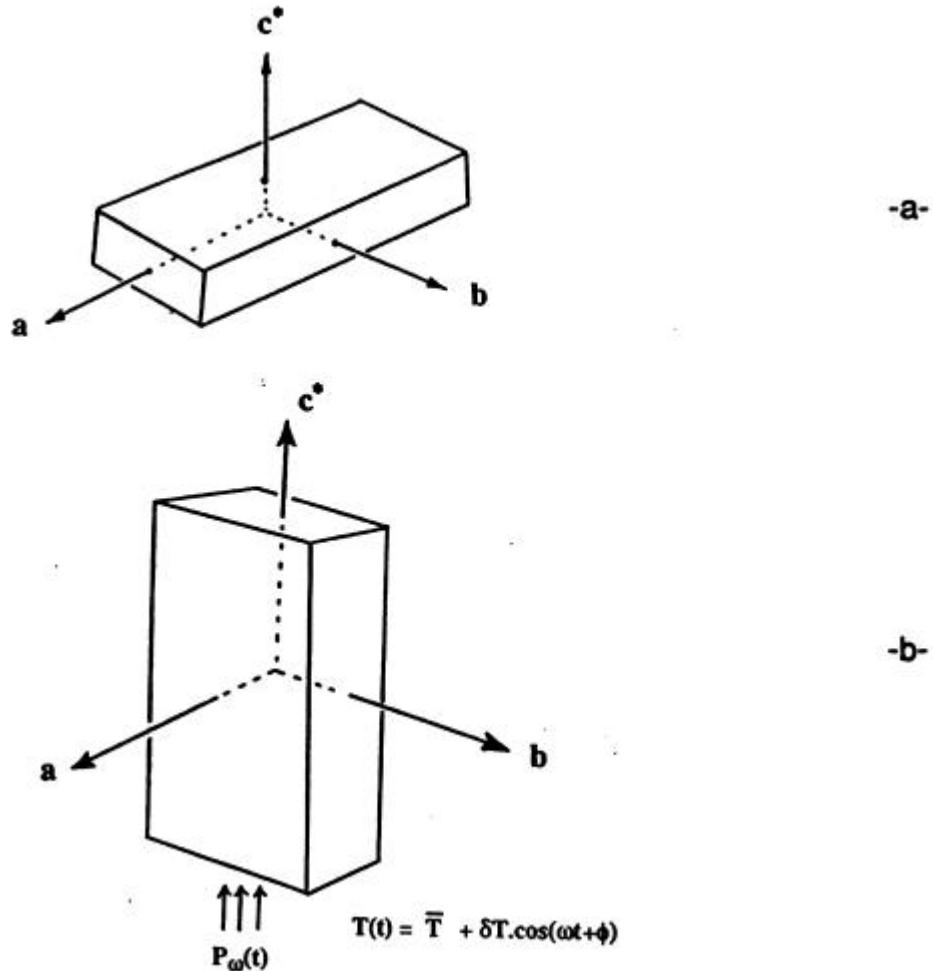
## 1- Mesures simultanées de C et de K: modèle thermique

Pour mener à bien l'étude des comportements critiques des phases ODS quantifiées, nous avons développé une technique de mesure simultanée de la chaleur spécifique et de la conductibilité thermique. Nous avons mis au point un modèle thermique simple pour décrire la propagation d'une onde thermique le long de l'échantillon au cours des expériences de calorimétrie.

L'échantillon, de masse  $m=2$  mg, d'épaisseur  $L=0.3$  mm, et de section carrée  $S=6.5$  mm<sup>2</sup>, est collé sur une plaquette de saphir monocristallin de 21 mg. Il est collé selon une face  $a-b$ , la direction perpendiculaire  $c^*$  étant la moins conductrice des trois directions cristallographiques. On considère l'échantillon comme l'empilement de plans conducteurs  $a-b$  à peu près parallèles à la surface du saphir. Notre hypothèse principale est que ces plans sont parfaitement isothermiques et que la conduction thermique se produit simplement entre plans adjacents. Dans un tel cas on se trouve confronté à un problème de diffusion de chaleur purement unidimensionnel. Cette hypothèse n'est certainement pas trop mauvaise dans le cas le plus favorable de la conduction selon l'axe  $c^*$  considérée ici. En effet les résultats de transport montrent que les anisotropies de la conduction électrique selon les axes  $a$ ,  $b$  et  $c^*$  valent aux alentours de  $s_a/s_b \sim s_a/s_b \sim 100$  [2].

Si l'on fait de plus l'hypothèse que la conduction thermique est dominée par les électrons, on s'attend dans ces conditions à ce que les plans  $a-b$  jouent le rôle de courts-circuits thermiques, et que la conduction mesurée est bien la conduction selon  $c^*$ , même si l'on tient compte du fait que l'axe cristallographique  $c$  fait un angle non nul avec l'axe  $c^*$  de l'espace réciproque. Incidemment, ceci constituerait *a contrario* un obstacle beaucoup plus gênant si l'on désirait mesurer la conduction selon les directions favorables  $a$  ou  $b$  : des tronçons conducteurs selon les directions  $a$  ou  $b$  seraient disposés en série avec des barrières plus résistives selon  $c^*$ , faussant la mesure. L'hypothèse unidimensionnelle reste naturellement à confirmer, pour autant que la conduction thermique est bien d'origine électronique...

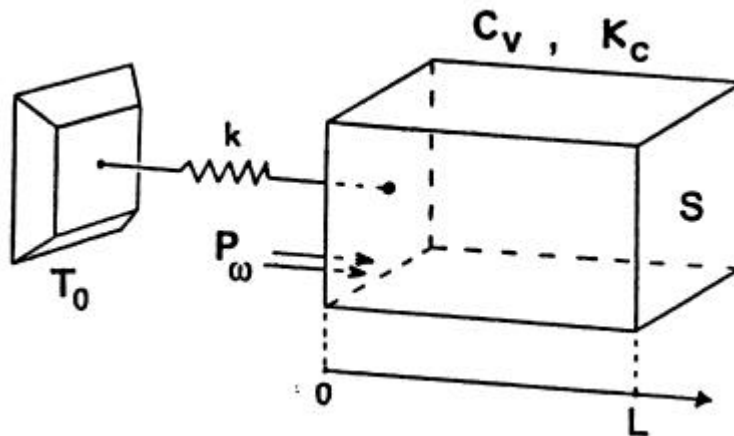
Ainsi un échantillon parallélépipédique plat comme celui représenté sur la figure D-1a peut être considéré comme long et étroit dans la direction transverse (Fig. D-1b), du fait de l'importante anisotropie de conduction.



*Figure D-1 : Un échantillon parallélépipédique plat (a), du fait de la forte anisotropie du tenseur de conductivité ( $s_a \gg s_b \gg s_c$ ), peut en fait être considéré comme un échantillon long et étroit selon la direction cristallographique la moins conductrice (b). Cette propriété justifie l'hypothèse d'unidimensionnalité du modèle thermique.*

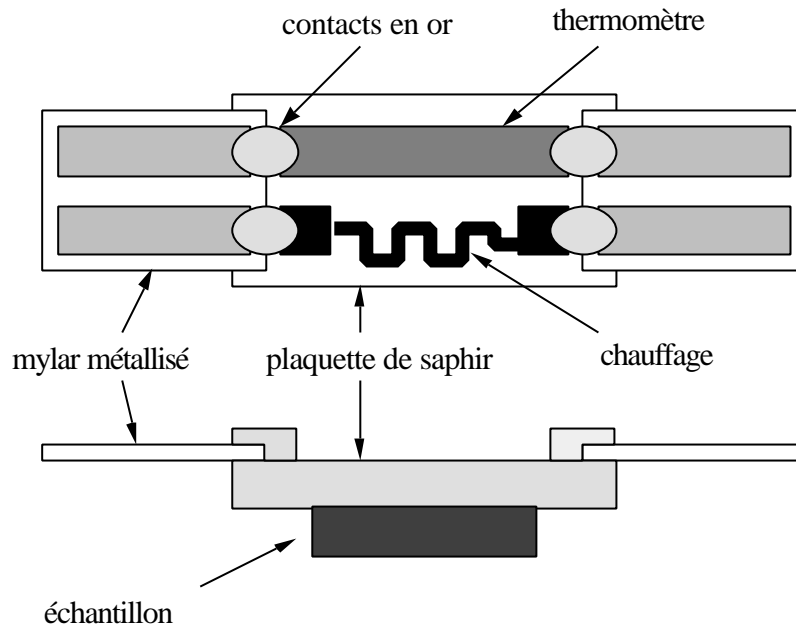
Nous avons développé une technique pour mesurer simultanément la chaleur spécifique  $c_v$ , et la conductibilité thermique selon l'axe  $c^*$ ,  $K_c$ . Il s'agit d'une combinaison de la technique de calorimétrie alternative [74,75] et de la méthode d'Ångström [76]. Les excursions thermiques autour des températures moyennes sont

choisies suffisamment petites pour pouvoir négliger la dépendance en température de la capacité  $c_v$  et de la conductibilité  $K_c$ . Celles-ci sont alors considérées comme constantes dans tout le volume de l'échantillon. Le modèle thermique associé est présenté sur la figure D-2.



*Figure D-2 : Le modèle thermique décrivant la conduction thermique le long de l'épaisseur (figure D-1b) consiste à apporter une puissance de chauffage sinusoïdale sur une face de l'échantillon, et à étudier les caractéristique de l'onde thermique stationnaire se réfléchissant sur l'autre face. L'échantillon est faiblement couplé à un bain thermique à travers un lien thermique de conductance  $k$ .*

Une puissance de chauffage sinusoïdale  $P_w(t) = P_0(1 - e^{i\omega t})$  est apportée par effet Joule dans un élément chauffant déposé sur une face de la plaquette en saphir (figure D-2). La conductance thermique de ce dernier est considérée comme infinie à la fréquence de travail  $\omega/2\pi$ . Le porte-échantillon est relié à un bain thermique externe, régulé à la température  $T_0$ , via une fuite thermique de conductance  $k$  (figure D-2). La température de l'échantillon est mesurée à l'aide d'un thermomètre film mince déposé sur la même face que l'élément chauffant, au cours du même processus de pulvérisation cathodique et de gravure par lithographie optique (figure D-3).



*Figure D-3 : Le porte-échantillon, appelé "nanocalorimètre", est constitué d'une plaquette de saphir monocristallin. Sur une des faces sont déposés, sous forme de films minces, un élément chauffant (en or ou en chrome), et un élément thermométrique (en or-germanium). Des films de mylar métallisé jouent le rôle de support mécanique, de lien électrique et de lien thermique. L'échantillon est collé sur l'autre face à l'aide d'une colle à jauge de contrainte (AE-10 de M-M).*

La température dans l'échantillon  $T(x,t)$  dépend de la direction spatiale transverse,  $x$ , et du temps,  $t$ . Elle vérifie la loi de diffusion de Fourier (2ème loi) unidimensionnelle :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{K_c}{c_v} \times \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} , (T \text{ en K} ; K_c \text{ en W/m.K} ; c_v \text{ en J/m}^3 \cdot \text{K}) \quad \{D.1\}$$

pour  $0 = x = L$ , où la distance  $x$  est mesurée à partir de la face de l'échantillon en contact avec le saphir. La première condition aux limites résulte de l'absence de perte de chaleur au niveau de la surface libre (une hypothèse raisonnable aux basses températures, où les pertes par rayonnement sont très réduites grâce à la loi de Stefan en  $T^4$ ). Cette condition peut s'écrire :

$$\frac{\partial T}{\partial t}(L, t) = 0, \quad \{D.2\}$$

quel que soit  $t$ . La seconde condition aux limites du problème provient du bilan d'énergie :

$$-K_c S \frac{\partial T}{\partial x}(0, t) = P_0 (1 - e^{i\omega t}) - k(T(0, t) - T_0) \quad \{D.3\}$$

décrivant que le flux de chaleur diffusée, au membre de gauche, doit être égal à la différence entre la puissance de chauffage apportée  $P_w$  (premier terme du membre de droite), et la chaleur évacuée à travers la conductance thermique  $k$  (dernier terme de droite).

On s'attend à une solution stationnaire de la forme suivante :

$$T(x, t) = \bar{T} + dT(x) \cdot e^{i(\omega t + j)} \quad \{D.4\}$$

où la température  $\bar{T}$  et le déphasage  $j$  sont des constantes, et où l'amplitude d'oscillation thermique  $dT$ , qui varie spatialement, présente un comportement évanescent:

$$dT(x) = dT_1 \cdot e^{qx} + dT_2 \cdot e^{-qx} \quad \{D.5\}$$

En introduisant une solution de ce type dans l'équation de diffusion {D.1}, on obtient le vecteur d'onde thermique complexe  $q$  :

$$q = \pm q_0 (1+i), \quad \{D.6\}$$

avec :

$$q_0 = \sqrt{\frac{\omega c_v}{2K_c}} \quad \{D.7\}$$

Cela signifie que l'onde thermique se propage et s'amortit avec la même périodicité  $q_0$ . La longueur d'onde thermique  $l_0 = 2\pi/q_0$  est d'autant plus grande que la conductibilité  $K$  est grande, et que la pulsation  $\omega$  et la chaleur spécifique  $c_v$  sont

petites. En appliquant la première équation aux limites, le nombre de paramètres indépendants se réduit :

$$dT_2 = dT_1 \cdot e^{q_0 L(1+i)} \quad \{D.8\}$$

La seconde condition aux limite donne finalement une expression simple pour la composante à fréquence nulle, c'est-à-dire la température moyenne :

$$\bar{T} = T_0 + \frac{P_0}{k} \quad \{D.9\}$$

mais conduit à un jeu d'équations fortement couplées, reliant  $dT_1$ , et  $j$  à  $c_v$  et  $K_C$ , à travers les paramètres connus  $P_0$ ,  $w$ ,  $S$ ,  $L$  et  $k$ .

Par conséquent, la détermination expérimentale simultanée de  $c_v$  et  $K_C$  se réduit à mesurer les caractéristiques de l'oscillation de température  $dT(0,t)$ , dont l'amplitude  $dT_0$  et le déphasage  $j_0$  sont directement reliés à  $dT_1$  et  $j$ . Cette oscillation de température est celle produite à la surface de la plaquette de saphir. Compte tenu de l'hypothèse de conductance thermique infinie dans le volume de la plaquette, il s'agit de l'oscillation détectée sur l'autre face par l'élément thermométrique. Pour assurer un bon temps de réponse, il est donc indispensable que celui-ci soit réalisé en film mince.

Le système d'équations couplées n'est pas soluble analytiquement, mais la résolution numérique peut être facilement confiée à un micro-ordinateur pour chaque ensemble de paramètres mesurés, à une température donnée.

En ajustant convenablement  $k$ , la conductance thermique vers le bain externe, et la pulsation  $w$ , de telle sorte que l'on ait :

$$(wt_{ext})^2 \gg 1 \quad \{D.10\}$$

où  $t_{ext} = \frac{C_0}{k}$  est le temps de réponse vers le bain thermique, et  $C_0 = \frac{P_0}{wdT_0}$  est la capacité calorifique à l'ordre zéro, alors la capacité calorifique  $C = SLc_v$  s'écrit simplement :

$$C \approx C_0 \times \sqrt{1 - (wt_{ext})^{-2}} \quad \{D.11\}$$



comme dans le cas de la calorimétrie alternative conventionnelle [74].

Cependant, mesurer avec précision en même temps la capacité calorifique et la conductibilité thermique requiert des conditions expérimentales contradictoires. En effet, on rencontre une bonne situation pour  $c_v$  lorsque la pulsation vérifie l'inégalité :

$$\frac{1}{t_{ext}} \ll \omega \ll \frac{1}{t_{int}} \quad \{D.12\}$$

où le temps de réponse interne s'écrit :  $t_{int} = \frac{C_0}{k'}$ ,  $k' = K_c \frac{S}{L}$  étant la "conductance" interne au sein de l'échantillon.

Au contraire, une situation favorable pour mesurer la conductibilité  $K_c$  se rencontre lorsqu'on se trouve en présence de déphasages thermiques  $j$  assez grands pour améliorer le rapport signal sur bruit. Il faut pour cela monter la fréquence de façon à obtenir :  $\omega \sim \frac{1}{t_{int}}$ .

Le but principal de nos investigations calorimétriques de la référence P13 était d'étudier les phénomènes critiques au voisinage de la ligne critique séparant la phase métallique des phases Ondes de Densité de Spin quantifiées du  $(TMTSF)_2ClO_4$ , dans un diagramme champ magnétique-température. Comme nous le verrons par la suite, nous avons privilégié la précision de la mesure de chaleur spécifique, au détriment de la mesure du déphasage thermique. La bonne résolution de notre dispositif expérimental nous a pourtant permis de déterminer le comportement critique singulier de la conductibilité thermique.

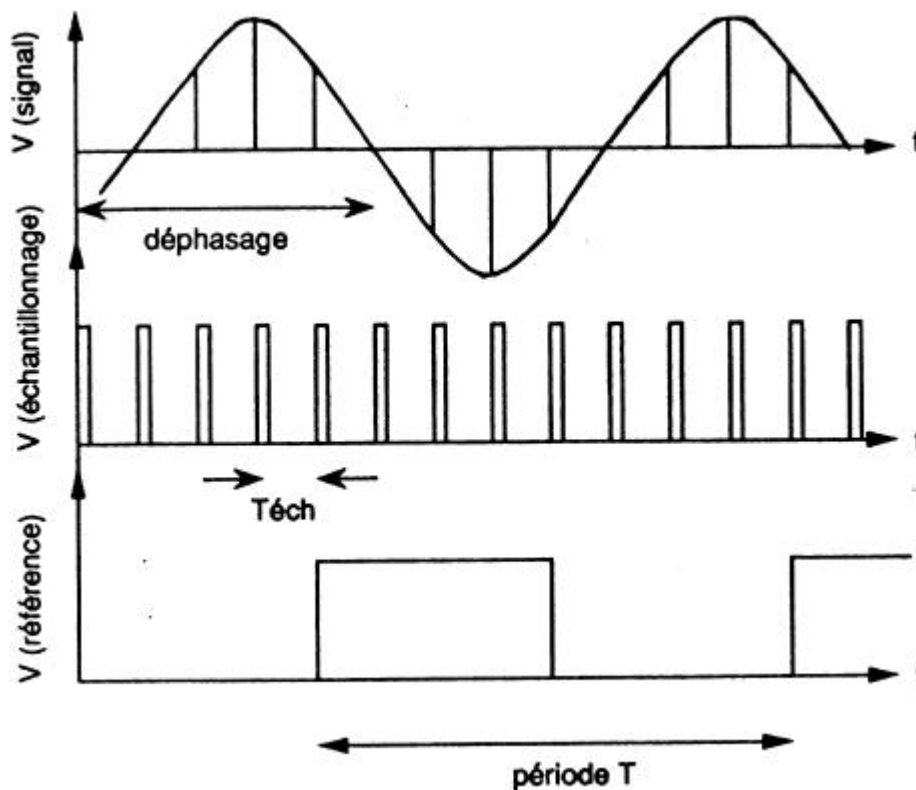
## **2- Dispositif expérimental développé**

La fréquence de travail a été choisie autour de  $\omega/2\pi=3$  hertz, de façon à satisfaire l'inégalité {D.12}.

L'oscillation de température  $dT(0,t)$  est détectée grâce à l'élément thermométrique du porte-échantillon. Il s'agit de mesurer l'oscillation de sa résistance électrique  $R_{th}$  (typiquement quelques ohms, autour de  $\langle R_{th} \rangle \approx 20 \text{ k}\Omega$ ). Pour cela on injecte dans la résistance un courant continu  $I_h$  de manière à produire une tension

électrique  $U_{th}$  de quelques millivolts. L'oscillation  $dR_{th}$  se traduit par une oscillation d'amplitude  $dU_{th}$ , à la même fréquence  $w/2\pi$  que l'excitation de chauffage  $P_w(t)$ .

L'oscillation thermique  $dT$  est mesuré à l'aide d'une acquisition synchrone digitale développée au laboratoire. Le principe de l'échantillonnage synchrone est représenté sur la figure D-4, et le schéma de principe du circuit d'acquisition est porté sur la figure D-5.



*Figure D-4 : La détermination du signal thermique sinusoïdal consiste à mesurer son amplitude à des instants précisément déterminés par un signal d'échantillonnage, dont la période  $T_{éch}$  est un sous-multiple de la période  $T$  du signal. Le déphasage est ensuite obtenu par comparaison avec un signal de référence en phase avec l'excitation de chauffage.*

Un signal sinusoïdal de période  $T=2p/w$  peut s'écrire :

$$V(t) = V_0 \sin\left(\frac{2p}{T}t + j\right) \quad \{D.13\}$$

Si le signal d'échantillonnage est choisi comme un sous-multiple de la période du signal :  $T_{éch} = \frac{T}{N_{éch}}$ , où  $N_{éch}$  est un nombre entier (de 20 à 160 typiquement), alors les mesures effectuées aux instants  $t_n = n \times T_{éch}$  pourront s'écrire :

$$V_n = V(t_n) = V_0 \sin\left(\frac{2p}{N_{éch}} n + j\right) \quad \{D.14\}$$

On montre alors qu'il suffit de calculer les deux sommes :

$$a = \sum_{n=0}^{N_{éch}-1} V_n \times \sin\left(\frac{2pn}{N_{éch}}\right) \text{ et : } b = \sum_{n=0}^{N_{éch}-1} V_n \times \cos\left(\frac{2pn}{N_{éch}}\right) \quad \{D.15\}$$

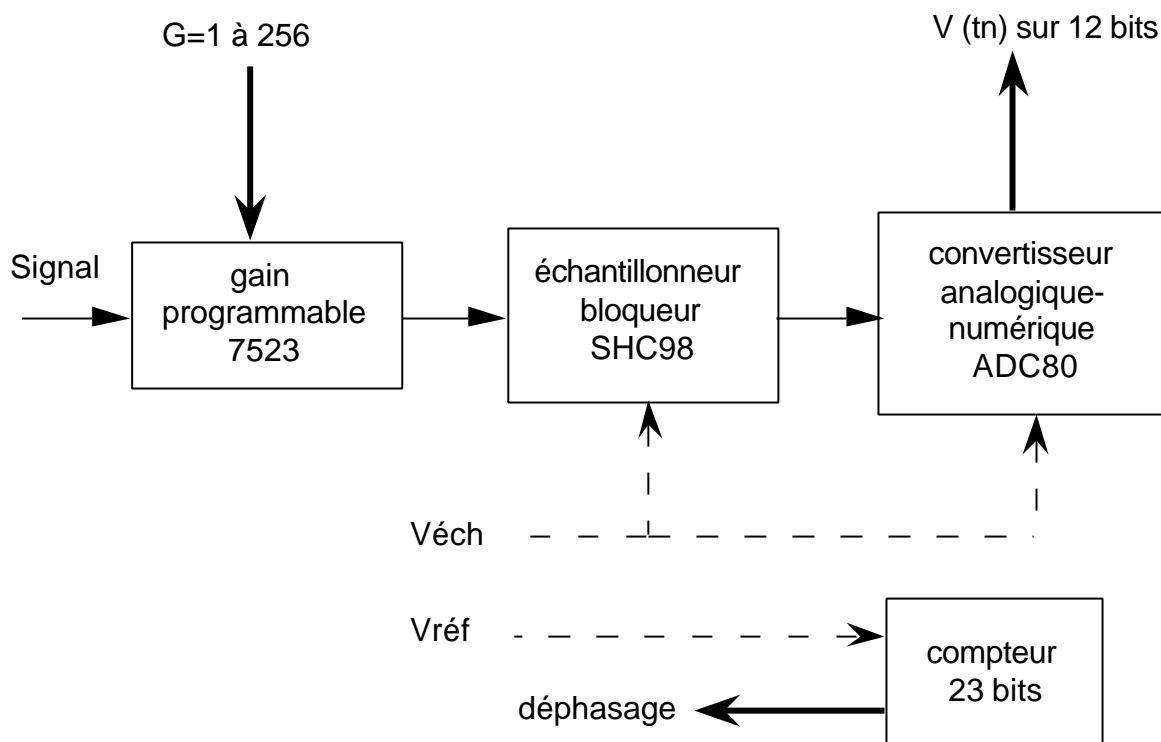
pour obtenir la phase  $j$  et l'amplitude  $V_0$  sous la forme :

$$j = \arctg\left(\frac{b}{a}\right) + 180^\circ (\text{si } a < 0) + 360^\circ (\text{si } a > 0 \text{ et } b < 0) \quad \{D.16\}$$

$$V_0 = \frac{2}{N_{éch}} (a \cdot \cos j + b \cdot \sin j) \quad \{D.17\}$$

Les tensions sont mesurées par un convertisseur analogique-numérique 12 bits de Burr-Brown (ADC80, figure D-5), en phase avec le signal de synchronisation TTL  $V_{éch}$ , accordé rigoureusement avec un multiple de la fréquence de chauffage de l'échantillon. La précision des pulses de synchronisation est cruciale pour permettre une élimination satisfaisante du bruit. Une gestion par logiciel est à proscrire absolument si l'on désire minimiser le bruit de phase. Il est indispensable au contraire de confier la mise en forme des signaux logiques à un dispositif électronique à commutation rapide, c'est-à-dire en fait qu'il suffit de faire appel à des composants TTL modernes.

L'analyse de Fourier des signaux est effectuée en temps réel à l'aide d'un micro-ordinateur, au moyen d'un code écrit en langage assembleur TMS 9900. Pour accroître la vitesse de traitement, les calculs numériques portent sur des nombres en virgule fixe, avec un format variant de 12 bits (pour les cosinus "rapides") à 48 bits (pour les sommations sur un grand nombre de périodes).



*Figure D-5 : Le schéma de principe de l'acquisition synchrone digitale comprend un amplificateur différentiel à gain programmable, un échantillonneur-bloqueur commandé par le signal logique d'échantillonnage aux instants  $t_n$  (flèches pointillées), et un convertisseur 12 bits qui communique les données à l'ordinateurs (flèches épaisses). Le déphasage temporel est compté à part.*

La précision absolue sur le déphasage peut atteindre  $0.01^\circ$ , pour le signal de référence, et vaut typiquement  $0.1^\circ$  pour les mesures présentées par la suite.

Les plus petites capacités calorifiques ayant été mesurées avec ce dispositif sont inférieures au nanojoule par kelvin :  $C \cong 300 \text{ pJ/K}$ , dans le cas du nanocalorimètre à une température de 300 mK et sous un champ magnétique de 5 teslas.

## Partie E

# EFFET DU CHAMP SUR LE COMPORTEMENT CRITIQUE

### 1- Oscillations du saut de la chaleur spécifique

Notre nouvelle méthode expérimentale, permettant de mesurer simultanément la chaleur spécifique et la conductibilité thermique, a été appliquée à l'étude de la ligne de transition séparant la phase métallique normale des phases ODS induites par le champ dans le  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ . Ces travaux s'inscrivent dans la suite directe de ma thèse IIIème cycle, qui portait sur la mise en évidence thermodynamique de la cascade de transitions [Réfs. P2 et P3]. Nous avons de plus mis en place un nouvel aimant supraconducteur capable de générer des champs fixes pouvant atteindre 10 teslas à 4.2 kelvins. Ces forts champs nous ont permis de mettre en évidence le changement de comportement de la transition métal-ODSIC au-dessus de  $B=8$  T.

