



**HAL**  
open science

# Étude des phases onde de densité de spin induites par le champ magnétique dans les conducteurs organiques quasi-unidimensionnels : rôle du désordre

François Tsobnang

## ► To cite this version:

François Tsobnang. Étude des phases onde de densité de spin induites par le champ magnétique dans les conducteurs organiques quasi-unidimensionnels : rôle du désordre. Matière Condensée [cond-mat]. Université Paris Sud - Paris XI, 1991. Français. NNT : . tel-00002745

**HAL Id: tel-00002745**

**<https://theses.hal.science/tel-00002745>**

Submitted on 17 Apr 2003

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

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

ORSAY  
n° d'ordre :

UNIVERSITÉ DE PARIS-SUD  
CENTRE D'ORSAY

# THÈSE

présentée  
pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR EN SCIENCE

spécialité: Physique des Solides

par

**François TSOBNANG**

---

SUJET : Étude des phases onde de densité de spin induites par le champ magnétique dans les conducteurs organiques quasi-unidimensionnels : rôle du désordre.

Soutenue le 13 décembre 1991 devant la Commission d'examen :

MM.	M. Héritier	Président
	P. Monceau	Rapporteur
	M. Ribault	Rapporteur
	F. Gautier	
	P. Garoche	
	F. Pesty	



*A mon épouse Bernadette  
et  
A ma fille Valérie*



## REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au laboratoire de Physique des solides à Orsay, au sein du groupe "propriétés thermiques".

Je suis très reconnaissant à Messieurs François Pesty et Pierre Garoche qui ont dirigé cette thèse.

Pierre a toujours su proposer les choix techniques et scientifiques adaptés à la résolution des problèmes que j'ai rencontrés au cours de ce travail. Je l'en remercie. J' ai été très marqué par ses qualités professionnelles et humaines. Qu'il trouve ici, l'expression de ma profonde gratitude.

François m'a fait profiter avec enthousiasme de son expérience. Il m'a initié aux techniques expérimentales délicates à basse température et sous champ magnétique. Sa disponibilité, ses qualités pédagogiques et sa compétence m'ont apporté un encadrement déterminant dans toutes les phases de ce travail. Je l'en remercie sincèrement. Qu'il trouve ici l'expression de ma très grande amitié.

Mes remerciements s'adressent aussi à Monsieur Le professeur Jacques Friedel et à tous les enseignants du D.E.A. de physique des solides de l'université Paris-Sud dont j'ai suivi les enseignements.

L'intérêt que Monsieur Michel Héritier a exprimé pour mes travaux m'a beaucoup stimulé. Je le remercie d'avoir accepté de présider le jury de cette thèse.

Je remercie également Messieurs Pierre Monceau, Michel Ribault et François Gautier d'avoir accepté de faire partie du jury.

J'ai disposé des services de l'atelier "3L" pour l'assistance technique. Je remercie Messieurs Bernard Boisset, Robert Philippe et Bernard Le Bourhis. Je remercie également Monsieur Jean Pierre Le Pivert. Ma pensée va également à Gaston Brisnot qui nous a quitté.

Je tiens à souligner la contribution importante de Monsieur J-P Gouriou à la conception de la partie commande de l'alimentation de l'aimant supraconducteur que nous avons développée.

Cela a été un plaisir pour moi de travailler au sein d'une même équipe avec Yan Mei Jiang, Bouelem Lazergui, Jean-Paul Ribeaucourt Charles Scheidt et Kang Wang. Je n'oublierai pas le temps que nous avons passé ensemble.

Je témoigne toute mon amitié à Salah Hadjoudj et Boujema'a Hayani avec qui j'ai partagé le même bureau.

Les discussions avec les autres scientifiques du laboratoire ont été très enrichissantes pour