### Comment tirer partie des mesures de chaleur spécifique

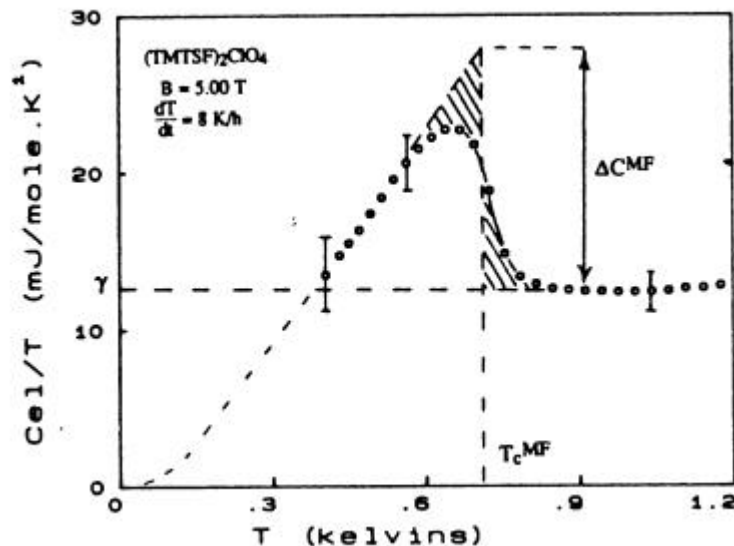
Avant de décrire nos résultats expérimentaux, il n'est pas inutile de rappeler les propriétés thermodynamiques qui permettent d'exploiter les mesures de chaleur spécifique dans le cas d'une transition métal-isolant (ou semi-métallique) mettant en jeu un gaz d'électrons.

La figure E-1 montre par exemple la contribution électronique  $C_{el}$  à la chaleur spécifique, après soustraction de la contribution des addenda (c'est-à-dire du nanocalorimètre) et de la contribution des phonons.  $C_{tot}$  au même champ magnétique et à la même vitesse de trempe est présentée sur la figure C-1. La contribution électronique, linéaire en fonction de la température, est traditionnellement tracée dans un diagramme  $C_{el}/T$  en fonction de  $T$ . L'état métallique normal est alors caractérisé par une droite horizontale de hauteur  $g$ . C'est le cas sur la figure E-1 au-dessus de  $T \cong 0.9$  K.

Un tel type de diagramme est très puissant pour étudier la thermodynamique des transformations de phase. Il s'agit en effet d'un diagramme isentropique. L'entropie peut en effet s'exprimer comme :

$$S = \int \frac{C}{T} dT \quad \{E.1\}$$

ce qui signifie que l'unité d'aire est égale à l'unité d'entropie  $S$ . Cette propriété est vérifiée dans le cas d'une transformation réversible, ce qui est le cas d'une transition du second ordre. L'entropie électronique dans l'état normal à la température  $T$ ,  $S_n = gT$ , est donc simplement l'aire d'un rectangle de côtés  $g$  et  $T$ .



*Figure E-1 : Chaleur spécifique électronique du  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ , représentée dans un diagramme  $C_{el}/T$  vs  $T$ , sous un champ  $B=5$  teslas, et pour une vitesse de refroidissement de  $8 \text{ K/h}$  [70].*

Une transition de phase du second ordre comme la transition métal-ODSIC est caractérisée par une anomalie de la chaleur spécifique en forme de saut, de hauteur  $\Delta C$ .

L'état ODS est semi-métallique, du fait de l'ouverture d'une bande d'énergie interdite au niveau de Fermi  $E_F$ , dans le spectre des excitations électroniques [2]. Cette bande interdite peut être complète ou partielle, selon le degré d'imperfection de l'emboîtement de la surface de Fermi (§B-3). La contribution des électrons à la chaleur spécifique est alors exponentielle à basse température, du fait de l'activation thermique au-dessus de la bande interdite [32,16,Réfs. P2 et P3]. La partie

exponentielle permet donc de déterminer la valeur de la bande interdite  $2\Delta$ . À  $B=5T$  (figure E-1), on trouve un comportement de type BCS [54] :  $2\Delta(0) \cong 3.5 T_c$  [voir Réfs. P2 et P3]. Comme le montre la suite de cette Partie, ainsi que la Partie I, nous verrons que c'est une coïncidence!

En faisant appel au principe de Nernst ( $S \rightarrow 0$  et  $C \rightarrow 0$  quand  $T \rightarrow 0$ ), on peut extrapoler ce comportement exponentiel vers la température nulle, comme indiqué par la ligne tiretée de la courbe (figure E-1). On vérifie alors que l'entropie est continue à la transition, comme on peut l'attendre pour une transition du second ordre au sens de Landau [10]: l'aire sous la courbe est égale (aux incertitudes expérimentales près) à l'aire de l'état normal. La bande interdite est à ce champ presque complète : il ne subsiste pas d'électrons libres à  $E_F$ . Ils se manifesteraient par un terme  $g_r T$  résiduel, c'est-à-dire une ordonnée à l'origine non nulle  $g_r$  dans un tel diagramme. Nous verrons dans la Partie I qu'un tel comportement est observé à plus bas champ.

L'anomalie à la transition est élargie en raison des fluctuations critiques au-dessus et au-dessous de la température critique (figure E-1) [10, 68]. Malgré cet élargissement, un diagramme  $C/T$  vs  $T$  permet de déterminer avec précision la température champ-moyen équivalente,  $T_c^{MF}$ , en même temps que le saut champ-moyen  $\Delta C^{MF}$ . Pour cela on a recours à la construction indiquée sur la figure, qui consiste à tracer un saut champ-moyen  $\Delta C^{MF}/T$ , de façon à égaliser les entropies critiques indiquées par les aires hachurées. Il s'agit là aussi d'exploiter la continuité de l'entropie à la transition du second ordre

L'anomalie de la chaleur spécifique à la transition donne enfin accès à la dimensionnalité des fluctuations critiques,  $d$  : on s'attend à des lois de puissance du type :

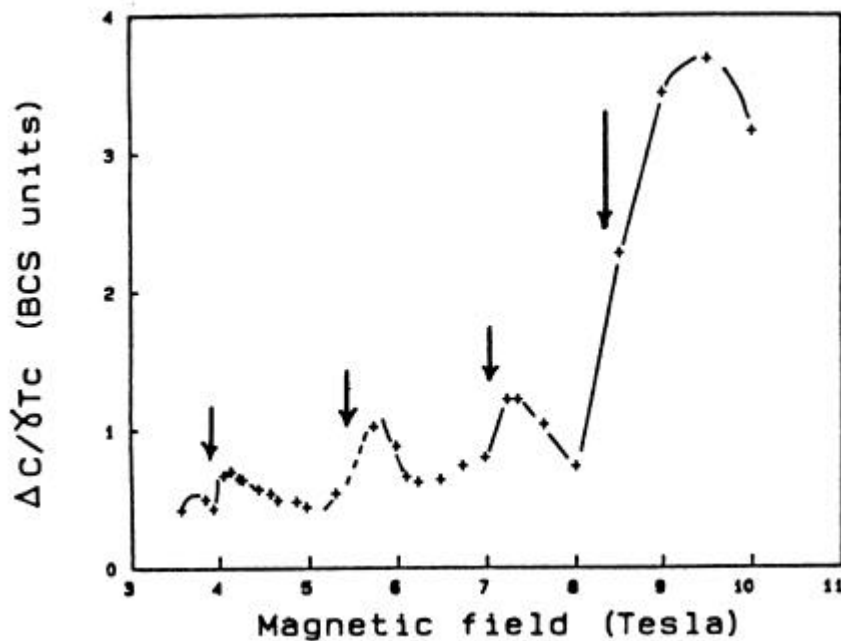
$$C - C_n \propto (T - T_c^{MF})^{-a} \quad \{E.2\}$$

$$\text{avec } a = \frac{4-d}{2}, \quad \{E.3\}$$

soit  $a = \frac{3}{2}$ , 1 ou  $\frac{1}{2}$  dans les cas  $d=1$ , 2 ou 3, respectivement [78]. Cette propriété sera exploitée notamment dans la Partie I.

## Application à la ligne de transition métal-ODSIC

La figure E-2 présente la variation du saut de la chaleur spécifique à la transition métal-ODSIC, en fonction du champ magnétique. Les sauts sont rapportés à la valeur du saut BCS [54]:  $\frac{\Delta C}{\gamma T_c} = 1,43$ .



*Figure E-2 : Oscillations du saut  $\Delta C / \gamma T_c$  à la transition métal-ODSIC, en fonction du champ magnétique [Réf. P9].*

Il faut préciser la manière dont les valeurs ont été extraites des courbes de chaleur spécifique. Il ne s'agit pas des sauts champ-moyen décrits précédemment, mais de la hauteur maximale de l'anomalie à la transition [Réfs. P6 et P9]. Les valeurs sont donc sous-estimées par rapport aux sauts  $\Delta C^{MF}$ . Nous avons adopté cette convention de dépouillement, de façon à pouvoir prendre en compte simultanément les sauts de la chaleur spécifique mesurée à température fixe (voir les courbes des Partie G et H).

La première constatation au vu de la figure E-2 est que le saut  $\Delta C / \gamma T_c$  oscille en fonction du champ. Les oscillations sont plutôt dissymétriques : le saut présente des discontinuités, au voisinage des limites de phases ODSIC (flèches sur la figure). On peut les qualifier de "sauts du saut".



Les oscillations du saut restent au voisinage de la valeur BCS en dessous d'environ 8 teslas (à 50 % près). Elles peuvent être qualitativement comprises dans le cadre du modèle d'emboîtement quantifié, tout du moins au-dessous de 8 teslas. Les "sauts du sauts" sont en effet attendus à chaque fois que l'ODS ajuste son vecteur d'onde à l'aide d'un saut, de façon à placer le niveau de Fermi dans une bande interdite de Landau [44]. Le spectre des bandes interdites évolue donc sous champ de façon discontinue [79], ce qui implique des discontinuités de l'entropie du système au passage d'une sous-phase ODS à l'autre. Lorsqu'on prend en compte thermodynamiquement le spectre complet des bandes interdites, l'oscillation du saut de la chaleur spécifique peut être reproduite au moyen du calcul [80].

Le modèle d'emboîtement quantifié ne rend pas tout à fait compte de l'amplitude des oscillations : il prédit une amplitude d'environ 20 % autour de la valeur BCS [80], à comparer avec 50 % ou plus.

## **2- Changement de la force de couplage**

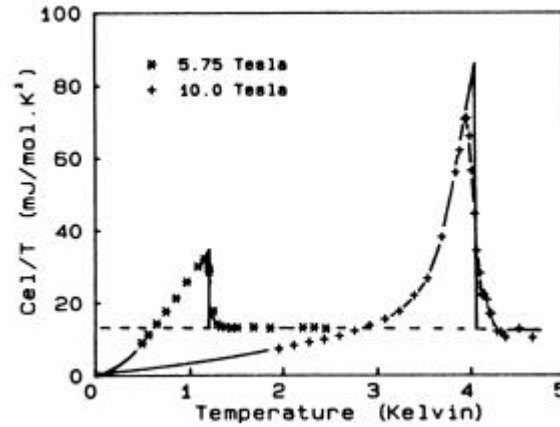
Mais le modèle d'emboîtement quantifié est mis beaucoup plus gravement en défaut aux forts champs magnétiques. Le saut  $\Delta C/gT_c$  présente au-dessus de 8 teslas une discontinuité beaucoup plus importante (dernière flèche de la figure E-2). Comme le montrent les courbes présentées sur la figure E-3, le saut champ moyen atteint par exemple 4 fois la valeur BCS à 10 teslas :

$$\frac{\Delta C^{MF}}{1.43gT_c} \cong 4.0, \text{ pour } B=10 \text{ T} \quad \{E.4\}$$

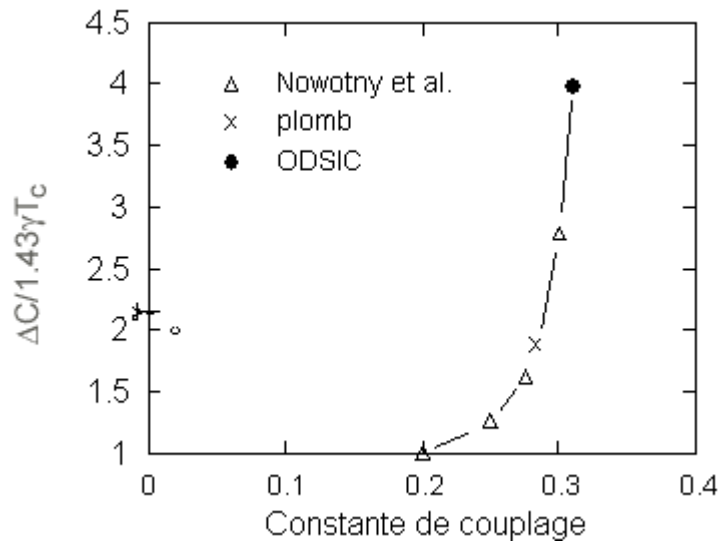
Au contraire, la courbe à  $B=5.75$  T est d'allure presque BCS. Le changement d'échelle dans la discontinuité du saut peut être qualifié de "saut du saut du saut" (un saut<sup>3</sup> !).

Un tel comportement est violemment en contradiction avec les prédictions du modèle BCS, ce qui remet en question l'approximation champ-moyen couplage faible utilisée par le modèle "standard" pour décrire la cascade des phases ODSIC [43-50]. Le modèle d'emboîtement quantifié prédit que le saut doit tendre vers la valeur BCS ( $\Delta C/gT_c=1.43$ ) [80]. Ceci se produit lorsque le champ est assez intense pour que le spectre des énergies électroniques ne compte plus qu'une seule bande interdite de

Landau, de largeur égale à l'énergie cyclotron  $\hbar\omega_c$  (qui tend vers l'infini avec le champ magnétique [79]).



*Figure E-3 : Chaleur spécifique électronique  $C_e/T$  présentée en fonction de la température, pour deux champs : 5.75 et 10 teslas. Noter l'allure BCS de la transition métal-ODSIC à bas-champ ( $?C/gT_c@1.4$ ), et le violent écart au comportement BCS à fort champ ( $?C/gT_c@5.7$ ).*



*Figure E-4 : Évolution du saut de la chaleur spécifique à la transition métal-supraconducteur, en fonction de la force du couplage, d'après la Réf. [84]. La croix représente le cas du plomb [85], le rond noir, notre résultat à 10 teslas.*

Nos résultats ont été confirmés par des mesures de chaleur spécifiques effectuées jusqu'à des champs magnétiques très intenses [81,83]. Comme le laisse prévoir la figure E-2, ces mesures montrent que l'amplitude du saut  $\Delta C/gT_c$  redescend au-delà de 10 teslas, le long de la limite de la phase " $n=1/3$  ou  $N=0$ " (voir le §B-2).

Ce violent écart au comportement BCS peut être comparé au cas de la transition métal-supraconducteur à couplage fort. Les calculs de Nowotny et al. [84] constituent une amélioration du modèle BCS tenant compte explicitement de la force de couplage, le paramètre  $g=IN(E_F)$ . Leurs travaux visaient à rendre compte du comportement du plomb [85], dont le saut à la transition vaut près de deux fois la valeur BCS (croix sur la figure E-4).

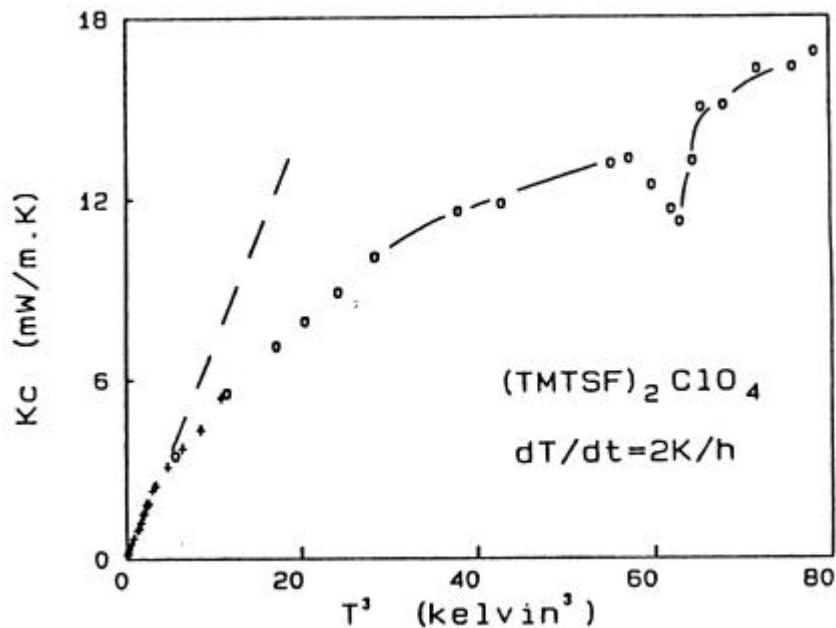
Leur calcul permet également de décrire de manière concomitante la rapide décroissance exponentielle de la chaleur spécifique à basse température, associée à l'ouverture d'une bande interdite  $2\Delta$  plus grande que la valeur BCS. L'augmentation de  $2\Delta$  n'est pas aussi spectaculaire que celle du saut  $\Delta C$ .

En appliquant ce modèle à la transition métal-ODSIC sous fort champ, nous avons pu évaluer la valeur de la bande interdite  $2\Delta(0)$  : plus de 1.5 fois la valeur BCS. Cette valeur est cohérente avec la valeur du saut  $\Delta C/1.43gT_c \approx 4$ , pour conduire selon le modèle de Nowotny et al. à une constante de couplage  $g$  supérieure à 0.3 (sur la figure E-4 : 0.31 environ) [Réf. P13].

Cette valeur correspond à un couplage très fort au sens de la supraconduction conventionnelle. Il s'agit en fait d'une valeur dans la gamme délicate du couplage intermédiaire, et qui remet en question l'approximation couplage faible. La valeur  $g \approx 0.3$  rend légitime l'approche du modèle d'emboîtement quantifié d'ordre élevé (voir le §B-4), proposé pour rendre compte du diagramme de phases arborescent et de l'effet Hall anormal du  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  (voir la Partie G).

### 3- Une conduction thermique dominée par les phonons

La chaleur spécifique n'est pas la seule quantité physique à présenter un anomalie associée à la transition métal-ODSIC. La figure E-5 montre par exemple l'évolution de la conductibilité thermique  $K_C$  entre 0 et 4.5 kelvins, dans un diagramme  $K$  vs  $T^3$ , pour deux champs magnétiques :  $B=5.75$  (+) et 10 (o) teslas.



*Figure E-5 : Conductibilité thermique selon l'axe  $c^*$ ,  $K_C$ , présentée en fonction du cube de la température, pour les deux mêmes champs que la figure E-3 :  $B=5.75$  T (+), et 10 T (o). La droite tiretée indique l'écart à la loi cubique [Réf. P13].*

On tire quatre constatations de ces mesures :

1— la conductibilité thermique suit une loi cubique en température à basse température, puis s'en écarte de manière analogue à la chaleur spécifique (voir la figure C-2) ;

2—  $K_C$  présente une anomalie à la transition métal-ODSIC, très nette pour la transition  $B=10$  T, quoique peu visible à cette échelle pour  $B=5.75$  T ;

3— cette anomalie est négative ;

4— la conductibilité n'est pas modifiée par la transition : elle retrouve la même valeur au-dessous de la température critique qu'au-dessus.

On peut facilement comprendre le point 1-, si l'on considère qu'à basse température, on s'attend à ce que la conductibilité thermique soit proportionnelle à la chaleur spécifique. En effet, la conductibilité thermique d'un bain de quasi-particules peut se décrire dans le cadre d'un modèle cinétique simple, qui permet d'écrire [69] :

$$K = \frac{1}{3} C v l \quad \{E.5\}$$

où la conductibilité thermique  $K$  est exprimée en W/m.K, où la chaleur spécifique  $C$  est exprimée en J/m<sup>3</sup>.K, où  $v$  est la vitesse des quasi-particules (c'est-à-dire la vitesse de Fermi  $v_F$  pour les électrons, la vitesse du son  $v_s$  pour les phonons), et où  $l$  est le libre parcours moyen de la quasi-particule considérée.

À basse température, si le libre parcours moyen  $l$  ne varie plus et si la vitesse  $v$  est légitimement considérée comme à peu près constante, on voit immédiatement que la conductibilité doit suivre la même loi de variation en température que la chaleur spécifique :  $K \propto C$ , ce qui veut dire que l'on doit observer :

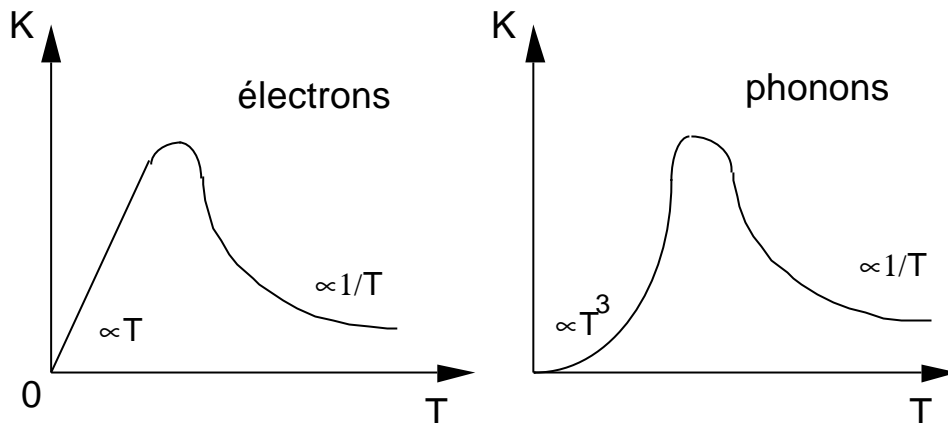
$$K \propto T \quad \text{pour les électrons,} \quad \{E.6\}$$

$$K \propto T^3 \quad \text{pour les phonons 3D,} \quad \{E.7\}$$

$$K \propto T^2 \quad \text{pour les phonons 2D, etc.} \quad \{E.8\}$$

Le comportement habituel des deux types de quasi-particules est présenté sur la figure E-6 [86]. Dans le cas des électrons (à gauche),  $l$  est limitée à basse température par les défauts du cristal. La conductivité électrique  $s_{el}$  tend vers une constante, mais  $K_{el}$  suit la variation de  $C_{el}$ . À haute température,  $K_{el} \propto l \propto 1/T$ , du fait des collisions avec les phonons. De même dans le cas de phonons (à droite) :  $K_{rés} \propto C_{rés} \propto T^3$  à basse température (si  $l$  est limité par les effets de bord de l'échantillon). Aux températures intermédiaires, le peuplement des phonons est exponentiel, et  $l \propto \exp(T^*/T)$ . À haute température, les effets Umklapp dominant, et  $K_{rés}$  suit la variation du libre parcours moyen :  $K_{rés} \propto l \propto 1/T$ .

On déduit donc du point 1- que la conductibilité thermique  $K_C$  du (TMTSF)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub> semble donc provenir des vibrations de réseau.



*Figure E-6 : Allures générales de la conductibilité thermique dans le cas des électrons et des phonons [86].*

Si l'on se persuade que la conductibilité thermique est d'origine phononique, on peut alors comprendre aisément les trois autres points : l'anomalie serait en fait due aux fluctuations critiques liées à la transition électronique. Si l'origine de l'anomalie était électronique, on s'attendrait en effet à une anomalie positive, puisque selon la relation {E.5},  $K_c$  devrait reproduire l'anomalie de très grande amplitude de  $C_{el}$  (figure E-3). Il faut donc supposer que l'affaiblissement de  $K$  provient en fait d'une diminution du libre parcours moyen des phonons  $l_{rés}$  au voisinage de la transition électronique. Cette interprétation conduit alors à supposer qu'il existe un couplage entre l'onde de densité de spin et le réseau, ce qui est inattendu dans le cadre des modèles disponibles. En effet, si la transition électronique provoque l'ouverture d'une bande interdite au niveau de Fermi, elle n'est pas sensée modifier les caractéristiques du réseau. Cette interprétation permettrait d'expliquer aussi le point 4-, car alors  $K_{rés}$  ne serait modifiée qu'au voisinage de la transition, là où les fluctuations critiques électroniques perturbent  $l_{rés}$ .

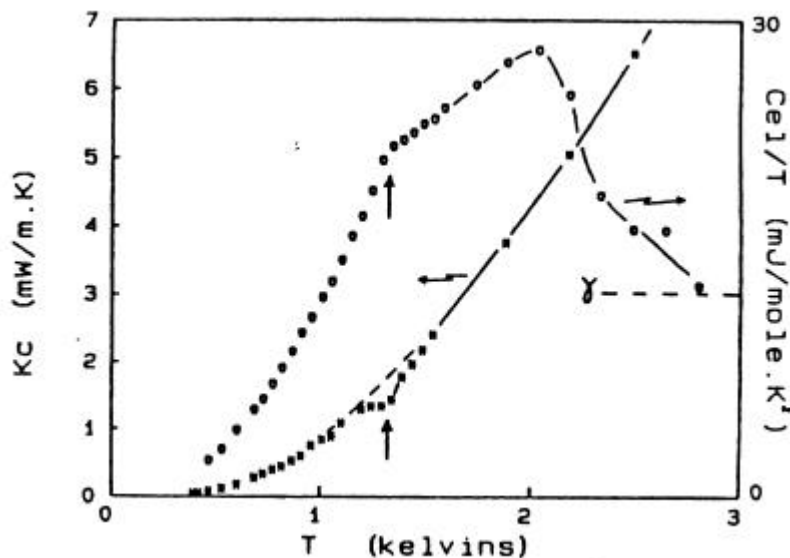
On peut apporter un argument supplémentaire en faveur de l'origine phononique : entre 5.75 et 10 teslas, nous n'observons aucune magnétorésistance de la conductibilité thermique, ce qui semble de la même façon exclure une conduction dominée par les électrons.

Finalement, nos résultats pour la conductibilité thermique selon l'axe  $c^*$  sont cohérent avec des mesures effectuées selon l'axe  $a$  dans l'état relaxé, qui indiquent également un comportement dominé par les phonons [87, 88].

#### 4- Comportements critiques révélés par la conduction thermique

S'il semble acquis que la conduction thermique est dominée par les vibrations de réseau, nos mesures simultanées de la chaleur spécifique et de la conductibilité thermique permettent en outre de révéler le comportement critique singulier de la transition métal-ODSIC au voisinage de l'une des limites entre les sous-phases ODS quantifiées.

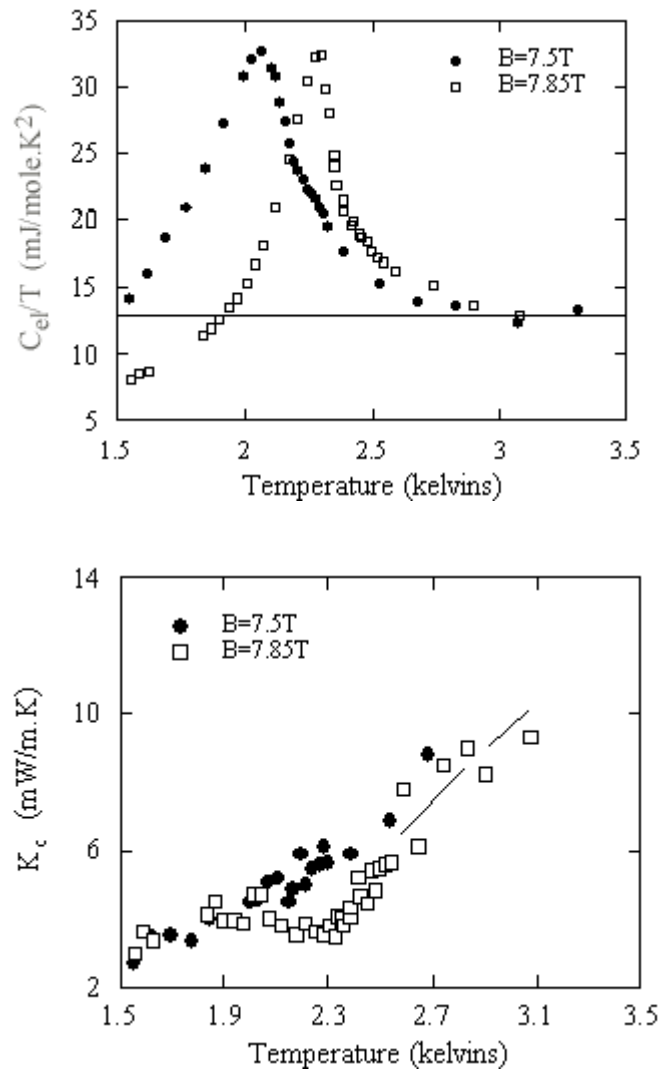
Ce comportement est apparent sur les figures E-7 à E-9, qui présentent la chaleur spécifique électronique du  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  ( $dT/dt=2$  K/h) en regard de la conductibilité thermique, pour les champs magnétiques :  $B=7.0, 7.5, 7.85, 8.0$  et  $8.5$  teslas.



*Figure E-7 : Comparaison des anomalies de chaleur spécifique (o) et de la conductibilité thermique (x), à un champ de 7 teslas. L'anomalie de chaleur spécifique est double. Elle correspond à la superposition de deux anomalies associées à deux transitions de phases de températures critiques voisines. Seule la transition inférieure donne lieu à une anomalie notable de la conductibilité [Réf. P13].*

Sur la figure E-7 l'anomalie de la chaleur spécifique est double. Elle correspond à la traversée de deux limites de phases, la première (à la plus haute température critique) correspond à la transition entre le métal normal et une première phase ODS quantifiée ; la seconde, à plus basse température, est associée au passage de la

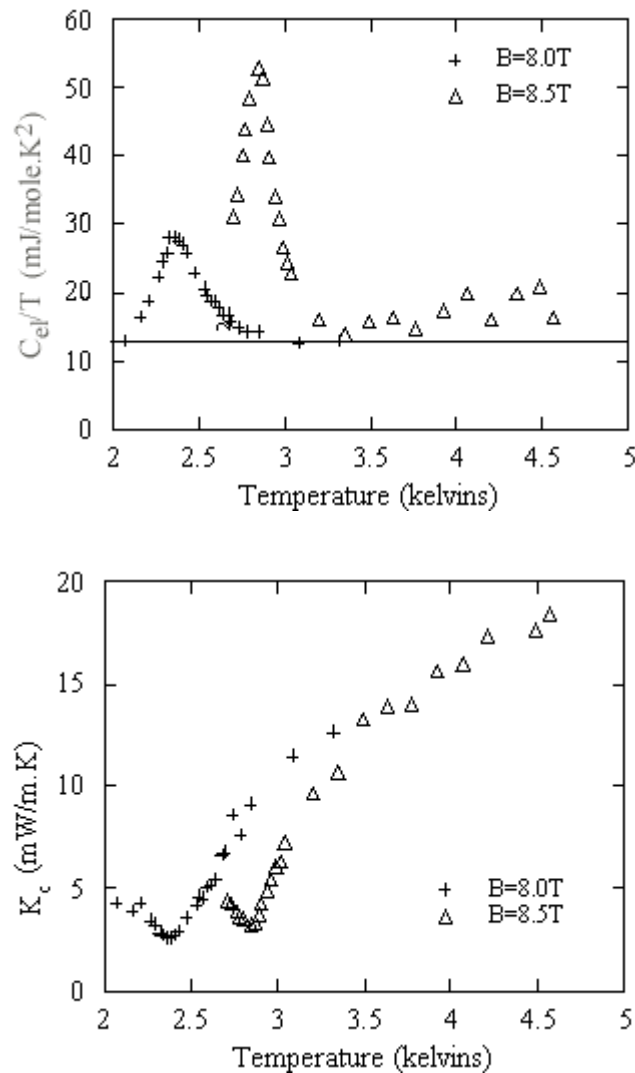
première phase ODS vers une sous-phase voisine (voir le diagramme de phases de la figure E-10). Le fait remarquable est que dans le même temps la conductivité thermique ne présente qu'une seule anomalie, au voisinage de la transition basse. Les mesures simultanées permettent donc de distinguer deux sortes de comportements critiques, chaque quantité physique apportant des renseignements complémentaires.



*Figure E-8* : Comparaison des anomalies de la chaleur spécifique (en haut) et de la conductivité thermique (en bas), à des champs de 7.5 et 7.85 teslas.

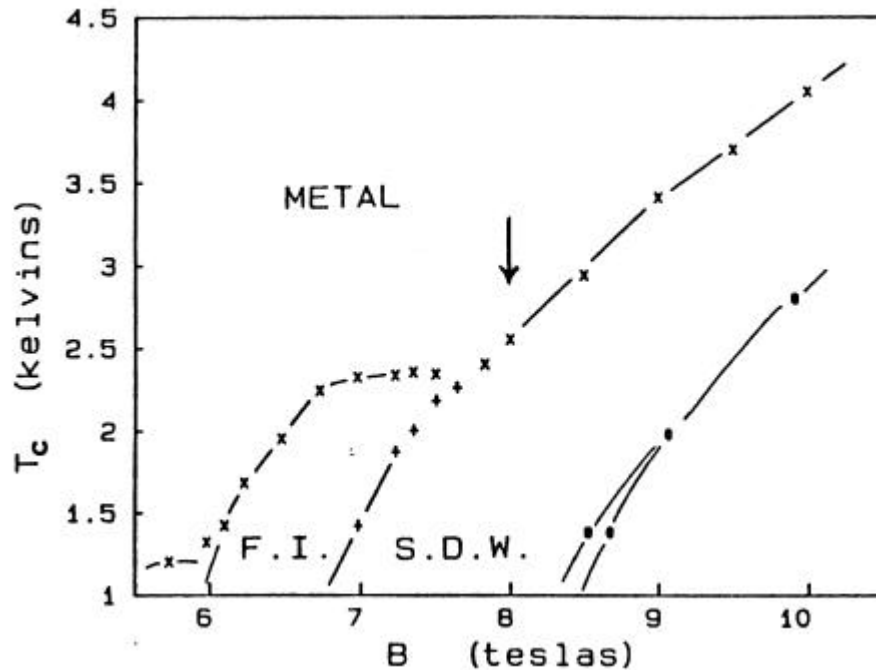


À plus fort champ, la situation change de façon non monotone. La figure E-8 montre par exemple comment l'anomalie de la conductivité thermique à  $B=7.85$  T présente une amplitude différant de plus d'un ordre de grandeur en comparaison de celle à  $B=7.5$  T. Dans le même temps les anomalies de la chaleur spécifique sont quant à elles d'amplitudes comparables.



*Figure E-9 : Comparaison des anomalies de la chaleur spécifique (en haut) et de la conductivité thermique (en bas), à des champs de 8 et 8.5 teslas.*

C'est le contraire que l'on peut observer sur la figure E-9 : l'anomalie de conduction ne change plus d'amplitude entre 8 et 8.5 teslas, mais le saut de la chaleur spécifique commence à gravir la dernière marche de la figure E-2, vers le couplage fort.  $C_{el}$  et  $K_C$  apparaissent donc totalement décorréliées.



*Figure E-10* : Le diagramme de phases du  $(TMTSF)_2ClO_4$  au voisinage du seuil du changement de la force de couplage (flèche). La vitesse de trempe est  $dT/dt=2$  K/h [Réf. P13].

Nos mesures permettent donc de révéler toute une série de comportements singuliers au voisinage du point bicritique indiqué par la flèche sur le diagramme de phases de la figure E-10. En plus du passage au couplage fort et du changement de caractère des phénomènes critiques, il faut aussi mentionner le changement de la dimensionnalité des fluctuations critiques à la transition, qui est cohérent avec une prédiction du modèle d'emboîtement quantifié renormalisé [Réf. P10]. Selon ce dernier le passage d'un comportement 2D vers 1D au-dessus de 8 teslas [Réf. P13], permettrait d'expliquer la réentrée de la phase métallique à fort champ en termes d'une renormalisation des interactions électroniques due à l'unidimensionnalisation du système, de manière analogue à la prédiction du modèle "en interaction" [59,60].

## Partie F

# TECHNIQUE DE MESURE DE L'EFFET MAGNÉTOCALORIQUE

### 1- Mesures simultanées de $C_B$ et de $\frac{\Delta M}{\Delta T}$

Le diagramme des phases ODS quantifiées du  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  étant très sensible à l'état de refroidissement à travers la mise en ordre des anions, il était important d'étudier les comportements critiques à l'aide de mesures complémentaires réalisées dans un même état de trempe. De façon à résoudre les apparentes contradictions entre les déterminations issues de diverses techniques expérimentales (voir la Partie G), et pour s'affranchir des problèmes d'écart expérimentaux que l'on rencontre inévitablement lorsque l'on étudie deux états de trempes distincts, et a fortiori pour des appareillages différents, il nous a paru intéressant de construire un dispositif expérimental permettant de mesurer simultanément la chaleur spécifique et l'effet magnétocalorique.

Pour comprendre l'origine physique de l'effet magnétocalorique, il est utile de rappeler les propriétés thermodynamique d'un système magnétique plongé dans un champ magnétique. Le potentiel thermodynamique adapté à la description d'un tel système est l'enthalpie libre  $G$ , ("énergie libre" de Gibbs). Elle est uniquement fonction des variables intensives, c'est-à-dire de la température  $T$ , de la pression  $P$  et de l'induction magnétique  $\vec{B}$  :

$$G = G(T, P, \vec{B}) = U + PV - \vec{m} \cdot \vec{B} - TS \quad \{\text{F.1}\}$$

Les variables extensives sont le volume  $V$ , le moment magnétique  $\vec{m}$  (exprimé en  $\text{J/T}$  ou en  $\text{A.m}^2$ ), et l'entropie  $S$  (en  $\text{J/K}$ ). Dans la suite nous négligerons tout effet dû au volume, puisque le matériau qui nous intéresse est à l'état solide ; la pression autour de l'échantillon est inférieure à  $10^{-6}$  mbar.

La différentielle totale exacte de l'enthalpie libre peut s'écrire [89] :

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_B dT + \left( \frac{\partial G}{\partial \vec{B}} \right)_F \bullet d\vec{B} = -S dT - \vec{m} \bullet d\vec{B} \quad \{F.2\}$$

où  $\vec{B} = \vec{B}_e = \mu_0 \vec{H}_e$  est l'induction magnétique correspondant au champ magnétique extérieur  $\vec{H}_e$ . Ce n'est pas l'induction totale  $\vec{B}_{tot} = \vec{B}_e + \vec{B}_i = \mu_0 (\vec{H}_e + \vec{H}_i + \vec{M})$ , somme de l'induction externe et de l'induction interne. L'aimantation  $\vec{M}$  est définie comme le moment magnétique par unité de volume ; on peut l'exprimer en A/m (la dimension d'un champ magnétique), ou en joule par tesla et par mole (J/mole.T), l'unité que nous utiliserons par la suite. Les entropies seront alors comptées également en unités molaires (en J/mole.K), de même que les chaleurs spécifiques (en J/mole.K également).

Une propriété de la relation {F.2} est que les dérivées partielles secondes croisées sont identiques; par exemple (en ne gardant que les modules B ou M) :

$$\frac{\partial}{\partial B} \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right) = \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial G}{\partial B} \right) \quad \{F.3\}$$

qui n'est rien d'autre que la relation de Maxwell-Weiss [90] :

$$\left( \frac{\partial \vec{M}}{\partial T} \right)_{\vec{B}} = \left( \frac{\partial S}{\partial \vec{B}} \right)_T \quad \{F.4\}$$

dans le cas d'une transformation réversible, la différentielle de l'entropie  $S$  peut s'écrire sous la forme :

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\vec{B}} dT + \left( \frac{\partial S}{\partial \vec{B}} \right)_T \bullet d\vec{B} = \frac{C_B}{T} dT + \left( \frac{\partial \vec{M}}{\partial T} \right)_{\vec{B}} \bullet d\vec{B} \quad \{F.5\}$$

On voit alors que l'effet sur l'entropie d'une variation  $dT$  de la température est décrite par la chaleur spécifique à champ constant  $C_B = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\vec{B}} = -T \left( \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_{\vec{B}}$ , tandis que

l'effet d'une variation  $d\vec{B}$  du champ est décrite par le coefficient isochamp de l'aimantation  $\alpha_M = \left( \frac{\partial \vec{M}}{\partial T} \right)_{\vec{B}} = \left( \frac{\partial}{\partial \vec{B}} \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{\vec{B}} \right)_T$ . Ce dernier décrit l'effet magnéto-

calorique, qui se traduit par une variation de chaleur  $dQ=TdS$ , associée à une variation correspondante  $dS$  de l'entropie.

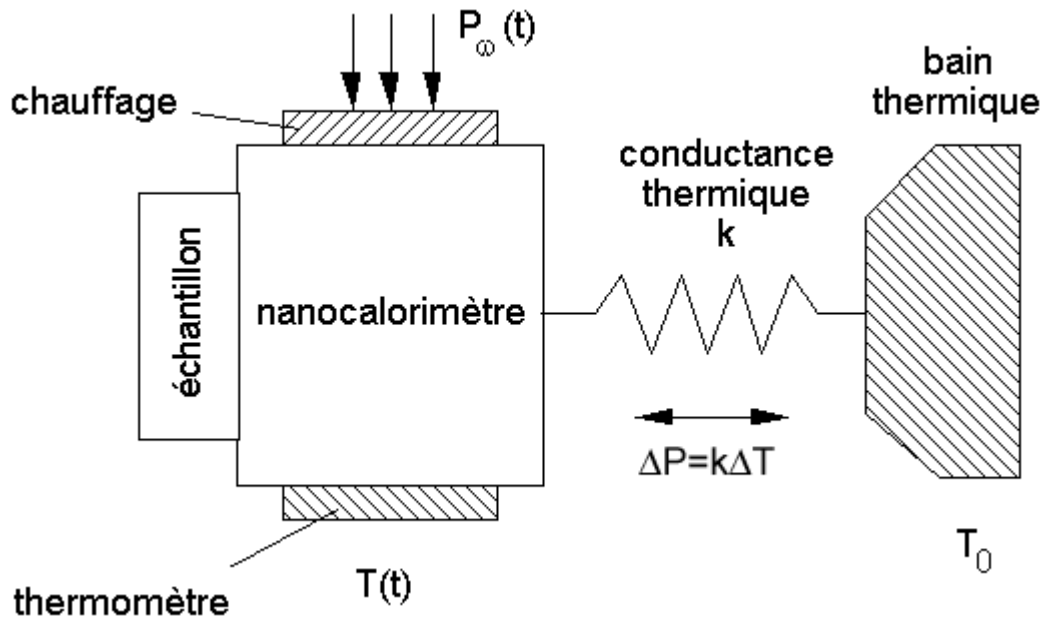
$C_B$  et  $a_M$  sont deux susceptibilités, dérivées secondes de l'énergie libre. Elles sont toutes deux bien adaptées à l'étude des transformations de phase, qui se manifestent par l'existence de discontinuités dans les potentiels thermodynamiques. De plus ce sont deux quantités complémentaires : En effet, la chaleur spécifique  $C_B$  est reliée à la dérivée de l'entropie par rapport à la température ; elle est donc bien adaptée aux investigations au voisinage des lignes de transition à champ fixe, là où l'entropie disponible est importante, et présente des variations rapides. En revanche, le coefficient isochamp  $a_M$  est bien adapté aux études à température fixe et champ variable, dans le cas où les lignes de transition sont presque parallèles à l'axe des températures. Il s'agit donc d'un outil plus puissant que la chaleur spécifique dans le cadre de l'étude des transitions de phases induites par le champ dans les composés organiques, puisque la chaleur spécifique est sensible essentiellement aux excitations thermiques alors que l'effet magnéto-calorique est directement sensible aux degrés de liberté magnétiques. Comme nous le verrons dans les Parties G et H, cette caractéristique nous a permis de révéler la structure fine du diagramme de phases arborescent.

Pour détecter les échauffements calorimétriques, nous avons étendu la technique de mesure présentée dans la Partie D, le modèle thermique utilisé étant analogue au précédent. Son schéma de principe est présenté sur la figure F-1. Comme précédemment, une puissance de chauffage alternative  $P_w$  est apportée à l'élément chauffant du nanocalorimètre. La température  $T$  de l'ensemble échantillon plus nanocalorimètre est une fonction du temps que l'on peut écrire sous la forme suivante :

$$T(t) = \left( T_0 + \frac{P_0}{k} \right) + dT \cos(\omega t + j) + \Delta T(t) = \bar{T} + dT(t) + \Delta T(t) \quad \{F.6\}$$

Elle peut se décomposer en trois termes. La composante continue  $P_0$  de la puissance contribue à élever la température moyenne  $\bar{T}$  de l'échantillon. De même que précédemment la partie oscillante de la puissance de chauffage produit une oscillation de la température, dont l'amplitude  $\delta T$  et la phase  $j$  sont directement reliées à la capacité calorifique  $c_B$  et à la conductibilité thermique  $K$ . Le troisième terme,  $\Delta T(t)$ , décrit les apports de chaleur  $\Delta Q$  dus à l'effet magnéto-calorique qui

apparaissent lorsqu'on soumet l'échantillon à un champ magnétique variable. Ces apports sont algébriques : dans le cas où le système s'ordonne lorsque le champ varie, la variation négative d'entropie s'accompagne d'un dégagement de chaleur ; l'effet est alors exothermique. Dans le cas contraire où l'effet est endothermique, il faut fournir de l'énergie au système magnétique pour le contraindre à se désordonner.



*Figure F-1 : Modèle thermique décrivant les mesures simultanées de la chaleur spécifique et de l'effet magnétocalorique.*

La chaleur dégagée ou absorbée est convertie en un signal détectable par le thermomètre grâce à la présence de la faible conductance  $k$ , qui introduit un défaut d'adiabaticisme contrôlé. En effet, la conductance limite le débit de l'écoulement de la puissance libérée :  $\Delta P = \frac{\Delta Q}{\Delta t} = k\Delta T$ , ce qui produit des échauffements  $\Delta T$  d'autant plus grands, pour une puissance donnée, que  $k$  est petite.

La détermination du coefficient isochamp  $a_M$  est ainsi directement proportionnel à l'échauffement  $\Delta T$  mesuré :

$$\frac{\partial m}{\partial T} = \frac{\Delta S}{\Delta B} = \frac{\frac{\Delta Q}{T}}{\frac{dB}{dt} \Delta t} = \frac{\Delta P}{TV_B} = \frac{k\Delta T}{TV_B} \quad \{F.7\}$$

où  $T$  est la température moyenne  $\bar{T}$ , et  $v_B$  est la vitesse de balayage du champ (typiquement  $v_B = 3 \text{ mT/s}$ ).

La conductance thermique  $k$  est déterminée expérimentalement au cours d'une expérience préliminaire, qui consiste à enregistrer la variation de  $\bar{T}$  avec la puissance  $P_0$  (formule {F.6} en mode  $w = 0$ ). On trouve une variation parabolique, de la forme :

$$P_0 = \rho (\bar{T}^2 - T_0^2) \quad \text{\{F.8\}}$$

Cela se comprend si l'on applique la 1<sup>ère</sup> loi de Fourier à la conduction thermique le long du film métallique réalisant le lien thermique. Cette loi stipule que le flux de puissance évacuée par unité d'aire  $s$  est proportionnel au gradient spatial de la température :

$$\frac{P_0}{s} = K \frac{dT}{dx} \quad \text{\{F.9\}}$$

où  $x$  est la direction de l'écoulement, et  $K$  est la conductibilité thermique du matériau (en l'occurrence de l'or en film mince). Mais la conduction thermique des métaux à basse température est bien connue pour varier linéairement avec la température ( $K = kT$ ), ce qui fait qu'en intégrant l'équation {F.9} de  $T_0$  à  $\bar{T}$ ,

$$\frac{P_0}{s} \int_0^L dx = k \int_{T_0}^{\bar{T}} T dT, \quad \text{\{F.10\}}$$

on aboutit à la loi {F.8}.

Pratiquement, on s'arrange expérimentalement pour limiter les excursions thermiques  $\Delta T$  en dessous d'un millikelvin environ, pour des températures moyennes valant au minimum 400 mK. Pour déterminer la conductance effective  $k$ , définie telle que  $\delta P = k \delta T$ , il suffit de différencier la relation {F.8}, pour obtenir au voisinage de  $T = \bar{T}$  :

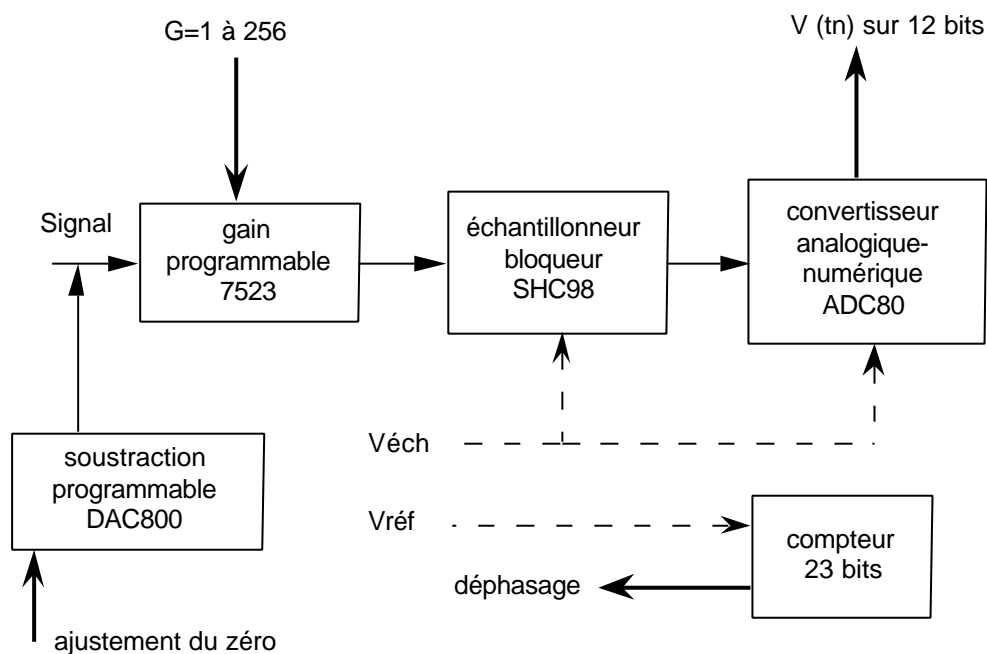
$$\delta P = 2 \rho \bar{T} \delta T \quad \text{\{F.11\}}$$

si bien qu'on trouve finalement la loi de variation de la conductance  $k$  :

$$k = 2 pT = aT \propto T \quad \{F.12\}$$

Dans le cas de notre nanocalorimètre, la fuite thermique est constituée de quatre bandes d'or de 100 nm d'épaisseur (voir la figure D-3). Le coefficient  $a$  vaut environ 100 nW/K<sup>2</sup>.

## 2- Dispositif expérimental réalisé

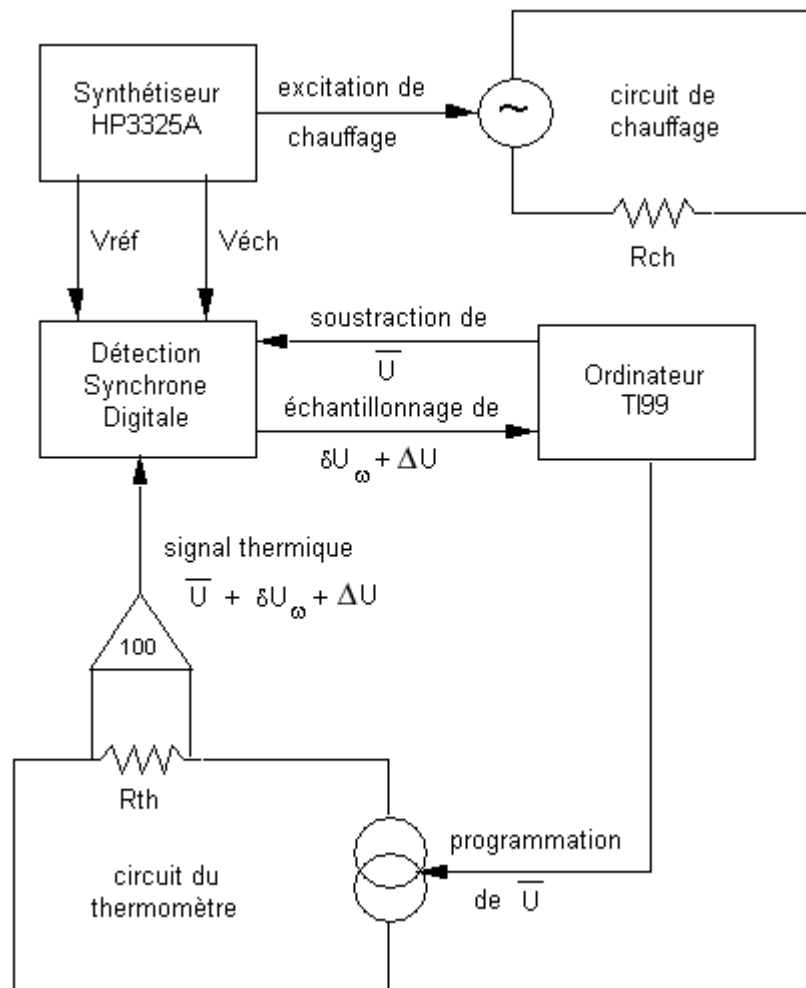


*Figure F-2 : Schéma de principe du circuit d'acquisition synchrone, pour les mesures simultanées de la chaleur spécifique et de l'effet magnétocalorique.*

Comme l'indique la relation {F.6}, il suffit pour mesurer  $C_B$  et  $a_M$  de déterminer expérimentalement l'amplitude  $\delta T$  et l'écart  $\Delta T$  en fonction d'un champ magnétique dérivant. Le principe de la mesure de  $dT(t)$  est identique à celui décrit sur la figure D-4, et le schéma de principe de l'électronique d'acquisition (cf. figure D-5) est présenté sur la figure F-2. La différence réside dans la mesure de la variation de la composante continue,  $\Delta T$ . Pour réaliser cette mesure, la détection synchrone digitale



est équipée d'un dispositif programmable pour soustraire la plus grosse partie de la composante continue, due à la valeur moyenne  $\bar{T}$ . De la sorte, il est possible de mesurer avec une bonne dynamique à la fois les petits écarts  $\Delta T$  et la petite oscillation  $\delta T$ , qui sont de l'ordre de, ou très inférieures, au millikelvin (à comparer avec 400 mK au moins).



**Figure F-3** : Schéma du circuit de commande. L'ordinateur choisit la valeur de la composante continue en ajustant le courant circulant dans le circuit du thermomètre. Le signal thermique bas-niveau (quelques mV), est amplifié, puis envoyé dans la détection synchrone digitale. Celle-ci, synchronisée avec l'excitation de chauffage, échantillonne le signal soustrait de sa composante continue.

Les fréquences thermiques utilisées sont voisines de 5 Hz. Les signaux sont moyennés sur 16 périodes, ce qui correspond à un temps d'acquisition d'environ 2 secondes. Pour que les calculs de Fourier ne ralentissent pas le balayage, de façon à obtenir une bonne densité de points de mesure, tout en maintenant un temps de moyennage suffisamment long, on effectue les calculs de Fourier dans l'intervalle de temps disponible entre deux échantillonnages synchrones. Pour un nombre  $N_{éch} = 160$ , ce temps disponible vaut environ 1 ms, ce qui suffit pour effectuer des opérations en virgule fixe, à l'aide d'un code écrit en assembleur.

La figure F-3 présente le principe du circuit d'acquisition mettant en œuvre la détection synchrone. Par souci de simplicité, le circuit de mesure de la puissance de chauffage a été omis, de même que le pont de mesure des résistances des thermomètres échantillon et étalon. Il faut juste préciser que la DSD synthétise elle-même le signal de synchronisation  $V_{éch}$ , à partir d'un signal 1 MHz fourni par le générateur de fonctions Hewlett-Packard 3325A, et sur programmation de l'ordinateur.

Lors des expériences d'effet magnétocalorique, le champ magnétique est généré par un aimant supraconducteur 7 teslas. Au cours de nos travaux, le courant a été fourni par deux types d'alimentation : soit au moyen d'une batterie, comme lors de la thèse de Giancarlo Faini [91] et les travaux qui suivirent (Réfs. P5, et P8 à P12), soit au moyen d'une alimentation programmable 100 ampères construite en technologie linéaire au cours de la thèse de François Tsobnang [70] (et Réfs. P14 à P16). Le choix d'une alimentation n'est pas indifférent. En effet, lors du balayage du champ magnétique, l'influence des réchauffements parasites dus à l'effet Foucault doit être minimisé au maximum. Il faut donc disposer d'une alimentation de courant capable de forts ampérages et possédant une grande stabilité, de l'ordre de  $10^{-6}$  en valeur relative. Cette contrainte exclut les alimentations à découpage, trop bruyante. Les meilleures performances de notre dispositif ont été obtenues à l'aide d'une batterie (voir la référence P12). L'inconvénient est la lourdeur de la méthode (il faut recharger périodiquement la batterie), et le manque d'autonomie (moins d'une heure).

Les performances du dispositif ont été fortement améliorées en équipant le cryostat hélium-3 de filtres capacitifs de traversée, qui ont permis de réduire significativement le bruit radiofréquence de l'environnement. À une température moyenne de 400 mK, les variations  $\delta a_M$  minimales détectables sont d'environ 20 pJ/T, ce qui correspond à des échauffements  $\Delta T$  d'environ 2  $\mu$ K, et à des puissances  $\Delta P$  voisines de 50 fW.

## Partie G

# UN DIAGRAMME DE PHASES ARBORESCENT

### 1- Effet magnétocalorique et structure fine

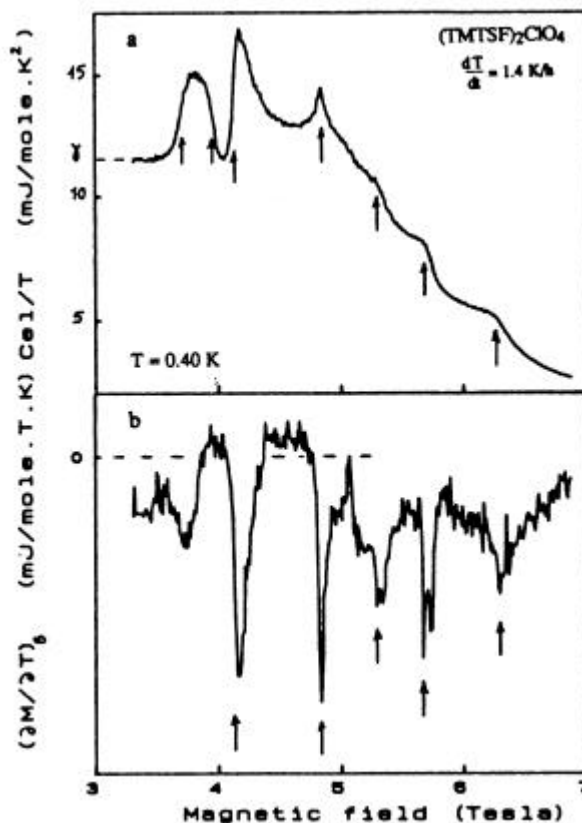
À la suite de la découverte des plateaux d'effet hall dans le  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  [25,26], de nombreux travaux expérimentaux ont été consacrés à l'étude de cet effet spectaculaire, aussi bien dans ce composé que dans les sels à base de  $\text{PF}_6$  et de  $\text{ReO}_4$  sous pression (voir le §B-2, et [23]). Les mesures de transport indiquaient l'apparition d'oscillations quantiques au-dessus du champ magnétique seuil, mais ce n'est qu'à la suite de nos mesures calorimétriques ([92], Réfs. P2 et P3) et simultanément des mesures de l'aimantation [29], que la nature thermodynamique de ce phénomène quantique fut révélée : il s'agit réellement d'une cascade de transitions de phases induites par le champ magnétique. Les mesures magnétiques caractérisèrent indépendamment ces phases comme des ondes de densité de spin [17,18].

Pourtant les phases ODS induites allaient encore offrir à l'expérimentateur une propriété inattendue, découverte par Ribault : lorsque qu'un échantillon de  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  est préparé dans un état très "relaxé" (refroidi à une vitesse  $dT/dt=0.4$  K/h, voir le §B-2) il présente des paliers de Hall négatifs, en plus des paliers (à peu près) quantifiés [33] (figure B-8).

Ce rebondissement nous a incités à caractériser ce phénomène au moyen d'investigations thermodynamiques. Les résultats préliminaires de ma thèse IIIème cycle (non publiés) indiquaient un comportement thermique anormal entre deux transitions ODS successives. Ce comportement apparaissait distinct des anomalies principales de la chaleur spécifique. De plus ces dernières semblaient survenir à des champs seuils légèrement différents de ceux caractérisés par les anomalies d'effet Hall. C'est pour élucider ce désaccord apparent que nous avons entrepris des mesures de l'effet magnétocalorique.

Nos premières mesures mirent en évidence une cascade d'événements exothermiques (resp. endothermiques) au fur et à mesure que le système entre dans les phases ODS successives, à champ magnétique croissant (resp. décroissant)

[Réf. P4]. Ces mesures furent réalisées à l'aide d'une technique expérimentale plus rudimentaire que celle présentée dans la Partie F : il s'agissait simplement de mesurer l'évolution de la température moyenne de l'échantillon en cours de balayage du champ, sans produire d'oscillation thermique. Ce type de mesure interdisait donc de connaître la valeur de la chaleur spécifique dans le même temps.



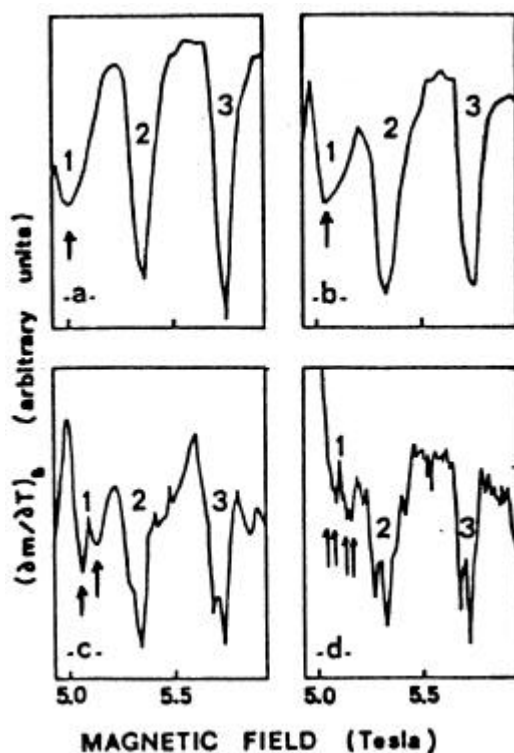
*Figure G-1 : Mesure simultanée de la chaleur spécifique électronique  $C_{el}/T$ , et du coefficient isochope de l'aimantation  $(\partial M/\partial T)_B$ , en fonction du champ magnétique  $B$ , à une température moyenne de 400 mK, et pour une vitesse de trempe lente :  $dT/dt=1.4$  K/h [70]. Le paramètre  $g$  caractérise la phase métallique normale.*

Le résultat fut que ces mesures semblaient révéler une nouvelle cascade de transitions, décalée de celle déterminée par les autres mesures thermodynamiques [Réf. P4]. D'autres mesures de l'effet magnétocalorique dans le  $(TMTSF)_2ClO_4$ , faisant appel à la même méthode, confirmèrent ce comportement [93,91, Réf. P5]. Mais étant donné le soupçon qui pesait sur des déterminations réalisées dans des

états de trempe différents, nous avons mis au point le dispositif expérimental présenté dans la Partie F, de façon à pouvoir mesurer simultanément la chaleur spécifique  $C_B$  et le coefficient isochope de l'aimantation  $(\partial M/\partial T)_B$  en fonction d'un champ magnétique dérivant, ce pour un état de refroidissement bien caractérisé.

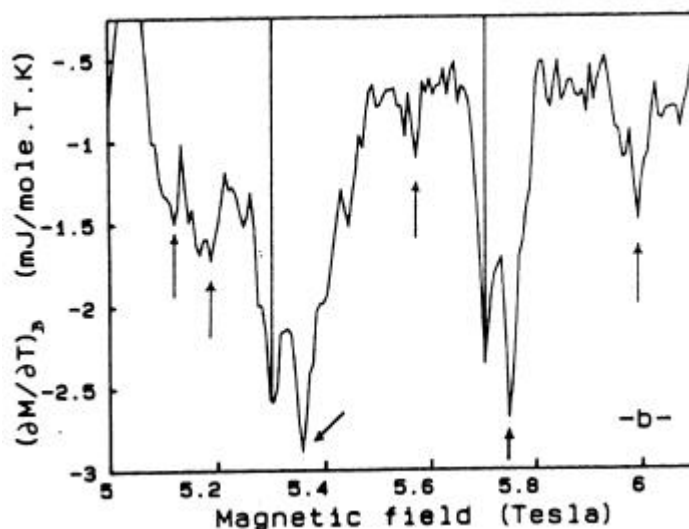
Nos résultats ont été présentés dans les Réfs. P8 à P12, puis dans les Réfs. P14, P15 et [70].

— Ils montrent tout d'abord que les anomalies principales de  $(\partial M/\partial T)_B$  sont associées aux anomalies de la chaleur spécifique [Réf. P11,70] (flèches sur la figure G-1). Le coefficient isochope est négatif. L'aire de chaque anomalie représente la variation d'entropie au passage dans une sous-phase (voir §F). Cette entropie est négative, ce qui montre que l'entropie du système électronique diminue d'un état ordonné à l'autre. Des pics de la chaleur spécifique sont associés aux transitions du premier ordre entre les sous-phases [Réfs. P2 et P3].



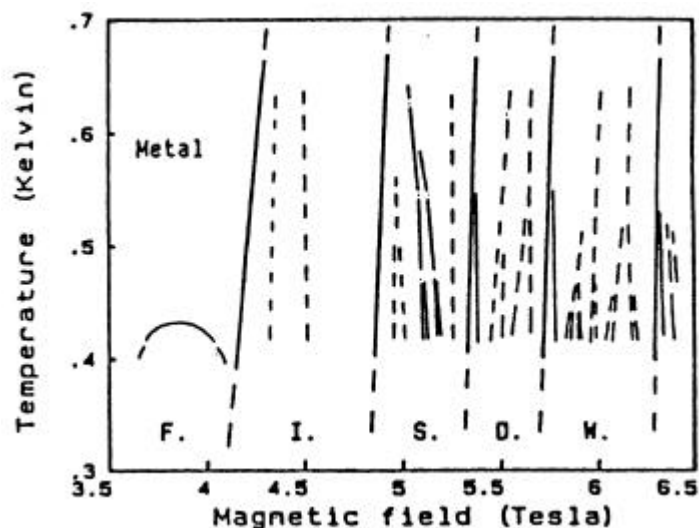
*Figure G-2 : Les anomalies de  $(\partial M/\partial T)_B$  associées au passage des transitions entre sous-phases ODS changent de forme au fur et à mesure que la température est abaissée, pour  $T=625$  (-a-),  $545$  (-b-),  $470$  (-c-), et  $425$  (-d-) mK. On observe un dédoublement des anomalies, itératif pour l'anomalie n°1 (flèches) [Réf. P9].*

— Mais pour un état de refroidissement suffisamment lent ( $dT/dt=1.4$  K/h), de nouvelles anomalies de  $(\partial M/\partial T)_B$  apparaissent (figures G1b, G-2 et G3). La figure G1b montre qu'à une anomalie de  $C_B$  peuvent correspondre plusieurs anomalies de  $(\partial M/\partial T)_B$ ; au contraire il apparaît de nouvelles anomalies entre deux transitions. Ceci est plus apparent sur la figure G-2, qui montre comment les transitions se dédoublent par dichotomie lorsque la température diminue de 625 à 425 mK. La transition indexée #1 subit même un processus itératif (flèches de la figure G-2).



*Figure G-3 : Le coefficient isochamp est présenté au voisinage des lignes de transition les plus arborescentes. Les lignes verticales correspondent aux anomalies de la chaleur spécifique, qui définissent les transitions que nous baptisons "entières". Les transitions semblent se séparer par dichotomie. Les doublets présentent toujours un pic fort-champ d'amplitude plus grande que son jumeau (flèches) [Réf. P12].*

Ce processus de dédoublement conduit à l'observation d'un grand nombre de doublets, comme indiqué sur la figure G-3. Celle-ci montre un agrandissement autour des lignes de transition les plus foisonnantes, à  $T=425$  mK. Les lignes verticales indiquent la position des anomalies de la chaleur spécifique, qui définissent les lignes de transition dites "entières" (voir le §B-3). Un fait remarquable est que chaque doublet voit son pic fort-champ plus prononcé que son jumeau bas-champ (flèches sur la figure G-3). La courbe G-3 n'est pas sans présenter un caractère auto-cohérent.



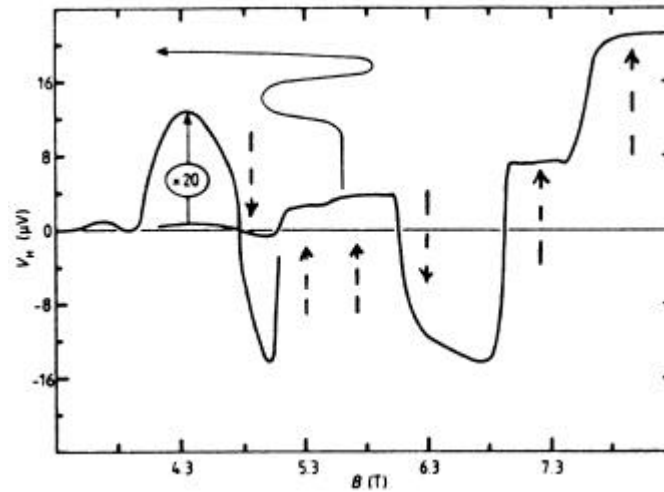
*Figure G-4 : Diagramme de phases arborescent du  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  pour l'état de refroidissement  $dT/dt=1.4$  K/h [Réf. P11].*

L'ensemble de ces résultats nous a permis de mettre en évidence le diagramme de phases arborescent du  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ , présenté sur la figure G-4, pour une vitesse de trempe  $dT/dt=1.4$  K/h [Réf. P11].

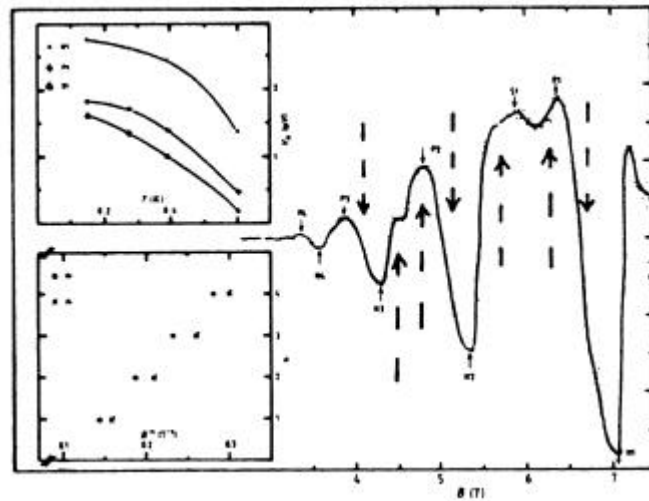
## **2- Périodicités impaires**

Il est intéressant de confronter nos résultats aux mesures de transport, ainsi qu'aux prédictions théoriques proposés pour interpréter nos résultats.

Notons tout d'abord que l'existence de nouvelles phases ODS permet d'attribuer un caractère thermodynamique aux événements révélés par les paliers de Hall négatifs [33]. Nous étudierons dans les Parties H et I l'effet du désordre d'anion sur le diagramme arborescent, mais nous voulons ici souligner l'apparente régularité des plateaux d'effet Hall. Les figures G-5 et G-6 présentent respectivement les paliers de la tension de Hall  $V_H$  en fonction du champ magnétique, dans le  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  à  $T=0.1$  K et  $dT/dt=0.4$  K/h [33], et dans le  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$  à  $T=150$  mK et sous une pression  $P=10.5$  kbar [35].



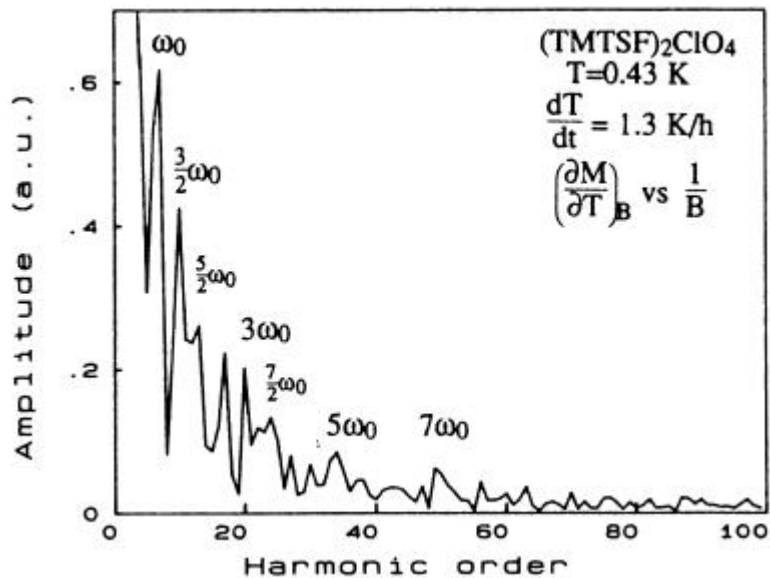
*Figure G-5 : Effet Hall du  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  pour l'état de refroidissement  $dT/dt=0.4$  K/h. Des plateaux quantifiés sont observés au-dessus du champ magnétique seuil, et des plateaux negatifs apparaissent pour cet état de très faible désordre anionique. Noter les séquences ternaires : un plateau négatif, suivi de deux plateaux positifs [33,23].*



*Figure G-6 : Effet Hall du  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$  sous pression. Les plateaux sont moins bien définis que pour le composé perchloraté, mais les mêmes séquences sont observées : un plateau négatif, suivi de deux plateaux positifs [35].*



Il apparaît clairement au vu de ces résultats que la tension de Hall présente plusieurs séquences du type : une anomalie négative (flèches vers le bas), suivie de deux anomalies positives (flèches vers le haut), pour les deux composés considérés (figures G-5 et G-6).



*Figure G-7 : Transformée de Fourier de la courbe G-3, dans la symétrie cyclotron :  $(\partial M / \partial T)_B$  vs  $1/B$ . Noter la prééminence des périodicités impaires.*

Cette périodicité ternaire (impaire) est confortée par nos études magnétocaloriques. La figure G-7 montre par exemple la transformée de Fourier de la courbe G-3, faisant apparaître une série d'harmoniques. La "fréquence"  $\omega_0$  correspond à peu près à la distance (en  $1/B$ ) séparant les deux anomalies "entières" de la figure G-3. Les harmoniques impaires semblent prédominer.

### **3- Discussion du rôle du libre parcours moyen**

Nous pouvons rapidement faire le point des prédictions théoriques présentés au §B-3, à la lumière de ces résultats.

— Parmi les modèles proposés pour rendre compte de ces phénomènes, seuls le modèle d'emboîtement quantifié d'ordre élevé [62, et Réf. P10] propose une règle de sélection en accord avec l'observations d'harmoniques impaires.

— Le modèle d'emboîtement quantifié propose d'expliquer l'apparition de plateaux de Hall négatifs par une modification de la condition l'emboîtement de la surface de Fermi, lorsque la bande interdite de mise en ordre des anions est suffisamment grande [44]. Mais cette interprétation ne permet pas de rendre compte des faits expérimentaux dans la cas du  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ , qui ne subit pas de mise en ordre. Il faut noter au passage que tous les échantillons de ce dernier composé ne présentent pas "l'anomalie de Ribault" (voir le §B-2), mais elle a été rapportée par plusieurs équipes [35,27,34].

— Le modèle "en interaction" permet de comprendre l'effet Hall négatif sans avoir recours à la mise en ordre des anions, mais il prédit un comportement erratique de la tension de Hall [65,66], ce qui semble en contradiction avec la régularité expérimentale.

— Le modèle de superposition des paramètres d'ordre propose lui aussi de rendre compte du foisonnement des phases ODS [64, 94,95,66 et 67]. Selon cette approche, chaque sous-phase caractérisée thermodynamiquement serait le résultat de la superposition des paramètres d'ordre caractérisant les phases "entière". Il n'y aurait pas dans ce cas de comportement "fractionnaire", mais seulement des ondes de densité non harmoniques [64]. Cette interprétation ne propose pas de règle de sélection, mais elle a prédit un comportement tétracritique [67] que nous allons étudier dans la prochaine Partie.

Le modèle d'emboîtement quantifié d'ordre élevé fait intervenir un effet de résonance entre trois périodicités du système électronique, qui mène à un emboîtement fractionnaire de la surface de Fermi [62] (§B-4). Au contraire du modèle de superposition, il attribue un nombre quantique (rationnel) à chaque sous-phase. Pour que les effets fractionnaires soient observables, il faut que le libre parcours moyen électronique  $l = v_F \tau$  soit suffisamment grand ( $\tau$  est temps de collision et  $v_F$  la vitesse de Fermi). Les conditions d'existence peuvent s'écrire (voir §B-4) :

- $w_C t > 1$  pour une phase entière,
- $w_C t > m$  pour une sous-phase  $s/m$ ,
- $w_C t > mm'$  pour une sous-sous-phase  $s/(m+s'/m')$ , et ainsi de suite.

Dans un système réel, les effets du désordre brouilleront les phase rationnelles, et seules un petit nombre d'entre elles pourront exister en pratique. Dans le cas du  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ , la mobilité électronique  $\mu$  dans la phase ODS a été évaluée autour de  $10^5 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  [24] ce qui veut dire que  $w_C t = mB$  vaut environ 50 à 5 teslas, ce qui rend plausible l'observation des effets "fractionnaires" avec des nombres  $m$  et  $m'$  de quelques unités.

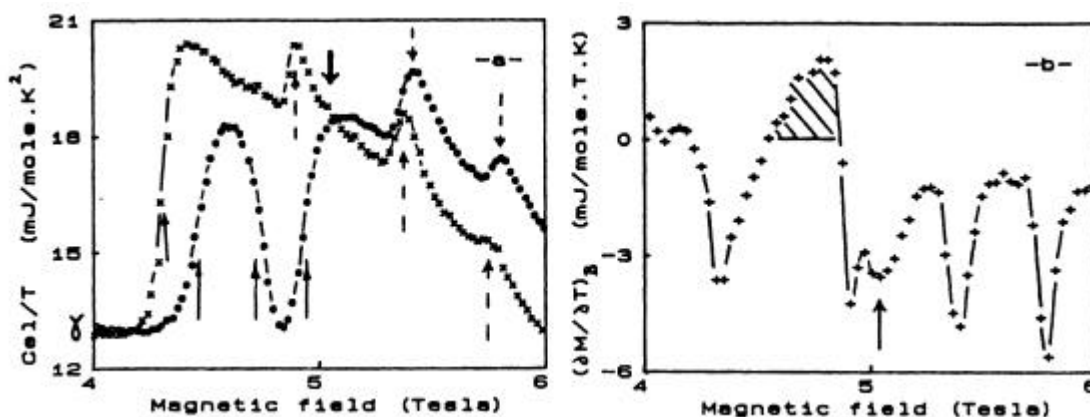
Dans le cas du  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ , on s'attend à des valeurs comparables pour les meilleurs monocristaux. Mais la transition de mise en ordre des anions  $\text{ClO}_4$  à 24 kelvins fournit un outil d'analyse extrêmement précieux qui permet de faire varier très facilement le libre parcours moyen électronique: Lorsque la vitesse de refroidissement à travers la transition est élevée, la taille des domaines ordonnés diminue, et le libre parcours moyen électronique doit décroître (figure B-5), tout au moins dans la première gamme de vitesses (régimes a- et b-). On s'attend donc à ce que les phases "fractionnaires" soient brouillées progressivement au fur et à mesure que la vitesse de refroidissement augmente. Nous compléterons cette étude dans la Partie I.

## Partie H

# MISE EN ÉVIDENCE D'UN POINT TÉTRACRITIQUE

### 1- Réentrance partielle de la phase métallique

Les études magnétocaloriques de la Partie G se sont intéressées au foisonnement des lignes de transition du  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  à basse température. Nos mesures simultanées de la chaleur spécifique et de l'effet magnétocalorique ont révélé un nouveau comportement multicritique au sein du diagramme arborescent, au voisinage de l'une des réentrances partielles de la phase métallique dans les phases ODS quantifiées. Ces travaux ont été menés par François Tsobnang dans le cadre de sa thèse de doctorat [70], sous ma direction. Cette partie concernera plus spécifiquement la mise en évidence du point tétracritique, alors que la suivante étudiera l'effet de la mise en ordre des anions non seulement sur lui mais aussi sur les autres manifestations des états ordonnés du composé perchloraté.

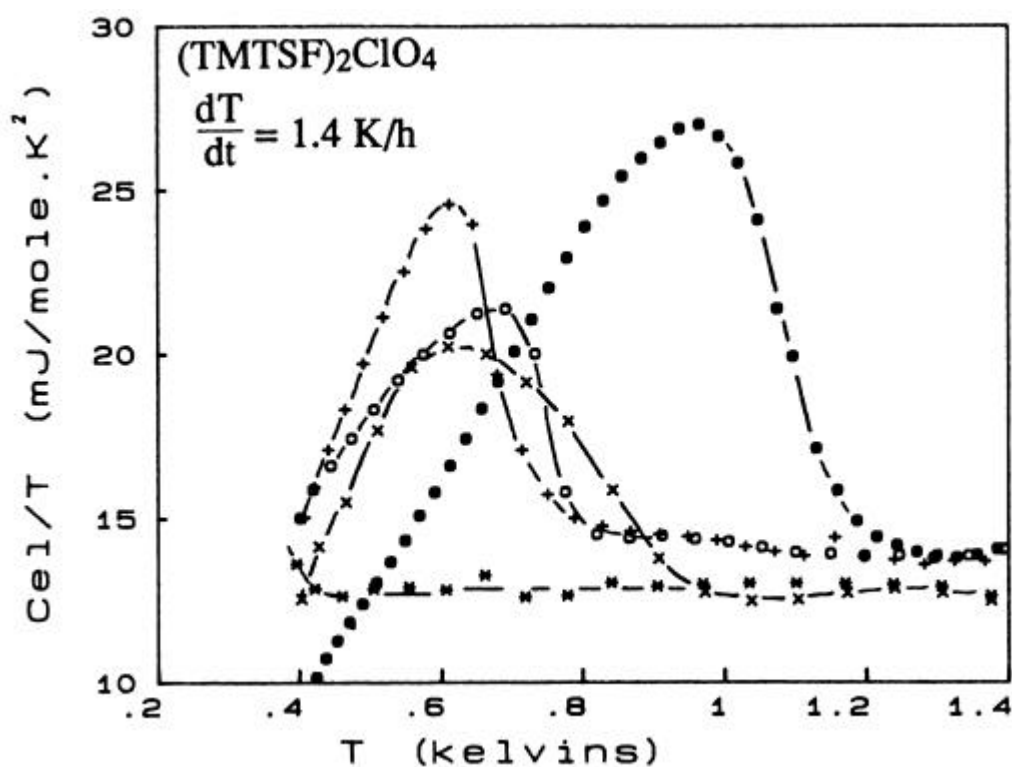


*Figure H-1 : Chaleur spécifique électronique  $C_{el}/T$  (-a-) et coefficient isochamp  $(\partial M/\partial T)_B$  (-b-) en fonction du champ magnétique, aux températures  $T=0.61$  (x),  $0.70$  (o) et  $0.62$  K (+).  $dT/dt=1.4$  K/h [Réf. P14].*

Tout d'abord nous présentons les évidences expérimentales de l'existence d'un point de réentrance de la phase métallique au voisinage de la limite entre deux phases ODS.

— La chaleur spécifique montre un retour à la phase métallique normale à la suite d'une première incursion dans une sous-phase ODS [Réf. P14] :  $C_{el}/T$  vs.  $B$  présente un retour à la valeur  $g$  (figure H-1a; voir aussi la courbe G-1).

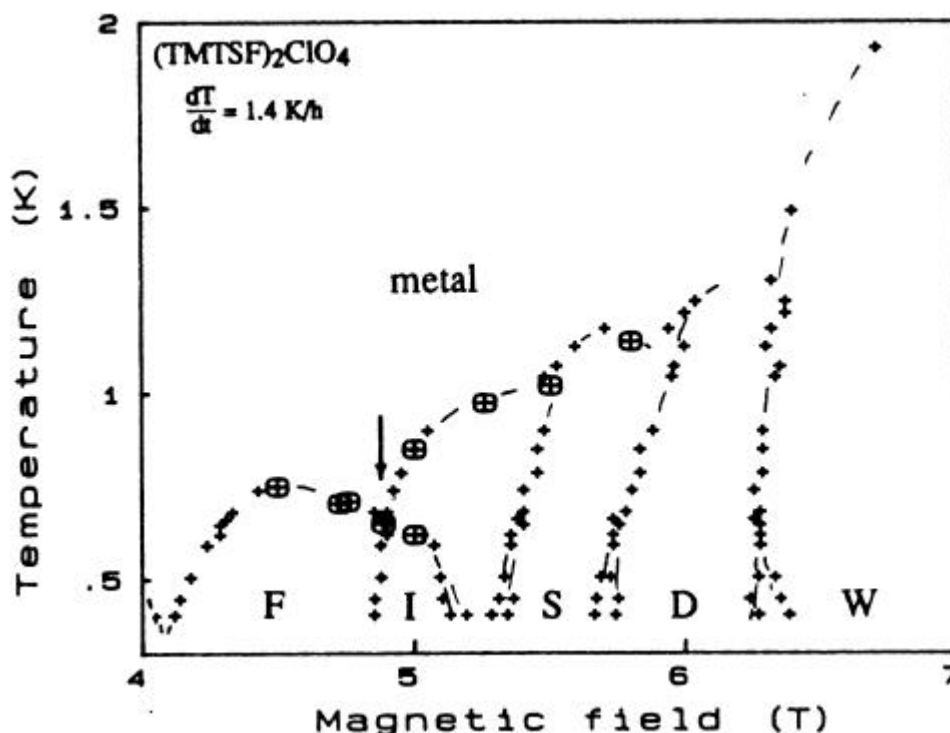
— De même que pour la figure G-1, les transitions entre les phases ODS sont caractérisées par des variations d'entropie négatives. Mais l'aire hachurée sur la figure H-1b traduit une variation localement positive : cela signifie que la température critique de la transition métal-ODSIC atteint une valeur maximale à l'intérieur d'une phase ODS, avant de décroître vers le point de réentrée partielle ;



*Figure H-2 : Variation non monotone de la température critique à la transition métal-ODSIC du  $(TMTSF)_2ClO_4$ .  $C_{el}/T$  vs  $T$ ,  $dT/dt = 1.4$  K/h, à  $B=4.0$  (\*),  $4.75$  (o),  $4.90$  (+),  $5.0$  (x) et  $5.5$  (·) teslas. L'anomalie très large à  $5$  T correspond à deux transitions de  $T_c$  très proches (voir §1). De  $4$  à  $4.75$  teslas, la température critique augmente de  $<0.4$  à  $0.75$  K, avant de redescendre aux alentours de  $0.65$  K à  $B=4.90$  T. Elle augmente ensuite aux champs plus forts [70].*

— Les mesures de la chaleur spécifique électronique en champ fixe permettent de mettre en évidence une variation non monotone de la température critique (figure H-2), qui décroît localement aux alentours du point de réentrée.

## 2- Manifestation du comportement tétracritique



*Figure H-3 : Le diagramme de phases arborescent du  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  est présenté entre 4 et 7 T ;  $dT/dt=1.4\text{K/h}$ . Le point de réentrance partielle de la phase métallique dans les phases ODSIC est indiqué par la flèche. Il correspond au point de rencontre de quatre lignes critiques, nous l'avons baptisé point "tétracritique"[70].*

Le point de réentrance partielle est indiqué par une flèche sur la figure H-3, qui montre le diagramme de phases du  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  à  $dT/dt=1.4\text{K/h}$ . Le point de réentrance partielle possède en fait une structure complexe :

-1- Tout d'abord, l'anomalie de la courbe correspondant au champ  $B=5$  teslas est plus large que les autres : Elle résulte de deux transitions de phase très rapprochées, de manière analogue au point de changement de régime de couplage (figure E-7). Les deux transitions sont figurées par des croix cerclées sur la figure H-3. Le point à plus basse température (5T, 0.65K) appartient ainsi à une nouvelle ligne de transition, qui sépare deux sous-phases ODSIC. Cette ligne est remarquable à plus d'un titre : - elle présente une pente opposée de ses voisines; - elle est très foisonnante (voir les figures G-2 et G-3) [Réfs. P12 et P14] ; - et enfin, comme nous le verrons dans la Partie I, elle disparaît lorsque le désordre augmente. Cette ligne apparaît comme une quatrième ligne de transition au voisinage du point de

réentrance partielle, en plus des deux segments de ligne métal-ODSIC, et du segment entre deux sous-phases.

-2- Les mesures à température fixée confirment l'existence de cette quatrième ligne. Celle-ci correspond à l'anomalie secondaire de  $(\partial M/\partial T)_B$ , en forme de pic arrondi (flèche sur la figure H-1b).

Le point de réentrance partielle constitue donc le point de rencontre de quatre lignes critiques. Deux d'entre elles sont des lignes du second ordre séparant le métal de deux phases onde de densité de spin, et deux autres entourent une phase "intermédiaire", située aux confins de deux sous-phases ODSIC. En suivant la terminologie de Griffiths [96], nous pouvons appeler un tel point critique qui sépare quatre phases différentes un point "tétracritique".

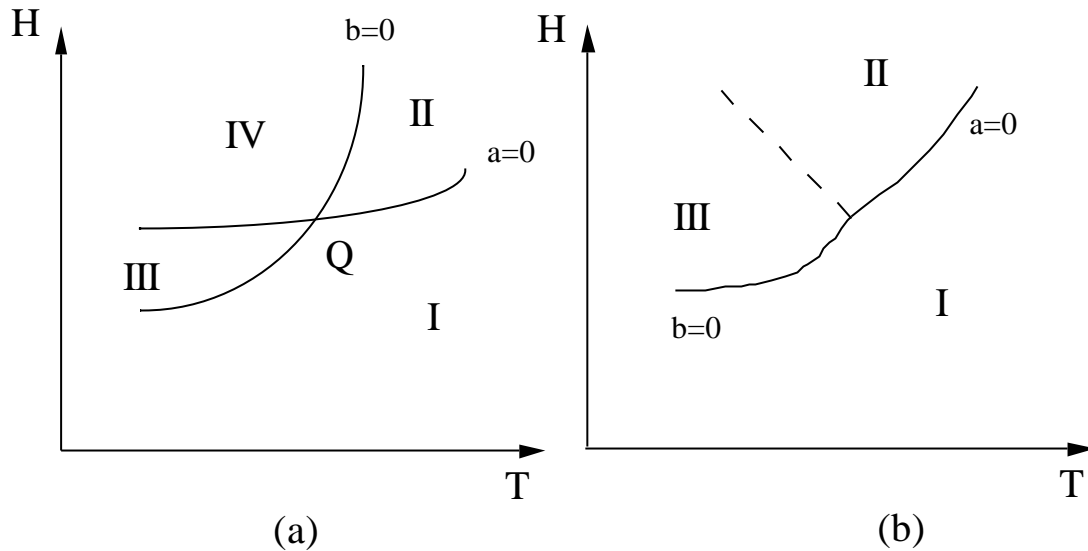
L'existence du point de rencontre de quatre lignes critiques soulève la question de l'ordre des transitions correspondantes. Pour satisfaire la règle des phases de Gibbs, qui stipule qu'un corps simple ne peut exister sous plus de trois phases simultanément, il faut supposer que les quatre lignes sont du second ordre. Dans ce cas, les transitions sont continues et les paramètres d'ordre sont tous nuls au point critique; on ne peut pas alors parler de coexistence des quatre phases, si bien que la règle de Gibbs ne serait pas violée.

Le modèle "standard" des phases ODSIC que nous avons présenté au §B-3 ne fournit pas d'explication du point tétracritique, il prédit seulement une seule ligne de transition du premier ordre entre les sous-phases ODSIC, se détachant de la ligne second-ordre métal-ODSIC à partir d'un point bicritique ("tricritique" au sens de Griffiths).

### **3- Un modèle champ-moyen des points tétracritiques**

On peut aisément décrire un comportement tétracritique dans le cadre de la théorie de Landau des transitions de phases du second ordre, faisant intervenir deux paramètres d'ordre couplés biquadratiquement [10,97,98]. Le formalisme a été appliqué à la description des phases "intermédiaires" observées dans les pérovskites antiferromagnétiques anisotropes [99].

Les diagrammes des instabilités sont présentés sur la figure H-4 :



*Figure H-4 : Diagramme des instabilités pour deux paramètres d'ordre couplés biquadratiquement. la phase I est la phase désordonnée. (a) le couplage est attractif, si bien qu'une phase "intermédiaire" peut apparaître (phase IV), caractérisée par la superposition des deux paramètres d'ordre. (b) Le couplage est répulsif, et la phase "intermédiaire" disparaît.*

On peut écrire le développement de Landau de l'enthalpie libre  $\Delta G$  en fonction des deux paramètres d'ordre couplés,  $D_1$  et  $D_2$ , sous la forme :

$$\Delta G = aD_1^2 + bD_2^2 + cD_1^4 + 2dD_1^2D_2^2 + eD_2^4 \quad \{H.1\}$$

où les paramètres  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  et  $e$  sont des paramètres phénoménologiques, fonctions du champ  $H$  et de la température  $T$ . On se place dans le cas homogène où  $D_1$  ni  $D_2$  ne dépendent pas de la position. Le paramètre  $d$  décrit le couplage biquadratique.

La phase I, de plus haute symétrie, est définie par ( $D_1=0$  ;  $D_2=0$ ). Les phases II et III sont définies respectivement par ( $D_1 \neq 0$  ;  $D_2=0$ ) et ( $D_1=0$  ;  $D_2 \neq 0$ ). Les lignes de transition séparant la phase I des phases II et III sont définies par les relations :

$$a(H_1, T_1) = 0 \quad \{H.2\}$$

$$b(H_2, T_2) = 0 \quad \{H.3\}$$

caractéristiques de transitions continues. Les coefficients  $a$  et  $b$  doivent changer de signe au passage des courbes définies respectivement par les relations {H.2} et {H.3}. Celles-ci décrivent des transitions continues à condition que  $c$  et  $e$  soient positifs, de façon à assurer la stabilité du système au voisinage des transitions. Si



les deux lignes  $\lambda$  se croisent en un point Q (figure H-4a), alors le plan  $(H, T)$  peut se diviser (localement) en quatre quadrants. Les situations peuvent être les suivantes [97] :

— Cas  $d=0$  (figure H-4a). Une phase IV dite "intermédiaire", définie par  $(D_1 \neq 0 ; D_2 \neq 0)$ , peut apparaître dans le 4ème quadrant ( $a < 0$  et  $b < 0$ ) du diagramme  $H-T$ .

— Cas  $d < 0$ . La phase IV est stable car les deux ordres se favorisent mutuellement. Elle peut même s'étendre au-delà du 4ème quadrant de la figure H-4a.

— Cas  $d > 0$ . La phase IV existe toujours si le couplage est inférieur à un seuil critique :  $d < d_c = (ec)^{1/2}$ . Son domaine d'existence se rétrécit à l'intérieur du 4<sup>ème</sup> quadrant.

— Cas  $d > 0$ . La phase IV disparaît si le couplage dépasse le seuil  $d_c$ . En général, une transition de phase du premier ordre se produit au passage de la phase II vers la phase III, quelque part dans le 4<sup>ème</sup> quadrant, à une frontière définie par la relation :

$$a = b \left( \frac{c}{e} \right)^{1/2} < 0. \quad \{H.4\}$$

Cette présentation est la plus simple qui permette de décrire un point tétracritique défini par la superposition de deux paramètres d'ordre couplés [10, 97, 98]. Toutefois, l'approximation champ moyen placée à la base de cette description, inhérente au modèle de Landau des transitions de phases, est bien sûr insuffisante pour décrire un phénomène multicritique de cette nature. En particulier, les théories de champ moyen sont bien connues pour être incapables de prédire correctement les pentes des lignes de transition au voisinage de points multicritiques.

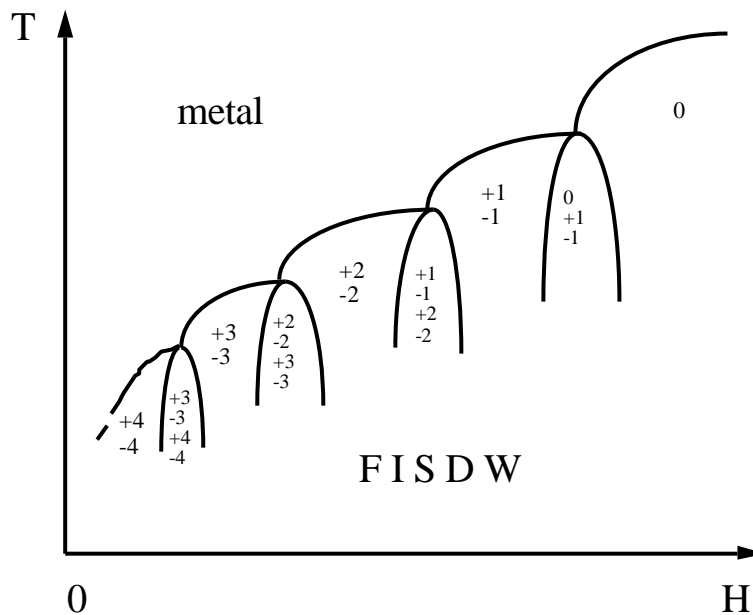
### Le modèle de Lebed' du diagramme arborescent

Lebed' décrit le diagramme arborescent du  $(TMTSF)_2ClO_4$  (Partie G) à l'aide d'une description qui est en substance la même que la précédente [67]. Il considère que les deux paramètres d'ordre  $D_{n_0}$  et  $D_{n_0+1}$  de deux phases ODSIC voisines, décrites par les nombres quantiques  $n_0$  et  $n_0+1$ , sont couplés du fait d'un processus "Umklapp". Le développement de Landau de l'enthalpie libre est alors similaire à la relation {H.1} :

$$DG = a \left[ (T - T_{n_0}) |D_{n_0}|^2 J_{n_0}^2(I) + (T - T_{n_0+1}) |D_{n_0+1}|^2 J_{n_0+1}^2(I) \right] +$$

$$\begin{aligned}
 &+ b \left[ 6|D_{n_0}|^4 J_{n_0}^4(I) + 6|D_{n_0+1}|^4 J_{n_0+1}^4(I) \right. \\
 &\quad \left. + 8|D_{n_0}|^2 |D_{n_0+1}|^2 J_{n_0}^2(I) J_{n_0+1}^2(I) \right] \quad \{H.5\}
 \end{aligned}$$

où les coefficients sans dimension  $a$  et  $b$  sont identiques pour chaque phase et sont sans influence sur le diagramme de phase; où les  $J_n(I)$  sont des fonctions de Bessel du  $n^{\text{ème}}$  ordre; où  $I=8t_b/w_c$  est un paramètre sans dimensions ; et où  $T_{n_0}$  et  $T_{n_0+1}$  sont les températures critiques champ-moyen des phases  $n_0$  et  $n_0+1$ .



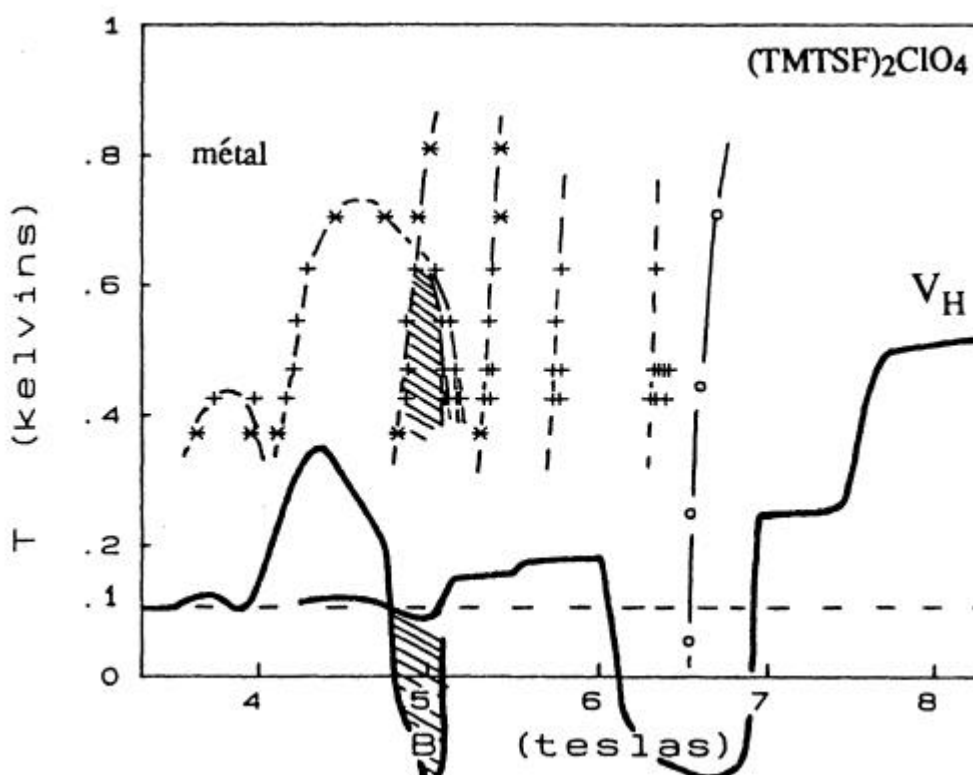
*Figure H-5 : Diagramme de phases de Lebed' [67].*

Le résultat du modèle est porté sur la figure H-5, qui montre une succession de points tétracritiques et de phases "intermédiaires", correspondant à la superposition des paramètres d'ordre. Une phase "pure" est décrite par les nombres quantiques entiers  $\pm n$ , alors qu'une phase "intermédiaire" entre les phases ODS  $n_0$  et  $n_0-1$  est décrite par quatre nombres quantiques :  $n_0, -n_0, n_0+1$  et  $-(n_0+1)$  [67].

Cette interprétation théorique est attrayante par sa simplicité, mais elle n'explique que très partiellement le foisonnement des lignes de transition. En effet, le modèle est capable de prédire comment deux sous-phases ODSIC adjacentes pourraient coexister au sein d'une phase "intermédiaire", mais il ne décrit pas l'arborescence des lignes de transition observées au fur et à mesure que la température décroît (Partie G).

## La prédiction de Yakovenko pour l'effet Hall

Le modèle "en interaction" [58-60] (§B-3) permet lui aussi de considérer le cas où plusieurs paramètres d'ordre peuvent se superposer [65,66]. Il prédit que la conductivité de Hall  $s_{xy}$  ne doit pas varier au passage d'une transition vers une phase "intermédiaire", mais plutôt présenter un saut unique quelque part au milieu de celle-ci.  $s_{xy}$  doit alors prendre la valeur correspondant à la sous-phase ODSIC dont le paramètre d'ordre est dominant [66].



*Figure H-6 : Le diagramme de phases du  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  que nous déterminons à  $dT/dt=1.4 \text{ K/h}$  est présenté avec des symboles + et \*; en regard de l'effet Hall négatif obtenu à  $T=0.1 \text{ K}$  et  $dT/dt=0.4 \text{ K/h}$ , indiqué par des traits continus (la première partie de la courbe est reproduite grossie 30 fois) [33]. La partie du diagramme décrivant la phase "intermédiaire" est représentée en traits hachurés. Le premier plateau négatif de la tension Hall est également hachuré : On peut constater que les deux zones semblent bien correspondre. Cela signifie que la tension Hall présente un palier à la traversée de chaque ligne déduite des mesures thermodynamiques, contrairement à une prédiction du modèle de superposition des paramètres d'ordre, qui stipule que la tension  $V_H$  devrait présenter un saut unique quelque part à l'intérieur de la phase "intermédiaire" [65,66].*

Selon ce modèle, les diagrammes de phases établis à partir des mesures thermodynamiques doivent présenter à basse température plus de lignes que les diagrammes déduits des mesures de transport. Or nous présentons sur la figure H-6 les mesures de la tension de Hall effectuées par Ribault à  $T=0.1$  K et  $dT/dt=0.4$  K/h [33], vis-à-vis de notre diagramme de phases à  $dT/dt=1.4$  K/h [Réf. P14]. Il apparaît que dans la phase "intermédiaire" en dessous du "point tétracritique" (représentée en hachuré sur la figure), non seulement la tension de Hall ne présente pas qu'un seul saut, mais en plus elle devient négative dans la zone considérée.

Cette observation expérimentale semble en apparence contradiction avec la prédiction sur le comportement de l'effet Hall. Cependant on ne peut pas tirer de conclusion définitive. Pour ce faire, il faudrait réaliser une expérience où l'on mesure simultanément la chaleur spécifique et l'effet Hall, pour que l'état de trempe de l'échantillon soit identique. Il faut ajouter que la situation expérimentale est compliquée par la présence de la bande interdite de mise en ordre des anions. La prédiction du modèle "en interaction" devrait toutefois rester valide dans le cas du composé  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ , qui ne subit pas de mise en ordre.

## Partie I

# EFFET DU DÉSORDRE D'ANION SUR L'ÉTAT FONDAMENTAL

## 1- Dépairage induit par le désordre d'anions

### Dépairage dans les supraconducteurs conventionnels

Il est bien connu que l'état supraconducteur d'un matériau conventionnel est très peu sensible à la présence d'impuretés non magnétiques. La température critique décroît habituellement de seulement quelques %, ce pour des quantités très importantes d'impuretés, qu'elles soient d'origine structurale ou chimique [100]. En 1959, Anderson a énoncé un théorème pour rendre compte de cette quasi-insensibilité des paires de Cooper au désordre [101] :

*Toute perturbation qui ne brise pas la symétrie par renversement du temps ne modifie pas les propriétés thermodynamiques du système.*

Ce résultat provient de ce que sous l'effet d'un potentiel diffusant (supposé élastique), les états de Bloch  $F_{kS}$  d'un cristal parfait peuvent former une base complète pour décrire des états perturbés exacts  $\Psi_{n\sigma}$  sous la forme :

$$F_{kS} \rightarrow Y_{nS} = \sum_n \langle n|k \rangle F_{kS}$$

où les éléments de matrice  $\langle n|k \rangle$  correspondent à la transformation unitaire qui résout (hypothétiquement) le problème.

L'observation d'Anderson est que l'état quantique  $Y_{nS}$  et l'état  $Y_{nS}^*$  renversé par rapport au temps, sont tous deux des solutions exactes de l'hamiltonien perturbé, avec la même valeur propre. Le résultat est que dans le cas où les centres diffuseurs ne sont pas magnétiques, les interactions électron-électron à l'origine de l'appariement en paires de Cooper sont simplement moyennées sur tous les états participant à l'état  $Y_{nS}$ , sur la surface de Fermi. Paradoxalement, cet effet de brouillage rend l'approximation champ moyen à la base du modèle BCS [54] bien meilleure dans le cas "sale" que dans le cas d'un cristal parfait ! En

effet le désordre a pour effet de réduire les effets d'anisotropie de la surface de Fermi [101].

— Ce schéma n'est plus valide lorsque la perturbation brise la symétrie par renversement du temps [102, 103], comme par exemple en présence d'impuretés magnétiques, décrites par un hamiltonien du type :

$$H_{int} = \sum_i J \sigma_i \cdot S_i$$

où l'interaction d'échange  $J$  couple les spins des quasi-particules aux moments magnétiques des impuretés, ou en présence d'un champ magnétique extérieur, décrit par l'hamiltonien :

$$H_{int} = \frac{1}{2m} (\vec{p} \cdot \vec{A} + \vec{A} \cdot \vec{p})$$

Ces deux types de perturbation ont pour effet de briser les paires de Cooper ( $k_F, \uparrow$ ;  $-k_F, \downarrow$ ), puisqu'elles agissent en sens opposé sur les deux constituants d'une paire. Au contraire du premier cas, il suffit d'une très petite quantité d'impuretés magnétiques pour faire décroître fortement la température critique, pour finalement détruire l'état supraconducteur [100].

### Dépairage dans les composés quasi-unidimensionnels

Instabilité	Composé	P (kbar)	Défauts limites
ODC	TTF-TCNQ	0	0.1 % défauts
ODS	(TMTSF) <sub>2</sub> PF <sub>6</sub>	0	0.1 "
SC Q1D	(TMTSF) <sub>2</sub> PF <sub>6</sub>	12	0.01 "

*Figure I-1 : Comparaison des concentrations de défauts d'irradiation suffisantes pour détruire les instabilités des composés moléculaires TTF-TCNQ [104] et (TMTSF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> sous pression [105].*

La situation est différente lorsque l'on considère un matériau de basse dimensionnalité. Un gaz d'électron unidimensionnel au sein d'un cristal parfait ne pourrait pas s'ordonner du fait des fluctuations, même à température nulle [2] (§B-1). Les systèmes réels qui possèdent une structure très anisotrope comme les composés moléculaires quasi unidimensionnels présentent eux aussi une grande sensibilité au désordre [106], qu'il provienne d'impuretés chimiques introduites par dopage ou par alliage [107], de défauts produits par irradiation [105], ou comme nous allons le voir, du fait de transitions de mise en ordre. Cette

sensibilité concerne aussi bien l'état supraconducteur que les instabilités de basse dimensionnalité comme les ondes de densité de charge et les ondes de densité de spin [106].

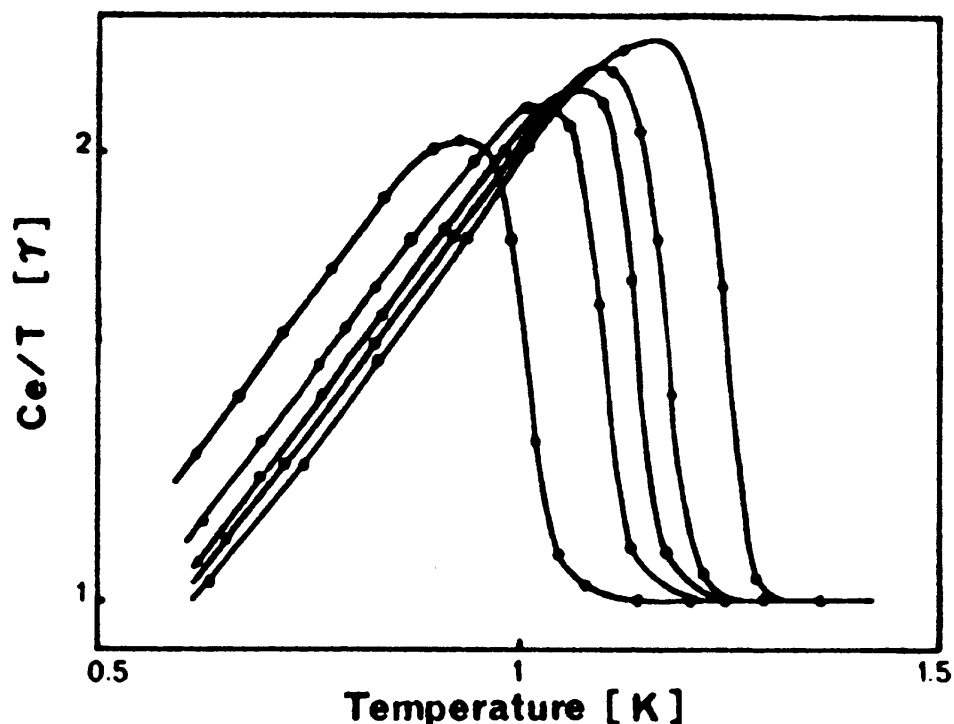
La figure I-1 montre par exemple comment l'état fondamental de deux composés moléculaires est détruit par une très faible concentration de défauts produits lors de l'irradiation par des rayons X. On constate ainsi que les ondes de densité sont détruites par seulement 0.1 % d'impuretés, tant dans le TTF-TCNQ que dans le  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$  à pression ambiante, alors qu'il suffit d'une concentration encore plus faible, 0.01 %, pour supprimer l'état supraconducteur. Une explication de cette sensibilité réside partiellement dans le fait que les impuretés produites par irradiation sont faiblement magnétiques [105], ce qui permettrait d'interpréter l'effet de dépairage comme un effet analogue au cas des matériaux conventionnels en présence d'impuretés magnétiques. Les ondes de densité se comportent en revanche de la façon attendue [2].

Les défauts liés aux anions provoquent habituellement des effets moins importants que des défauts localisés sur les chaînes organiques, probablement parce que dans ce dernier cas des liaisons moléculaires sont coupées. Par exemple, dans le cas de l'alliage  $(\text{TMTSF})_2(\text{AsF}_6)_{1-x}(\text{SbF}_6)_x$  les températures critiques d'apparition de l'ODS (à pression nulle) et de l'état supraconducteur (sous pression) ne varient que de quelques % entre  $x=0$  et 1 [108]. En revanche dans l'alliage  $[(\text{TMTSF})_{1-x}(\text{TMTTF})_x]_2\text{PF}_6$ , une faible concentration  $x=0.03$  suffit à changer la température critique de l'ODS de plus de 50 % [107]. Une situation similaire au cas du  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$  est rencontrée dans le cas de l'alliage  $[(\text{TMTSF})_{1-x}(\text{TriMSTF})_x]_2\text{PF}_6$ : l'ODS est quasiment insensible au dopage chimique, à la différence de l'état supraconducteur [109].

### Dépairage dans l'état supraconducteurs du $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$

Les défauts de mise en ordre des anions dans le  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  ne sont pas connus pour induire des impuretés magnétiques [110]. Le désordre d'anion est d'une nature différente, comme nous l'avons décrit au §B-1. Pour évaluer quantitativement son effet sur l'état supraconducteur du  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  à champ nul, nous avons réalisé des mesures de chaleur spécifique, en utilisant la méthode expérimentale décrite au §D.

La figure I-2 montre, dans un diagramme  $C_e/T$  vs.  $T$ , l'évolution de l'anomalie de la chaleur spécifique électronique à la transition métal-supraconducteur, pour une série de vitesses de trempes  $dT/dt$  entre 3 et 325 K/h [Réf. P7].



*Figure 1-2 : Influence du désordre des anions sur l'état supraconducteur du  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ . La transition métal-supraconducteur à  $B=0$  est présentée dans un diagramme  $C_e/T$  vs  $T$ , pour cinq vitesses de refroidissement :  $dT/dt = 3, 12, 35, 85$  et  $325$  K/h. (La température critique ainsi que le saut de la chaleur spécifique décroissent de façon monotone de 3 à 325 K/h) [Réf. P7].*

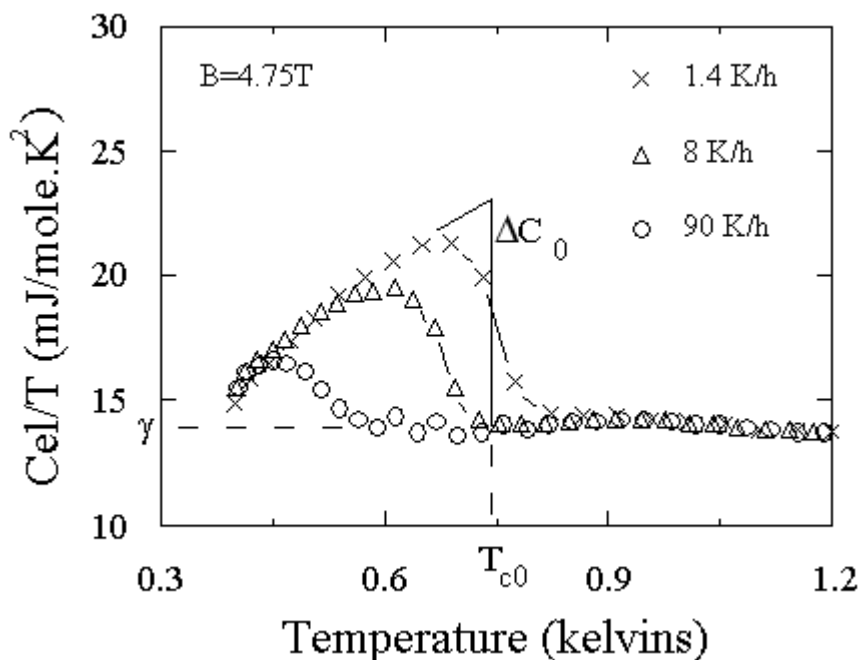
Notre résultat est que le saut  $\Delta C/gT_C$  et la température critique  $T_C$  décroissent lorsque  $dT/dt$ , c'est-à-dire le taux de désordre, augmente. Dans le même temps, le coefficient  $g$  dans l'état métallique normal reste inchangé, ce qui signifie que la densité d'états au niveau de Fermi est insensible au taux de désordre.

### Dépairage dans l'état ODSIC du $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$

Dans le cadre de la thèse de François Tsobnang, nous avons mené le même type d'études, cette fois le long de la transition séparant le métal de l'onde de densité de spin induite par le champ magnétique. Le résultat est porté pour les champs,  $B=4.75$  et  $5$  T sur les figures I-3 et I-4 [70,Réf. P16]. Les vitesses  $dT/dt$  sont comparables à celles de la figure I-2. Par comparaison avec la figure I-2, on peut tirer plusieurs informations :



— dans la limite de la résolution expérimentale (quelques ‰, voir la figure I-3) la densité d'états  $N(E_F)$  ne varie pas avec le taux de désordre d'anion (pas plus qu'elle ne change avec le champ magnétique [Réf. P2]) ;



*Figure I-3 : L'évolution de la température critique  $T_c$  et du saut  $\Delta C/T_c$  à  $B=4.75T$  est présentée pour trois vitesses de refroidissement:  $dT/dt = 1.4$  (x), 8 (Δ) et 90 (o) K/h. La hauteur des sauts est obtenue en appliquant la méthode isentropique décrite au §E-1 [Réf. P16].*

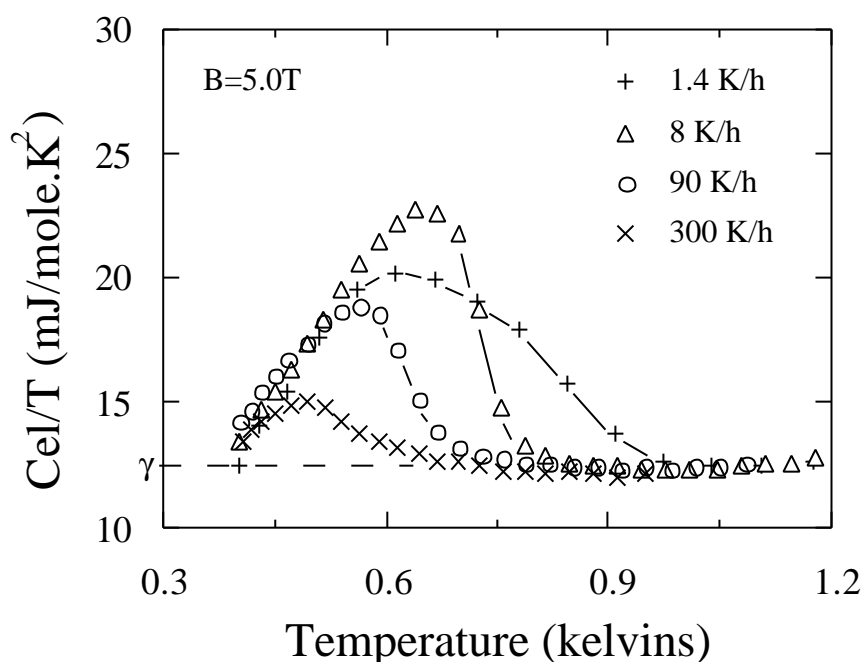
— le désordre produit un effet dans le même sens pour la supraconductivité et pour l'ODSIC : Plus le désordre est grand, plus la température critique est basse, et plus le saut de la chaleur spécifique normalisé  $\Delta C/gT_c$  à la transition est petit.

— l'effet est beaucoup plus important dans le cas de l'ODSIC. On observe en effet entre 1.4 et 300 K/h une réduction de plus de 30% de la température critique, et une chute d'au moins 80% du saut de chaleur spécifique pour la transition métal-ODSIC (figure I-4), contre une baisse  $\Delta T_c \sim 25\%$  et une diminution de seulement 20% de  $\Delta C$  pour la transition métal-supraconducteur (figure I-2).

Le tracé en unités universelles du saut  $\Delta C(T_c)/\Delta C(T_{c0})$  en fonction de la température réduite  $T_c/T_{c0}$  fait apparaître une similitude de comportement entre cet effet et l'influence des impuretés magnétiques sur un supraconducteur conventionnel, comme indiqué sur la figure I-5.

— Dans le cas de l'état supraconducteur ( $\Delta$ ), tout se passe comme si les impuretés non magnétiques du désordre d'anion produisaient le même type de dépairage que pour les paires de Cooper en présence d'impuretés magnétiques (ligne continue [111]).

— Dans le cas de l'ODSIC (croix, ronds et carrés sur la figure I-5), on observe de façon similaire un effet d'affaiblissement de l'ODS, mais quantitativement beaucoup plus important, au contraire nous l'avons vu de ce qui est observé par exemple dans le  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$  irradié [105].

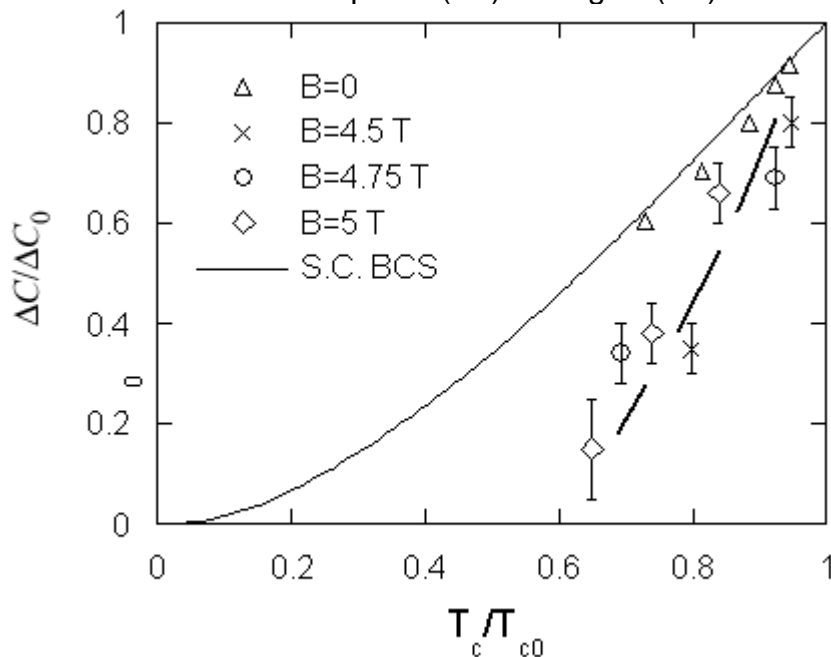


*Figure I-4 : La chaleur spécifique électronique molaire mesurée à  $B=5$  T, est tracée dans un diagramme  $C_e/T$  vs  $T$ , pour quatre vitesses de refroidissement:  $dT/dt = 1.4$  (+),  $8$  ( $\Delta$ ),  $90$  (o), et  $300$  (x) K/h. L'anomalie associée à l'état "ordonné" ( $1.4$  K/h) est élargie du fait de la proximité de deux sous-phases ODSIC, apparaissant à  $T_{c0}$  et  $T_{c1}$  (environ  $0.85$  et  $0.6$  K resp.) [Réf. P16].*

Deux modèles théoriques ont été proposés pour expliquer l'effet du désordre non magnétique sur l'état supraconducteur dans les conducteurs organiques :

- D'après Suzumura et Schulz [112] cet effet résulterait de l'anisotropie de la bande interdite, selon un mécanisme d'échange interchaîne et d'emboîtement antiferromagnétique [113];

- Abrikosov [114] a trouvé que dans le cas d'un conducteur quasi-1D, les impuretés non-magnétiques n'affectent pas les propriétés de l'état supraconducteur singulet (SS), mais seulement celles de l'état supraconducteur triplet (ST). Ainsi l'effet de ces impuretés dépendrait directement du signe des interactions entre les électrons : le dépairage se produirait ou non selon que le terme de diffusion vers l'arrière est positif (ST) ou négatif (SS).



*Figure I-5* : Le saut de la chaleur spécifique aux transitions métal-supraconducteur et métal ODSIC est présenté en coordonnées réduites  $\Delta C(T_c)/\Delta C(T_{c0})$  en fonction de la température réduite  $T_c/T_{c0}$ .

1— dépairage universel dans le cas des supraconducteurs conventionnels en présence d'impuretés magnétiques (courbe continue) [111];

2— effet de la vitesse de trempe sur la transition supraconductrice du  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  à  $B=0$  (D) [Réf. P7];

3— effet de la vitesse de trempe sur la transition métal-ODSIC du  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  à  $B=4.5$  (x),  $4.75$  (o) et  $5.0$  T (‡) [Réf. P16]. L'indice 0 correspond à l'état le plus "ordonné".

— La température critique  $T_{c0}$  et le saut  $\Delta C(T_{c0})$  sont déterminés dans l'état le plus "ordonné" :  $dT/dt=3$  (S.C.) et  $1.4$  K/h (ODSIC).

La conclusion des deux modèles est que l'effet des impuretés non-magnétiques sur les supraconducteurs organiques devrait suivre le comportement universel qui caractérise l'effet des impuretés magnétiques sur les supraconducteurs conventionnels. Le premier modèle propose un effet de

dépairage en bon accord quantitatif avec celui que nous observons dans le  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  [112]. A première vue, cet accord semble corroborer la thèse d'un état supraconducteur de type  $d$ . Il reste cependant à comprendre l'écart observé pour le saut de la chaleur spécifique: le modèle prévoit un  $\Delta C/gT_C$  de 0.95, alors que la valeur expérimentale est 1.6. Par ailleurs, l'insensibilité au taux de désordre de la densité d'états s'explique difficilement dans cette interprétation.

— L'état onde de densité de spin peut formellement être interprété comme le résultat de la condensation de bosons "composite" [115,116], des paires électron-trous, de manière similaire à la condensation des paires de Cooper [54]. Par analogie avec l'état supraconducteur, nous interprétons donc l'action du désordre des anions sur l'ODSIC comme un effet de dépairage. Avant de comparer ces résultats avec les modèles disponibles, nous allons présenter les autres effets du désordre d'anion sur le diagramme des phases ODS quantifiées.

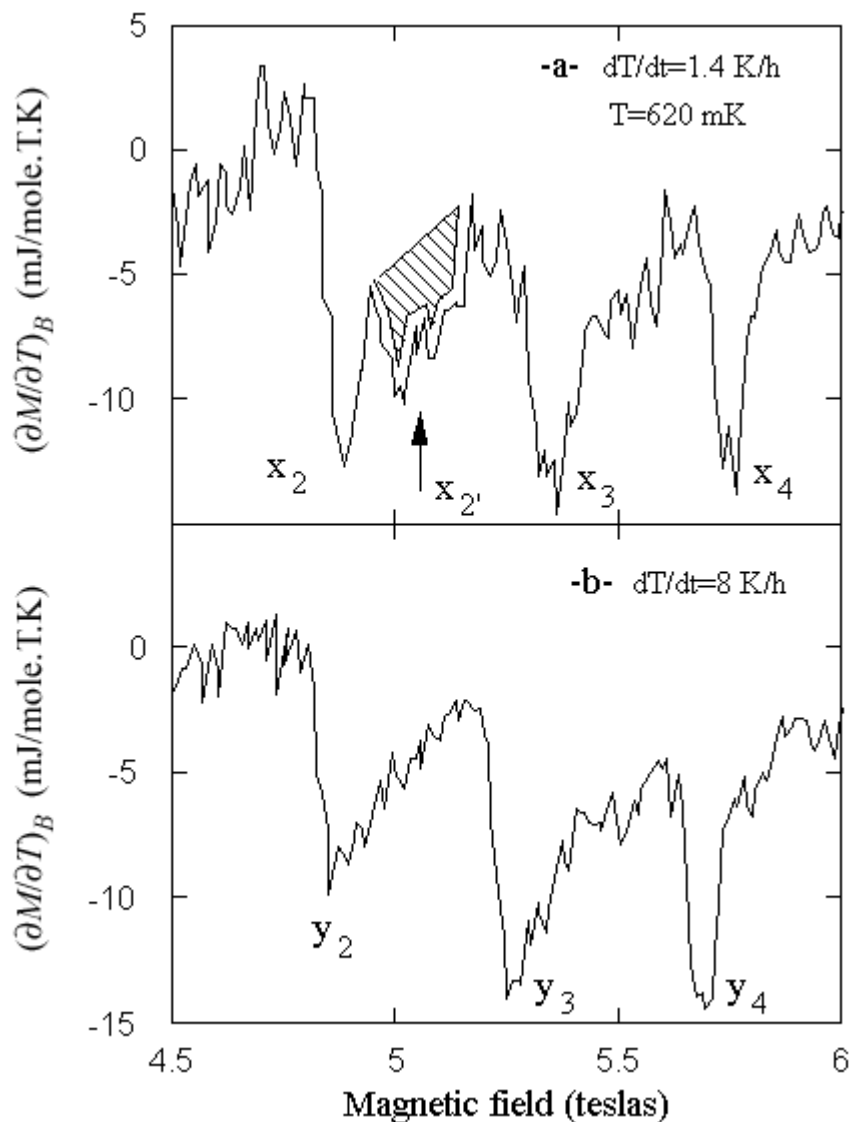
## **2- Changement de la criticité des transitions**

L'un des effets les plus spectaculaires de l'action du désordre d'anion  $\text{ClO}_4$  est la suppression de l'arborescence au-dessus d'une vitesse  $dT/dt$  supérieure à quelques kelvins par heure [70]. Cette disparition se traduit également par la disparition des "anomalies de Ribault" sur les courbes d'effet Hall (figure B-8). dans le cadre de la thèse de F. Tsohnang, nous avons également mis en évidence un effet spectaculaire associé à ces derniers phénomènes : il s'agit de la transformation du point tétracritique en un point tricritique (au sens de Griffiths [96], c.-à-d. bicritique au sens traditionnel [117]) [Réf. P15].

— Ce comportement est mis tout d'abord en évidence par nos mesures de chaleur spécifique au voisinage du point tétracritique. Sur la figure I-4, on distingue clairement l'anomalie double observée à  $B=5$  T dans l'état le plus ordonné (voir aussi la figure H-2). La transition de plus haute température critique ( $T_{C0}\approx 0.85$  K) correspond au passage de la phase métallique normale vers une première phase ODS, tandis que la seconde ( $T_{C1}\approx 0.6$  K) résulte de la traversée de la ligne la plus foisonnante, qui rejoint le point de réentrance au point tétracritique (figure H-3).

On constate clairement sur la figure I-4 que l'anomalie de la chaleur spécifique à la transition métal-ODSIC devient simple lorsque la vitesse de trempe augmente. Cela signifie que la ligne foisonnante disparaît lorsque le désordre d'anions devient trop important.

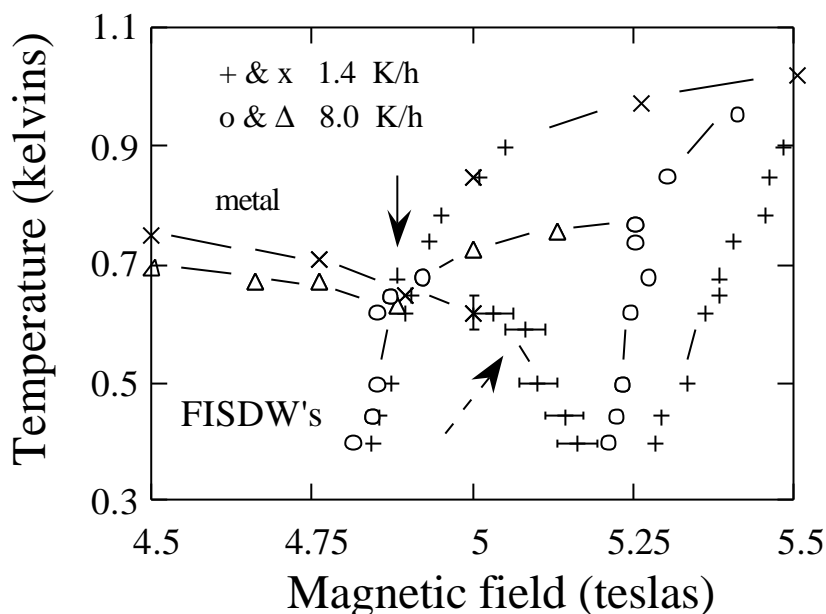
— Une confirmation de ce comportement est apportée par les mesures d'effet magnétocalorique, réalisées à  $T=620$  mK, aux vitesses de trempe  $dT/dt=1.4$  et  $8$  K/h. La figure I-6 montre ainsi la disparition de la ligne la plus foisonnante (en hachuré sur la figure) :



*Figure I-6* : Le coefficient isochamp de l'aimantation  $(\partial M/\partial T)_B$ , est présenté en fonction du champ, à  $T=620$  mK, pour  $dT/dt=1.4$  (-a-) et  $8$  K/h (-b-). Noter la disparition de la transition "tétracritique", indiquée par la flèche et la zone hachurée, lorsque la vitesse de trempe augmente de  $1.4$  à  $8$  K/h [Réf. P15].

Ces résultats nous ont conduit à la construction du diagramme de phases présenté sur la figure I-7. Il représente l'évolution des lignes critiques pour les deux vitesses de trempe considérées. La flèche continue indique le point tétracritique,

et la ligne tiretée montre la ligne foisonnante (représentée par une ligne unique sur cette figure, étant donné le moins bon rapport signal sur bruit de ces investigations, visible sur la figure I-6, en comparaison avec la figure G-3).



*Figure I-7 : Diagrammes des phases ODSIC du  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  au voisinage du point tétracritique. Les lignes de transition pour  $dT/dt = 1.4$  (resp. 8) K/h sont indiquées par des symboles ouverts (resp. fermés), les (+) et les (o) étant obtenus par des mesures à température fixe, tandis que les (x) et les (Δ) sont déterminés à partir des mesures à champ magnétique fixe [Réf. P15].*

Nous pouvons tirer plusieurs conclusions de l'ensemble de nos résultats [70, Réfs. P15 et P16] :

-1- Il apparaît clairement que le point "tétracritique" disparaît quand le désordre des anions augmente (figure I-7) ;

-2- La réentrée partielle associée au point tétracritique n'est presque pas affectée par la mise en ordre des anions (figure I-7).

-3- Les lignes foisonnantes disparaissent également quand le désordre augmente [70] ;

-4- À champ fixe la température critique la plus élevée correspond à l'état le plus ordonné ;

-5- Les champs critiques entre phases ODS se déplacent vers les forts champs magnétiques lorsque le désordre augmente [70], à l'exception des lignes au voisinage du point tétracritique (figure I-7).

Le point 1- peut être interprété phénoménologiquement dans le cadre de la théorie de Landau présentée au §H-3. La disparition du point "tétracritique" résulterait de la variation de la constante de couplage entre deux sous-phases ODSIC voisines. Dans l'échantillon lentement refroidi, on peut supposer que la constante de couplage  $d$  prend une valeur faiblement répulsive, capable de stabiliser une phase "intermédiaire". Augmenter la vitesse de trempe aurait pour effet d'augmenter la constante de couplage. Lorsque celle-ci dépasserait une certaine valeur critique  $d_c$ , la phase intermédiaire deviendrait instable, si bien que le point tétracritique disparaîtrait. Le fait que ce dernier soit aussi sensible à une subtile variation de l'ordre cristallin permet de supposer que le système est réellement très près de la valeur critique, ce qui semblerait démontrer que le couplage entre les sous-phases ODSIC est bien répulsif. Cela traduit la compétition entre plusieurs ordres magnétiques au sein du système, comme en atteste la réentrée même de la phase métallique.

Le point 2- peut être facilement compris si l'on considère que l'effet du désordre d'anion serait essentiellement de limiter le libre parcours moyen électronique, ainsi que les études structurales le suggèrent (§B-1) [22]. En effet, il est bien connu que les fluctuations critiques limitent le libre parcours moyen au voisinage d'une ligne de transition [117]. Or la région du point de réentrée correspond à une zone de forte compétition entre les sous-phases ODS concurrentes. Si donc les fluctuations critiques limitent le libre parcours moyen bien au-dessous de la valeur autorisée par le désordre du réseau cristallin, le désordre d'anion doit donc produire dans la zone de réentrée un effet de dépairage beaucoup moins sensible qu'au beau milieu d'une sous-phase donnée.

L'hypothèse d'un effet de libre parcours moyen rendrait également compte de la disparition de l'arborescence (point 3-), dans le cadre d'une interprétation en termes de cohérence à longue distance des paires électron-trous (§B-4 et §G) [62, et aussi 64].

Le point 4- résulterait directement de l'effet de dépairage induit par la diminution de la longueur de cohérence des paires électron-trous.

Le point 5- nécessite des éclaircissements. Si l'effet de dépairage est cohérent avec un décalage des lignes de transition vers les forts champs, puisque le désordre d'anion conduit à déstabiliser l'ODSIC, le décalage des champs seuils vers les bas champs (lignes n<sup>os</sup> 3 et 4 sur la figure I-6, et figure I-7), lorsque

la vitesse de trempe augmente, semble difficilement s'insérer dans ce schéma. En fait ce paradoxe résulte tout simplement de l'émergence de la ligne foisonnante (flèche tiretée sur la figure I-7), qui signale l'apparition d'une nouvelle périodicité dans la cascade de phases ODS. La présence de la nouvelle ligne conduit simplement à "repousser" les deux lignes suivantes vers les bas champs [Réf. P15]. Autrement dit, celles-ci "relaxent" vers les bas champ lorsque la ligne foisonnante disparaît. Tout se passe comme si pour les deux lignes 3 et 4, le désordre favorisait l'ODSIC. En fait, ce comportement résulte tout simplement de l'apparition d'une nouvelle périodicité induite par le champ magnétique, lorsque l'ordre des anions s'accroît. Il s'agit là d'une nouvelle évidence expérimentale, "en creux", du comportement tétracritique.

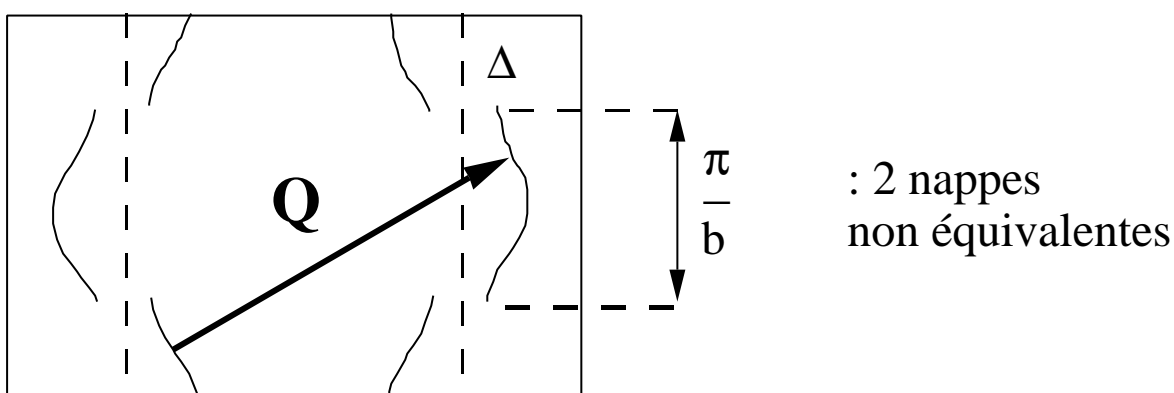
### **3- Modèles de l'influence du désordre**

— Chang et Maki ont étudié l'effet de la diffusion des quasi-particules sur les ODSIC dans les sels de Bechgaard [118]. Ils traitent les effets de la diffusion des quasi-particules dans le cadre d'un modèle d'impuretés réparties de façon aléatoire. Ils analysent les effets de la diffusion par les impuretés de manière analogue au cas des supraconducteurs conventionnels en présence d'impuretés magnétique, [102]. Dans la limite de la diffusion faible, ils ont calculé les grandeurs thermodynamiques qui caractérisent les ODSIC en présence d'impuretés non magnétiques. Leur résultat est que les phases ODSIC en présence d'impuretés non magnétiques doivent présenter un comportement similaire à celui des supraconducteurs conventionnels en présence d'impuretés magnétiques [118], ou que les ondes de densité conventionnelles en présence de défauts [119]. À la vue de la figure I-7, on constate que les prévisions de ce modèle sont en accord qualitatif avec nos résultats, mais que cette approche ne rend pas compte quantitativement de l'amplitude du phénomène.

— Lebed' et Bak ont développé un modèle pour expliquer la réentrée de l'état métallique dans la phase ODSIC, ainsi que les oscillations rapides observées dans le composé  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  à fort champ [120]. Ils proposent un mécanisme de brisure des paires électron-trous directement relié à la mise en ordre des anions, comme une conséquence de l'ouverture de la bande interdite  $\Delta$  de mise en ordre [121]. Celle-ci modifie la surface de Fermi, comme indiqué sur la figure I-8, sans l'altérer dans la direction de meilleure conductivité (au contraire du  $(\text{TMTSF})_2\text{ReO}_4$ , qui subit une transition métal-isolant à la mise en ordre, voir le §B-1). L'emboîtement des deux nappes de la surface de Fermi se produit toujours



au vecteur d'onde  $\vec{Q}=(2k_F,\pi/b,\pi/c)$ , responsable de l'instabilité onde de densité de spin. Mais en présence de  $D$ , les chaînes conductrices voisines ne sont plus équivalentes. Il existe deux types de fonctions d'ondes: celles (+) qui présentent leurs maxima sur les chaînes paires, et celles (-) dont les maxima sont situés sur les chaînes impaires. L'ODS de vecteur  $\vec{Q}$  favorise le couplage des fonctions d'onde qui présentent des maxima sur différentes chaînes, ce qui entraîne une détérioration de l'appariement électron-trou. Le modèle prédit par ce mécanisme que la température de transition métal-ODSIC doit diminuer au fur et à mesure que la largeur de la bande interdite  $D$  est plus grande, c'est-à-dire lorsque l'échantillon est de mieux en mieux ordonné.



*Figure I-8 : Emboîtement de la surface de Fermi en présence de la bande interdite  $D$ , ouverte du fait du doublement de la périodicité selon la direction transverse  $b$ . Il existe toujours un vecteur d'emboîtement  $Q$ , mais la surface de Fermi est constituée de deux nappes non équivalentes. La bande interdite  $D$  doit déstabiliser l'ODS [121].*

Cette interprétation, ainsi qu'une autre très récente fondée sur une approche très voisine [122,123], permettrait de rendre compte de l'effet de la mise en ordre des anions sur la réentrée de la phase métallique observée à fort champ magnétique [39]: les mesures d'aimantation indiquent que la réentrée est supprimée lorsque la vitesse de trempe  $dT/dt$  est suffisamment rapide. Cela signifie que dans le domaine des forts champs magnétiques (environ 15 teslas), l'ordre des anions déstabilise l'ODSIC comme le prédit le modèle de Lebed' et Bak [121].

Mais nous observons exactement le contraire entre 3 et 7 teslas : plus le désordre des anions augmente, plus la température critique diminue (figure I-7).

Nous en déduisons que la bande interdite ne serait pas directement responsable de la chute de la température critique, tout du moins selon ce mécanisme.

Il est étonnant de constater que l'action de la mise en ordre des anions sur l'ODSIC dans le  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  n'est pas monotone en fonction du champ magnétique, comme le montre le tableau de la figure I-8 :

Instabilité	B (T)	Action du désordre d'anion
ODS	0	stabilisation [17,18]
SC Q1D	0	affaiblissement [16]
ODSIC	$8 > B > 3$	affaiblissement [Réf. P16]
ODSIC	$>17$	stabilisation [39]

*Figure I-9 : Résumé de l'action du désordre d'anion dans le  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  (à pression nulle).*

- en champ nul, la mise en ordre déstabilise l'état onde de densité de spin au profit d'un état supraconducteur [16-18] ;
- entre 3 et 7 teslas, nous avons montré que la mise en ordre favorise l'onde de densité de spin induite par le champ magnétique [70,Réfs. P15 et P16] ;
- au-dessus de 15 teslas, à l'inverse, la mise en ordre favorise la réentrée métallique, et donc déstabilise l'ODSIC [39].

Dans le cadre du modèle "standard" des ODSIC [43-50] et des autres modèles que nous avons présentés ci-dessus, on ne peut pas donner une explication totalement satisfaisante de ces différents comportements. Nos résultats suggèrent que le libre parcours moyen électronique joue un rôle primordial.

### Discussion du rôle du libre parcours moyen électronique.

Les résultats des études structurales (§B-1) [22] nous permettent de décrire l'effet du désordre de la façon suivante :

-a- Lorsque le refroidissement de l'échantillon est suffisamment lent, ( $dT/dt < 2$  K/h), le libre parcours moyen électronique est à un seuil critique que l'on peut estimer à un millier d'Å. Il devient possible d'observer les paliers d'effet Hall négatif [33-35,23], l'arborescence du diagramme de phase [Réfs. P8, P11 et P12], et le point "tétracritique" [Réfs. P14 et P15], ainsi qu'une structure fine de l'aimantation [124]. Ces différentes observations expérimentales résulteraient du

fait que les paires électron-trou possèderaient alors une longueur de cohérence permettant au vecteur d'onde de l'ODSIC d'explorer une condition de quantification complexe. Ce pourrait être une condition de quantification fractionnaire, satisfaite selon le mécanisme d'emboîtement d'ordre élevé de la surface de Fermi [62].

-b- Au-dessus d'une vitesse de refroidissement de 2 K/h, et en dessous d'une dizaine de kelvins par heure, le désordre ne change pas de nature, mais il est suffisant pour faire disparaître le point "tétracritique", et les autres observations expérimentales citées ci-dessus, du fait de la diminution brutale du libre parcours moyen.

-c- Enfin, pour des vitesses de trempe encore plus élevées, la texture de l'échantillon change, mais la taille moyenne des domaines ordonnés décroît plus lentement. Les variations du libre parcours moyen électronique ne suffisent plus pour décrire l'action du désordre sur les propriétés des ODSIC.

Dans les deux premières situations, le libre parcours moyen électronique jouerait un rôle inhabituel. En effet, on estime habituellement que le rôle du libre parcours moyen électronique consiste essentiellement à renormaliser les interactions entre les quasi-particules (voir le théorème d'Anderson [101]). On ne s'attend pas à ce que le libre parcours moyen influence aussi fortement les propriétés électroniques dans le cas des ODSIC.

Or on peut constater que le libre parcours moyen électronique joue ici un rôle critique : en effet, non seulement il conditionne l'apparition du foisonnement des lignes de transitions (vraisemblablement à cause d'une limitation de la longueur de cohérence des paires électron-trou), mais plus encore, c'est lui qui gouverne la criticité du point de réentrance, ce qui constitue une propriété beaucoup plus inattendue. L'influence du libre parcours moyen n'est donc pas d'apporter une simple correction aux interactions, comme dans le cas habituel, mais d'introduire une coupure dans l'espace des conditions de quantification.

## Partie J

# PERSPECTIVES ET CONCLUSIONS

### 1- Ce qui est compris, et ce qui l'est moins

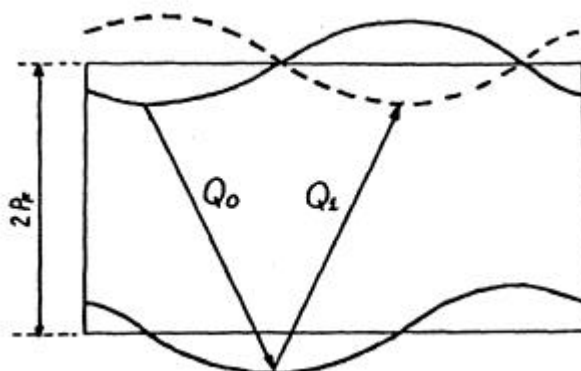
Dans les Parties qui précèdent, nous avons passé sous silence un certain nombre de manifestations expérimentales ayant trait aux phases ODS induites par le champ magnétique, tant dans le  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  que dans ses homologues au  $\text{PF}_6$  et  $\text{ReO}_4$ . Certaines n'ont pas trouvé d'interprétation satisfaisante [125].

#### Les oscillations "rapides"

Des oscillations quantiques de courte période ont été observées en fonction du champ dans nombre de quantités physiques, comme la magnétorésistance [126,26,127,128,38], l'aimantation [129], la chaleur spécifique [81-83], ou le pouvoir thermoélectrique [42]. Ces oscillations "rapides" semblent distinctes des manifestations de la cascade des phases ODS. Leur origine reste un sujet de controverse. Dans le  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  et d'autres composés elles apparaissent indépendantes de l'état ODSIC, et persistent dans l'état métallique, au contraire du  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ , où elles ne sont présentes que dans l'état ODSIC. Dans ce dernier composé, Lebed' a proposé qu'elles pourraient résulter de propriétés intrinsèques de la surface de Fermi quasi-bidimensionnelle [130] : contrairement à l'approximation généralement utilisée, la surface de Fermi réelle de ces matériaux tricliniques est en fait constituée de nappes à  $\pm k_F$  décalées l'une par rapport à l'autre [8]. La figure J-1 modélise cette structure dans la cadre d'une approximation tétragonale.

L'observation de Lebed' est que dans le cas commensurable où  $4k_F=2\pi/a$ , si le vecteur de meilleur emboîtement  $Q_0$  est présent, alors par symétrie le vecteur  $Q_1=Q_0+4k_F$  doit simultanément réaliser lui aussi un emboîtement, par effet Umklapp. Lorsque la phase ODS apparaît, ce mécanisme conduit à créer dans le système deux types de poches de porteurs non appariés : l'un correspond à des poches de petite aire dans l'espace réciproque, qui doivent donner naissance aux

oscillations liées aux phases ODS quantifiées, l'autre à des poches de grande aire, qui pourraient expliquer les oscillations "rapides" dans l'état ODS [130].



*Figure J-1* : La surface de Fermi des  $(\text{TMTSF})_2\text{X}$  peut se modéliser comme une surface ouverte dont les deux nappes sont décalées. Le vecteur  $Q_0$  réalise le meilleur emboîtement, alors que le vecteur  $Q_1$  est aussi présent également du fait de la symétrie cristalline [130].

Dans le  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ , une telle explication n'est pas valide. Les oscillations "rapides" ont été notamment interprétées comme résultant d'un effet de rupture magnétique au voisinage de la bande interdite de mise en ordre [120]. Cette interprétation permettrait de rendre compte de la grande sensibilité des oscillations au désordre des anions.

Les oscillations "rapides" de plus forte amplitude ont été observées aux plus forts champs (au-delà de 10 teslas). La question se pose de relier ces phénomènes à nos résultats sur l'arborescence. Il est à noter par exemple que dans la région du diagramme de phase où nous observons les anomalies les plus foisonnantes (sous 6 teslas), nous n'observons aucune oscillation notable de la chaleur spécifique, à la limite de notre résolution expérimentale (voir la figure G-1).

### Les angles "magiques"

Des angles magiques ont été prédits par Lebed' lorsque les composantes du champ magnétique selon les axes les moins conducteurs sont commensurables [131,132]. Le mouvement des électrons dans les plans  $b$ - $c$  devient alors périodique, et effectivement unidimensionnel, produisant des effets de résonance visibles sur la température critique ou sur les champs seuils. De fait des oscillations de la magnétorésistance en fonction de l'orientation du champ par

rapport aux plans cristallins ont expérimentalement été observées, aussi bien dans les phases ODS du  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  [133-137] que dans celles du  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$  [138,139]. Dans le premier cas elles consistent en de très petites anomalies, visibles surtout sur la dérivée seconde des courbes, alors que l'effet analogue dans le cas du  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$  s'est révélé beaucoup plus spectaculaire : des anomalies "géantes" ont été découvertes récemment [139]. Cependant le résultat des modèles est que la magnétorésistance devrait présenter des pics aux angles magiques [131,132,140], alors que l'observation consiste en des anomalies négatives de la magnétoresistance. Chaikin a proposé très récemment de plutôt interpréter les angles "magiques" comme des directions particulières de l'espace réciproque, qui permettent d'astreindre les électrons à décrire des trajectoires (délocalisées sous champ) délimitées par des "bandes" situées à la surface de Fermi. Certaines de ces bandes permettraient aux électrons d'éviter des régions singulières de la Surface fermi (les "hot spots"). Ce mécanisme contribuerait à modifier très fortement la durée de vie de ces trajectoires, et permettrait de rendre compte des phénomènes observés avec un sens correct pour les anomalies de la magnétorésistance [141].

### D'autres faits mal compris

Au sein du puzzle, d'autres questions restent sans réponse. Par exemple, la valeur des conductances de Hall quantifiées du  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$  varie curieusement d'un facteur deux, entre les déterminations de l'un ou de l'autre groupe expérimental [27,28]. L'indexation de la phase fort champ du  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  (entre 8 et 27 teslas) reste énigmatique : si on lui attribue le nombre quantique  $N=1$  [56,57], alors il manque les paliers pairs à bas champ [25,26] ; si on lui attribue le nombre  $N=1/3$  [40], alors on ne sait comment qualifier la phase isolante qui apparaît à très fort champ (au-dessus de 27 teslas) [42].

Des mesures très récentes ont montré que l'application de la pression sur le  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  conduit à supprimer la transition de mise en ordre à 24 K (vers  $P=4$  kbar) [142]. Le résultat est que le diagramme des phases sous pression tendrait à ressembler à celui du  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ , qui présente la bonne séquence des plateaux d'effet Hall (au facteur deux près !). Il est présenté sur la figure J-2.

À la suite de Machida et Hori [57], le modèle d'Osada et al. [122,123] propose d'attribuer le nombre  $N=0$  à la phase très fort champ, et d'invoquer la bande interdite de mise en ordre des anions pour expliquer la suppression des phases de  $N$  pair. Ce modèle fait ainsi le sacrifice de la plupart des plateaux de la résistance Hall, tout en prédisant des oscillations de la température critique qui

ne sont pas observées (figure J-2). Nous avons vu d'autre part que ce type de modèle ne rend pas compte de ce que nous observons dans la région du point tétracritique (parties H et I).

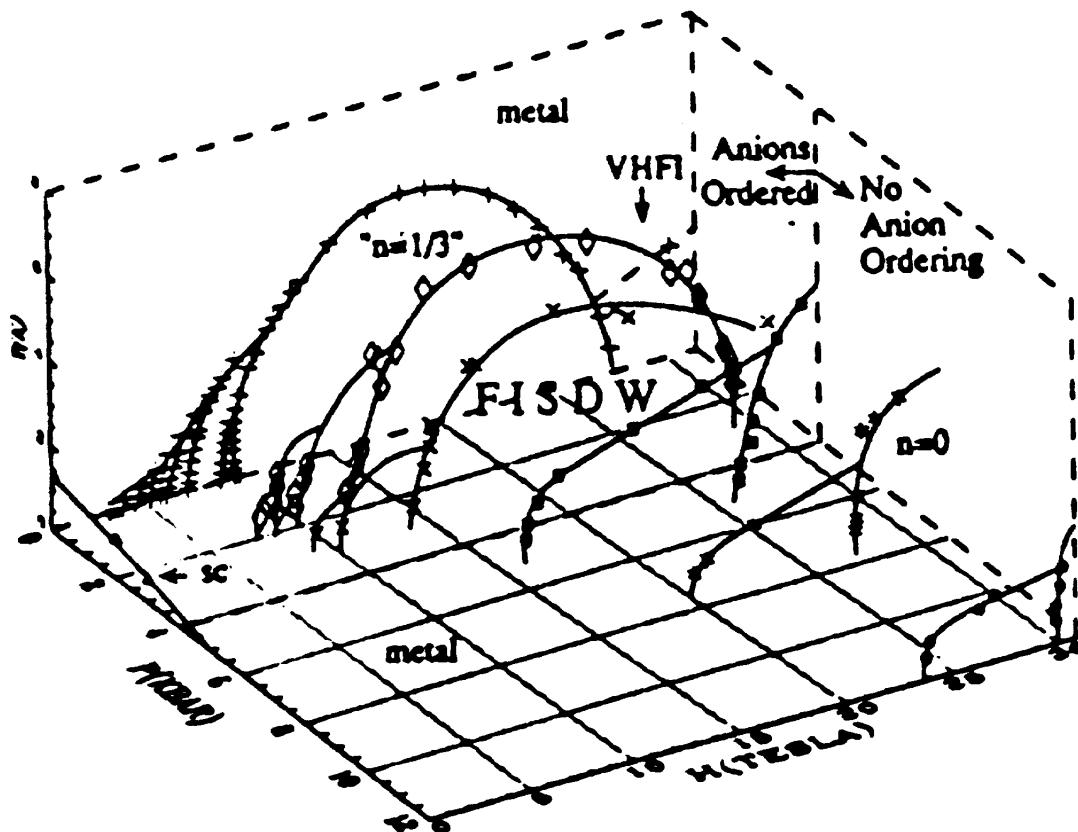


Figure J-2 : Le diagramme (B,T,P) des phases ODS dans le  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  sous pression [142].

## 2- Résumé de nos contributions

Nos travaux ont établi la nature thermodynamique de la cascade des phases ondes de densité de spin induites par le champ magnétique dans le composé  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ . Nos études calorimétriques ont montré que la transition métal-ODS change de nature aux forts champs magnétiques (au-delà d'environ 8 teslas), présentant un comportement très différent de la prédiction BCS. Ces données remettent en cause l'approximation couplage faible à l'origine de la plupart des modèles théoriques développés pour expliquer la cascade de transition. Nos investigations ont également mis en évidence un comportement singulier de la conductibilité thermique à la transition métal-ODS : dominée par les vibrations de réseau, elle semble étroitement couplée aux degrés de liberté

électroniques, ce qui implique un mécanisme inattendu pour la formation des paires électron-trous. Nos mesures de chaleur spécifique indiquent un comportement de basse dimensionnalité, tant pour les modes de phonons que pour les fluctuations critiques à la transition métal-ODS. La dimensionnalité semble diminuer au fur et à mesure que le champ magnétique tend à localiser les trajectoires électroniques. Ce comportement est cohérent avec un mécanisme proposé dans des contextes très différents par Yakovenko et Héritier.

Nos mesures magnétocaloriques ont révélé la structure arborescente du diagramme des phases ODS dans l'état "relaxé". Nous avons montré que les phénomènes de transport anormaux, comme l'anomalie Hall de Ribault, proviennent en fait de l'émergence de nouvelles périodicités "fractionnaires" induites vraisemblablement par des effets d'interférence à longue distance des paires électron-trou sous champ. Nos travaux ont suscité de nombreux travaux théoriques, par Héritier, Lebed', Machida et Nakano, Montambaux ou Yakovenko. Lebed' a par exemple prédit que le diagramme des phases ODS devrait présenter une série de point tétracritiques, comme celui que nous avons déterminé expérimentalement.

Notre étude de l'action du désordre des anions  $\text{ClO}_4$  sur le diagramme de phase remet en question la validité de certaines approches théoriques fondées sur l'effet direct de la bande interdite de mise en ordre. Nous proposons plutôt d'interpréter l'action du désordre comme un effet singulier du libre parcours moyen électronique. La limitation de ce dernier par le désordre d'anion serait suffisante pour produire un très fort dépairage des paires électron-trou de l'état ODS, ainsi qu'un dépairage non conventionnel pour l'état supraconducteur à champ nul.

À ce jour il n'existe pas de modèle unifié rendant compte de la totalité des phénomènes observés expérimentalement. Certains modèles prédisent des effets qualitativement corrects pour ce qui concerne certaines caractéristiques du diagramme de phases, mais entraînent en revanche des conséquences contredites par l'expérience. Il reste beaucoup à faire, tant sur le plan expérimental que théorique, pour atteindre une compréhension satisfaisante de ces matériaux fascinants, à coup sûr parmi les plus surprenants jamais synthétisés !



## Partie K

# PROJET MI-LOURD DE CALORIMÉTRIE DE SURFACE

### 1- Motivations

Notre projet d'étude des propriétés physiques des surfaces concerne l'étude des propriétés thermodynamiques des couches minces métalliques. On dispose actuellement de nombreuses informations concernant les propriétés de transport électronique et les propriétés magnétiques de ces systèmes. Cependant aucune information concernant les propriétés thermodynamiques n'est disponible car il n'existe pas de dispositif calorimétrique adapté à la mesure de systèmes de très faible dimension (typiquement le millième de millimètre cube). Les seuls résultats obtenus concernent la situation particulière d'un gaz rare adsorbé sur un support à très grande surface spécifique comme le graphite exfolié, mais elle ne permet pas de contrôler la relation d'épitaxie.

Dans un métal, les atomes de la surface sont situés dans un environnement intermédiaire entre celui du volume et celui de l'atome isolé, ce qui modifie la densité locale d'états électroniques au niveau de Fermi. Les évolutions de celle-ci peuvent modifier profondément les propriétés physiques du métal (supraconductivité, magnétisme, transitions de phase, comportement bidimensionnel [143-145]...).

Cependant, la détermination en valeur absolue de la densité d'états électroniques au niveau de Fermi reste difficile, bien qu'indispensable pour décrire les propriétés électroniques de la surface des métaux. C'est le but de notre projet d'étude des propriétés thermodynamiques de la surface des métaux.

Nous envisageons de réaliser des mesures thermodynamiques sur des matériaux en couches simples dont l'épaisseur totale est comprise entre 1 et 5 monocouches atomiques déposées sur un support de très faible capacité calorifique. Ces mesures thermodynamiques effectuées entre 0.3 et 3 kelvins nous permettront de déterminer la diffusivité thermique et la capacité calorifique de la couche. Elles fourniront des informations originales essentielles concernant l'évolution des propriétés physiques avec la dimensionnalité du système.

Notre but est de mesurer la capacité calorifique de quelques monocouches d'un métal épitaxié sur une membrane monocristalline d'oxyde isolant. Pour trois

monocouches atomiques d'argent, par exemple, on s'attend à une contribution électronique à la capacité calorifique de quelques picojoules par kelvin, à une température de 0,3 kelvin, c'est-à-dire du même ordre de grandeur que la contribution du substrat.

## **2- Pulvérisation assistée par ordinateur**

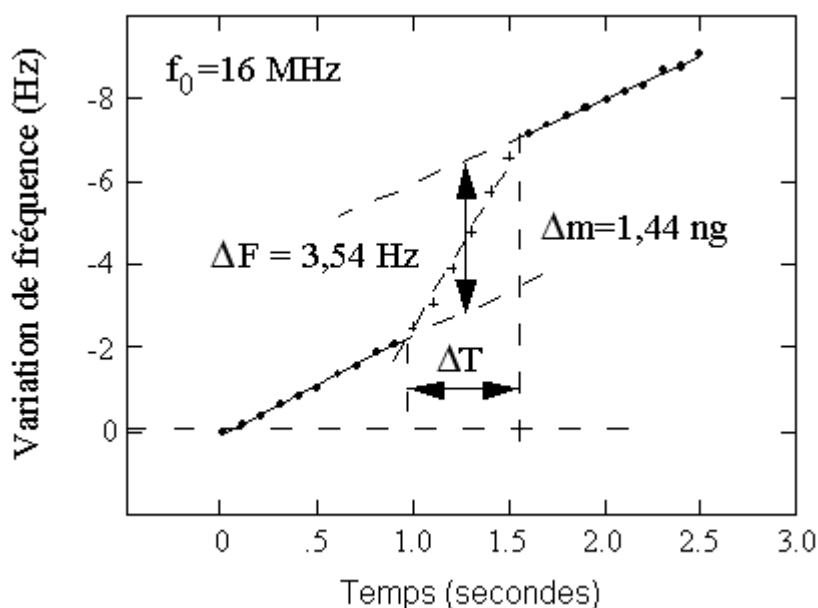
Nous disposons déjà d'un matériau thermométrique film-mince à faible temps de réponse, couvrant la gamme de température comprise entre 300 kelvins et 30 millikelvins. Dans le but de maîtriser la fabrication du matériau thermométrique, nous avons construit un appareil de pulvérisation cathodique UHV, qui constitue le premier module du montage de calorimétrie de surface. Cette réalisation a été le cœur de la thèse de doctorat de Yan-Mei Jiang (soutenue en décembre 1992).

Les techniques de masquage et de gravure sèche par faisceau d'ions focalisé permettront de réaliser dans un environnement ultravide des outils d'analyse thermique complexes de faibles dimensions présentant une excellente définition géométrique (40 nm) associée à un temps de réponse très court (100 ns). Le bâti du faisceau d'ions est en cours d'achèvement, sous l'action de Kang Wang en collaboration avec Pierre Sudraud, si bien que la fabrication d'un réseau de thermomètres est donc maintenant à notre portée. Ce dispositif permettra de visualiser et de contrôler la gravure grâce à un système d'imagerie, développé avec l'aide d'un chercheur post-doctorant, Mr. Hongbing Yin, et en collaboration avec Louis Dumoulin et l'équipe d'électronique digitale du Centre de Spectroscopie nucléaire et de Spectroscopie de masse d'Orsay.

Ce choix de la pulvérisation cathodique a été dicté par la nécessité de fabriquer des couches minces hors de l'équilibre thermodynamique. Cette technique, bien que relativement simple, est très prometteuse dans ce domaine. Elle souffre cependant de sérieuses limitations dans le cas de films d'alliages dont la composition chimique est mal définie. Nous nous sommes affranchis de ces difficultés en concevant et en réalisant un système permettant de contrôler de la composition chimique. Celui-ci est fondé sur la mesure du taux de dépôt. Il est constitué de quatre balances à quartz de haute sensibilité résonnant à une fréquence de 16 MHz. Cette fréquence quatre fois plus élevée que celle des dispositifs commerciaux habituels, nous permet d'améliorer la résolution d'un facteur 16. Ces balances ont été placées autour du substrat afin de déterminer la distribution spatiale des atomes neutres. Le taux de dépôt est obtenu par une

mesure directe de la fréquence de résonance du quartz grâce à un ensemble de quatre chaînes de comptage reliées à un ordinateur. Cette méthode directe permet d'obtenir une précision élevée d' $1/100^e$  de couche atomique en un temps de comptage d'une seconde [Réf. P17].

Notre dispositif est séquentiel, multicible et ultra-vide. Il permet de gérer le dépôt de quatre constituants différents. Le potentiel des cibles est piloté par un ordinateur, qui ajuste séquentiellement la durée de polarisation de chaque cible de manière à maintenir constante la composition chimique des films déposés. Ce dispositif nous a permis de fabriquer des couches minces d'alliage or-germanium (environ 15 nm), dont le profil de composition chimique est défini à mieux que 0,4%.



*Figure K-1 : Une séquence d'enregistrements de la fréquence du quartz obtenue avec le dispositif de vernier digital [146].*

Grâce à ces performances, notamment en ce qui concerne la composition chimique du film, ce dispositif a permis de développer un nouveau type de bolomètre basse température, qui tire avantage de la transition métal-isolant. Le principe de l'appareillage dans le cas de la mesure directe est présenté dans la Réf. P17.

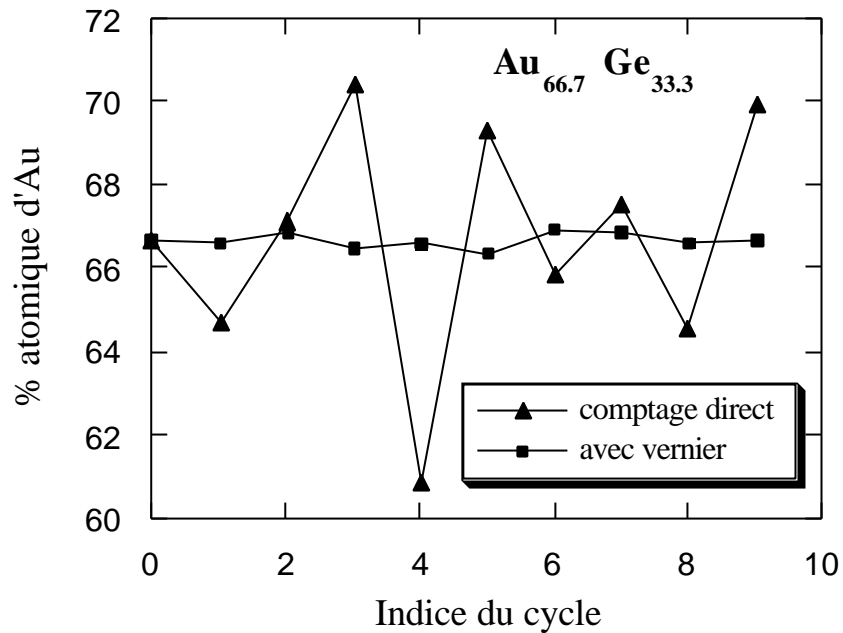
En mettant au point un dispositif de vernier digital, nous avons pu tout à la fois augmenter la vitesse de lecture du quartz et améliorer sa sensibilité. Nous avons ainsi atteint une précision d' $1/1000^e$  de couche atomique, pour un temps de comptage de 0,1 s.

La figure K-1 présente par exemple une série d'enregistrements de la fréquence du quartz obtenue avec le dispositif de vernier digital. Elle correspond à la pulvérisation d'un dépôt d'or pendant une durée de 700 millisecondes, soit 7 périodes de lecture du quartz. Elle illustre clairement la très bonne résolution du dispositif. Les fluctuations à court terme sont de l'ordre de la résolution, soit :  $\delta f = 0.2$  Hz, à comparer à la fréquence fondamentale  $f_0 = 16$  MHz, pour une durée de comptage de 50 ms. La masse déposée ici à la surface du quartz est de 1.44 ng, soit une masse de 6 ng/cm<sup>2</sup>. Pour l'or, ceci correspond à une épaisseur déposée d'1/100<sup>e</sup> de couche atomique. Un traitement mathématique est appliqué pour soustraire la dérive du quartz et éliminer le bruit. La procédure consiste à effectuer des ajustements par régression linéaire (droites sur la figure K-1). La résolution permet de détecter des masses aussi petites que 10 pg, ce pour une durée de comptage de 2.5 s.

Cette résolution nous permet de contrôler la composition chimique de films d'alliage même lorsque l'un des constituants n'est présent que dans une proportion inférieure au %. En effet pour un taux de dépôt de 0.1 couche atomique par seconde, la balance équipée de son dispositif de vernier digital présente une résolution théorique correspondant à environ 30 ppm de la masse d'une couche atomique.

### Le Contrôle des fluctuations à court terme

Ce dispositif de vernier digital nous a permis de réaliser des films d'alliage binaire dont la composition chimique présente une excellente homogénéité même à une échelle inférieure à la couche atomique. Ceci est bien illustré sur la figure K-2 où nous présentons les fluctuations de composition chimique calculées pour les dix premiers cycles d'un dépôt. Les triangles correspondent à la valeur moyenne de la composition chimique calculée en utilisant le comptage direct du quartz [Réf. P17]. Dans ce cas les fluctuations de composition chimique atteignent  $\pm 5\%$  au niveau d'une bicouche. Ces fluctuations sont réduites d'un ordre de grandeur grâce au dispositif de vernier digital, qui permet de contrôler la composition chimique au niveau de 2/10<sup>e</sup> de couche. La valeur moyenne de la composition chimique d'une bicouche ne fluctue alors plus que de 0,5% (carrés sur la figure K-2) [146].



*Figure K-2 : Comparaison des fluctuations de pourcentage atomique d'or : pour le comptage direct (triangles) et avec le vernier digital (carrés) [146].*

Les performances de ce dispositif sont très encourageantes dans l'optique de la réalisation de notre projet. Pour mener à bien ce dernier, il faut en effet disposer d'un matériau thermométrique suffisamment performant pour détecter, avec une excellente résolution et en un temps de réponse très court, des événements thermiques de très petite amplitude. À l'aide du dispositif de gravure sèche par faisceau d'ions, nous nous proposons d'utiliser les capacités de ce dispositif pour la fabrication de réseaux de détecteurs thermiques de très petite dimension, qui devraient nous permettre de déterminer les propriétés thermodynamiques de monocouches métalliques.

## Partie L

# RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

### Références de la Partie B

#### Paragraphe 1

- [1] W.A. Little, Phys. Rev. **134**, A1416 (1964).
- [2] D. Jérôme et H.J. Schulz, Adv. Phys. **31**, 299 (1982).
- [3] G. Grüner, Rev. Mod. Phys. **60**, 1129 (1988).
- [4] K. Bechgaard, C.S. Jacobsen, K. Mortensen, H.J. Pedersen et N. Thorup, Solid St. Commun. **33**, 1119 (1980).
- [5] D. Jérôme, A. Mazaud, M. Ribault et K. Bechgaard, J. Phys. Lett. (Paris) **41**, L95 (1980).
- [6] K. Bechgaard, K. Carneiro, M. Olsen, F. Rasmussen et C.S. Jacobsen, Phys. Rev. Lett. **46**, 852 (1981).
- [7] N. Thorup, G. Ringdorf, H. Soling et K. Bechgaard, Acta Crist. **B37**, 2805 (1982).
- [8] P.M. Grant J. Physique **44**, Colloq. C3, 847 (1983).
- [9] L. Ducasse, M. Abderraba, J. Hoarau, M. Pesquer, B. Gallois et J. Gaultier, J. Phys. **C19**, 3805 (1986).
- [10] L. Landau et E. Lifshitz, *Statistical Physics* (Pergamon, 1980), 206.
- [11] N.D. Mermin et H. Wagner, Phys. Rev. Lett. **17**, 1133 (1966).
- [12] J. Solyom, Adv. Phys. **28**, 201 (1979).
- [13] J.B. Torrance, *Low Dimensional Conductors ans Superconductors*, édité par D. Jérôme et L.G. Caron (NATO-ASI, Plenum Press) **155**, 113 (1986).
- [14] pour une revue expérimentale, voir : J.-P. Pouget, *Low Dimensional Conductors ans Superconductors*, édité par D. Jérôme et L.G. Caron (NATO-ASI, Plenum Press) **155**, 17 (1986).
- [15] J.-P. Pouget, G. Shirane, K. Bechgaard et J.M. Favre, Phys. Rev. **B27**, 5203 (1983).
- [16] P. Garoche, R. Brusetti et K. Bechgaard, Phys. Rev. Lett. **49**, 1346 (1982).
- [17] T. Takahashi, D. Jérôme et K. Bechgaard, J. Phys. (Paris) Lett. **43**, L-565 (1982).

- [18] S. Tomic, D. Jérôme, P. Monod et K. Bechgaard, *J. Phys. (Paris) Lett.* **43**, L-839 (1982).
- [19] R. Moret, J.-P. Pouget, S. Ravy et R. Comès, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **119**, 257 (1985).
- [20] T. Ishiguro, K. Murata, K. Kajimura, N. Kinoshita, H. Tokumoto, T. Ukashi, H. Anzai et G. Saito, *J. Phys. (Paris)* **44**, Colloq. C3, 831 (1983).
- [21] S. Tomic, D. Jérôme, P. Monod et K. Bechgaard, *J. Phys. (Paris)* **44**, Colloq. C3, 1083 (1983).
- [22] J.P. Pouget, S. Kagoshima, T. Tamegai, Y. Nogami, K. Kubo, T. Takijama, et K. Bechgaard, *J. Phys. Soc. Jpn* **59**, 2036 (1990).

### Paragraphe 2

- [23] Pour une revue expérimentale, voir : M. Ribault, *Low Dimensional Conductors and Superconductors*, édité par D. Jérôme et L.G. Caron (NATO ASI, Plenum Press) **155**, 199 (1986).
- [24] J.F. Kwak, J.E. Shirber, R.L. Greene et E.M. Engler, *Phys. Rev. Lett.* **46**, 1296 (1981).
- [25] M. Ribault, D. Jérôme, J. Tuchendler, C. Weyl et K. Bechgaard, *J. Phys. (Paris) Lett.* **44**, L953 (1983).
- [26] P.M. Chaikin, Mu-Yong Choi, J.F. Kwak, J.S. Brooks, K.P. Martin, M.J. Naughton, E.M. Engler et R.L. Greene, *Phys. Rev. Lett.* **51**, 2333 (1983).
- [27] J.R. Cooper, W. Kang, P. Auban, G. Montambaux, et D. Jérôme, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 1984 (1989).
- [28] S.T. Hannahs, J.S. Brooks, W. Kang, L.Y. Chiang, et P.M. Chaikin, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 1988 (1989).
- [29] M.J. Naughton, J.S. Brooks, L.Y. Chiang, R.V. Chamberlin et P.M. Chaikin, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 969 (1985).
- [30] K. Von Klitzing, G. Dorda et M. Pepper, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 494 (1980).
- [31] Pour une revue, consulter : *The Quantum Hall Effect*, édité par R.E. Prange et S.M. Girvin (Springer-Verlag, Berlin, 1987).
- [32] P. Garoche, R. Brusetti D. Jérôme et K. Bechgaard, *J. Phys (Paris) Lett.* **43**, L147 (1982).
- [33] M. Ribault, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **119**, 91 (1985).
- [34] J.F. Kwak, J.E. Schirber, P.M. Chaikin, J.M. Williams et H.H. Wang, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **125**, 375 (1985).
- [35] B. Piveteau, L. Brossard, F. Creuzet, D. Jérôme, R.C. Lacoë, A. Moradpour et M. Ribault, *J. Phys.* **C19**, 4483 (1986).

- [36] J.P. Ulmet, A. Khmou, P. Auban et L. Bachere, Sol. State Commun. **58**, 753 (1986).
- [37] T. Osada, N. Miura et G. Saito, Physica **143B**, 403 (1986).
- [38] X. Yan, M.J. Naughton, R.V. Chamberlin, S.Y. Hsu, L.Y. Chiang, J.S. Brooks et P.M. Chaikin, Phys. Rev. **B36**, 1799 (1987).
- [39] M.J. Naughton, R.V. Chamberlin, X. Yan, S.-Y. Hsu, L.Y. Chiang, M.Ya Azbel et P.M. Chaikin, Phys. Rev. Lett. **61**, 621 (1988).
- [40] R.V. Chamberlin, M.J. Naughton, L.Y. Chiang, X. Yan, S.-Y. Hsu et P.M. Chaikin, Phys. Rev. Lett. **60**, 1189 (1988).
- [41] N.A. Fortune, J.S. Brooks, M.J. Graf, G. Montambaux, L.Y. Chiang, J.A.A. Perenboom et D. Althof, Phys. Rev. Lett. **64**, 2054 (1990).
- [42] R.C. Yu, M.J. Naughton, R. Upasani et P.M. Chaikin, Phys. Rev. Lett. **65**, 2458 (1990).

### Paragraphe 3

- [43] L.P. Gor'kov et A.G. Lebed', J. Phys. (Paris) Lett. **45**, L-433 (1984).
- [44] M. Héritier, G. Montambaux et P. Lederer, J. Phys. (Paris) Lett. **45**, L943 (1984), et *ibid* **46**, L-831 (1985).
- [45] P.M. Chaikin, Phys. Rev. **B31**, 4770 (1985).
- [46] K. Yamaji, Syn. Metals **13**, 29 (1986).
- [47] M.Ya. Azbel, P. Bak et P.M. Chaikin, Phys. Rev. **A34**, 1392 (1986).
- [48] A. Virosztek, L. Chen et K. Maki, Phys. Rev. **B34**, 3371 (1986).
- [49] G. Montambaux, M. Héritier et P. Lederer, Phys. Rev. Lett. **55**, 2078 (1985).
- [50] D. Poilblanc, M. Héritier, G. Montambaux et P. Lederer, J. Phys. **C19**, L321 (1986).
- [51] M. Ya Azbel, Zh. Eksp. Teor. Fiz. **46**, 939 (1964) [Sov. Phys. JETP **19**, 634 (1964)].
- [52] D.R. Hofstadter, Phys. Rev. **B34**, 2239 (1976).
- [53] R.B. Laughlin, Phys. Rev. **B23**, 5652 (1981).
- [54] J. Bardeen, L.N. Cooper et J.R. Schrieffer, Phys. Rev. **108**, 1175 (1957).
- [55] R.V. Chamberlin, M.J. Naughton, X. Yan, L.Y. Chiang, S.Y. Hsu et P.M. Chaikin, Phys. Rev. Lett. **60**, 1189 (1988).
- [56] W. Kang et D. Jérôme, J. Phys. I **1**, 449 (1991).
- [57] K. Machida et Y. Hori, J. Phys. Soc. Jpn. **61**, 2216 (1992).
- [58] V.M. Yakovenko, Zh. Eksp. Teor. Fiz. **93**, 627 (1987) [Sov. Phys. JETP **66**, 355 (1987)].
- [59] V.M. Yakovenko, Phys. Rev. Lett. **61**, 2276 (1988).



- [60] V.M. Yakovenko, *Fizika* **21**, S uppl. 3, 44 (1989).
- [61] W. Kang, S.T. Hannahs, L.Y. Chiang, R. Upasani et P.M. Chaikin, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 2812 (1990).

#### Paragraphe 4

- [62] M. Héritier, *Low Dimensional Conductors and Superconductors*, édité par D. Jérôme et L.G. Caron (NATO-ASI, Plenum Press) **155**, 243 (1986).
- [63] S. Doniach et E.H. Sondheimer, *Green's functions for solid state physicists*, (Benjamin, 1974), p. 166.
- [64] K. Machida et M. Nakano, *J. Phys. Soc. Jpn.* **59**, 4223 (1990).
- [65] V.M. Yakovenko, *Syn. Metals* **43**, 3389 (1991).
- [66] V.M. Yakovenko, *Phys.Rev.* **B43**, 11353 (1991).
- [67] A.G. Lebed', *JETP Lett.* **51**, 663 (1990) [*Pis'ma v Zh.Eksp.Teor.Fiz.* **51**, 583 (1990)].

### Références de la Partie C

- [68] E.S.R. Gopal, *Specific Heats at low Temperature* (Heywood, London, 1966).
- [69] C. Kittel, *Introduction à la physique de l'état solide* (Dunod,1972).
- [70] F. Tsobnang, *Thèse de doctorat* (Orsay, 1991).
- [71] G.R. Stewart, J. O'Rourke, G.W. Crabtree, K.D. Carlson, H.H. Wang, J.M. Williams, F. Gross, et K. Andres, *Phys. Rev.* **B33**, 2046 (1986).
- [72] J.P. Pouget, S.M. Shapiro, G. Shirane, A.F. Garito, et M.J. Heeger, *Phys. Rev.* **B19**, 1792 (1979).
- [73] J.P. Pouget, R. Moret, R. Comès, G. Shirane, K. Bechgaard, et J.M. Fabre, *J. Phys. (Paris)* **44**, Colloq. C3, 969 (1983).

### Références de la Partie D

- [74] D. Jérôme et H.J. Schulz, *Adv. Phys.* **31**, 299 (1982).
- [75] P.F. Sullivan and G. Seidel, *Phys. Rev.* **173**, 679 (1968).
- [76] P. Manuel et J.J. Veyssié, *Rev. Gén. Therm. Fr.* **171**, 231 (1976).
- [77] A.J. Ångström, *Annln Phys.* **114**, 513 (1861).

## Références de la Partie E

- [78] W.J. Skocpol et M. Tinkham, Rep. Prog. Phys. **38**, 1049 (1975).
- [79] G. Montambaux et D. Poilblanc, Phys. Rev. **37**, 1913 (1988).
- [80] G. Montambaux, J. Phys. **C20**, L-327 (1987).
- [81] N.A. Fortune, J.S. Brooks, M.J. Graf, G. Montambaux, L.Y. Chiang, J.A.A. Perenboom et D. Althof, Phys. Rev. Lett. **64**, 2054 (1990).
- [82] J.S. Brooks, N.A. Fortune, P.M. Chaikin, L.Y. Chiang, G. Montambaux, et J.A.A. Perenboom, Mat. Res. Soc. Proc. **173**, 217 (1990).
- [83] N.A. Fortune, J.S. Brooks, M.J. Graf, et L.Y. Chiang, Syn. Metals **42**, 1667 (1991).
- [84] H. Nowotny, D. Grau, et O. Hittmair, Phys. Stat. Sol. **61**, 569 (1974).
- [85] J.E. Neighbor, J.F. Cochran, et C.A. Shiffman, Phys. Rev. **137**, A748 (1967).
- [86] R. Berman, *Thermal conduction in solids*, (Clarendon Press, Oxford, 1974).
- [87] D. Djurek, S. Knezovic, et K. Bechgaard, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **119**, 161 (1985).
- [88] M.-Y. Choi, P.M. Chaikin, et R.L. Greene, Phys. Rev. **B34**, 7727 (1986).

## Références de la Partie F

- [89] J.A.S. Straton, *Electromagnetic theory* (McGraw Hill, 1941)
- [90] P. Weiss et A. Piccard, C.R. Hebd. Séan. Acad. Sci. Paris **166**, 352 (1918).
- [91] G. Faini, *Thèse de doctorat* (Orsay, 1988).

## Références de la Partie G

- [92] F. Pesty, *Thèse de IIIe cycle*, (Orsay, 1985).
- [93] B. Piveteau, *Thèse de doctorat*, (Orsay, 1988).
- [94] K. Machida, Y. Hori, et M. Nakano, J. Phys. Soc. Jpn. **60**, 1730 (1991).
- [95] Y. Hori et K. Machida, J. Phys. Soc. Jpn. **61**, 1246 (1992).

## Références de la Partie H

- [96] R.B. Griffiths, Phys. Rev. **B7**, 545 (1973).
- [97] K.-S. Liu et M.E. Fisher, J.Low Temp.Phys. **10**, 655 (1973).
- [98] V. Imry, J. Phys. **C8**, 567 (1975).
- [99] pour une revue, lire : Y. Shapira, *Multicritical phenomena* , édité par R. Pynn et A. Skeltorp, (NATO-ASI, Plenum Press) **106**, 35 (1984).

## Références de la Partie I

- [100] Pour une revue expérimentale et théorique, voir : *Superconductivity*, édité par R.D. Parks (Dekker, New York, 1969).
- [101] P.W. Anderson, J. Phys. Chem. Solids **11**, 26 (1959).
- [102] A.A. Abrikosov et L.P. Gorkov, Sov. Phys. JETP **12**, 1243 (1961).
- [103] K. Maki, *Superconductivity (vol 2)*, édité par R.D. Parks (Dekker, New York, 1969), p. 1035.
- [104] C.K. Chang et al, Phys. Rev. **B16**, 5163 (1977).
- [105] M.Y. Choi, P.M. Chaikin, S.Z. Huang, P. Haen, E.M. Engler, et R.L. Greene, Phys. Rev. **B25**, 6208 (1982).
- [106] L. Zuppiroli, *Low Dimensional Conductors ans Superconductors*, édité par D. Jérôme et L.G. Caron (NATO-ASI, Plenum Press) **155**, 307 (1986).
- [107] K. Mortensen, Y. Tomkiewicz, T.D. Schultz, E.M. Engler, V.V. Patel, et A.R. Taranko, Solid St. Commun. **40**, 915 (1981).
- [108] O. Trætteberg, C. Lenoir, Y.-S. Huang, G. Kriza, G. Quirion, P. Auban-Senzier, W. Kang, P. Batail, et D. Jérôme, à paraître dans Syn. Metals, dans les comptes-rendus de ICSM'92 (Göteborg, Suède, 1992).
- [109] I. Johannsen, K. Bechgaard, C.S. Jacobsen, G. Rindorf, N. Thorup, K. Mortensen, et D. Maily, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **119**, 277 (1985).
- [110] R. Brusetti, non publié.
- [111] S. Skalski, O. Betbeder-Matibet et P.R. Weiss, Phys. Rev. **136**, A1500 (1964).
- [112] Y. Suzumura et H.J. Schulz, Phys. Rev. **39**, 11398 (1989).
- [113] C. Bourbonnais et L.G. Caron, Physica **B143**, 451 (1986).
- [114] A.A. Abrikosov, J. Low Temp. Phys. **53**, 359 (1983).
- [115] C.N. Yang, Rev. Mod. Phys. **34**, 694 (1962).
- [116] W. Kohn et D. Sherrington, Rev. Mod. Phys. **42**, 1 (1970).
- [117] N. Boccara, *Symétries brisées*, (Hermann, Paris, 1976).

- [118] S.R. Chang et K. Maki, *J. Low Temp. Phys.* **66**, 357 (1987).
- [119] P.A. Lee, T.M. Rice, et P.W. Anderson, *Solid St. Commun.* **14**, 703 (1974).
- [120] X. Yan, M.J. Naughton, R.V. Chamberlin, L.Y. Chiang, S.Y. Hsu, et P.M. Chaikin, *Syn. Metals* **27**, B145 (1988).
- [121] A.G. Lebed' et P. Bak, *Phys. Rev.* **B40**, 11433 (1989).
- [122] T. Osada, S. Kagoshima, et N. Miura, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 1117 (1992).
- [123] T. Osada, H. Sinagawa, S. Kagoshima, et N. Miura, à paraître dans *Syn. Metals*, dans les comptes-rendus de ICSM'92 (Göteborg, Suède, 1992).
- [124] P.M. Chaikin, J.S. Brooks, R.V. Chamberlin, L.Y. Chiang, D.P. Goshorn, D.C. Johnston, M.J. Naughton, and X. Yan, *Physica* **143B**, 383 (1986).

## Références de la Partie J

- [125] Pour une revue, voir les Comptes-Rendus des : International Conferences on Synthetic Materials, 1990, *Syn. Metals* **43**, et 1992 (Göteborg, Suède), *Syn. Metals* (à paraître).
- [126] H. Bando, K. Oshima, M. Suzuki, H. Kobayashi, et G. Saito, *J. Phys. Soc. Jpn.* **51**, 2711 (1982).
- [127] J.-P. Ulmet, P. Auban, et S. Askenazy, *Sol. St. Commun.* **52**, 547 (1983).
- [128] T. Osada, N. Miura, et G. Saito, *Sol. St. Commun.* **60**, 441 (1986).
- [129] J.S. Brooks, M.J. Naughton, R.V. Chamberlin, L.Y. Chiang, et P.M. Chaikin, *J. Mag. Mat.* **54-57**, 637 (1986).
- [130] A.G. Lebed', *Physica Scripta* **39**, 368 (1992).
- [131] A.G. Lebed', *Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **43**, 137 (1986) [*JETP Lett.* **43**, 174 (1986)].
- [132] A.G. Lebed' et Per Bak, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 1315 (1989).
- [133] R. Brusetti, K. Bechgaard, G. G. Lonzarich, et R.H. Friend, *J. Phys. (Paris)* **44**, Colloq. C3, 1055 (1983).
- [134] K. Murata, H. Bando, K. Kajimura, T. Ishiguro, et H. Anzai, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **119**, 131 (1985).
- [135] G.S. Boebinger, G. Montambaux, M.L. Kaplan, R.C. Haddon, et S.V. Chichester, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 591 (1990).
- [136] T. Osada, A. Kawasumi, S. Kagoshima, N. Miura, et G. Saito, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 1525 (1991).
- [137] M.J. Naughton, O.H. Chung, M. Chaparala, X. Bu, et P. Coppens, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 3712 (1991).

- [138] J.F. Kwak, J.E. Schirber, R.L. Greene, et E.M. Engler, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **79**, 467 (1982).
- [139] W. Kang, S.T. Hannahs, et P.M. Chaikin, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 2827 (1992).
- [140] L. Chen et K. Maki, *Sun. Metals* **29**, F493 (1989).
- [141] P.M. Chaikin, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 2831 (1992).
- [142] W. Kang, S.T. Hannahs, et P.M. Chaikin, à paraître dans *Syn. Metals*, dans les comptes-rendus de ICSM'92 (Göteborg, Suède, 1992).

## Références de la Partie K

- [143] L. Lieberman, J. Clinton, D.M. Edwards et J. Mathon, *Phys. Rev. Lett.* 25 (1970) 232.
- [144] H. Akoh et A. Tasaki, *J. Appl. Phys.* 49 (1978) 1410.
- [145] D. Jasnow, *Rep. Prog. Phys.* 47 (1984) 1059.
- [146] Y.-M. Jiang, *Thèse de doctorat*, (Orsay, 1992).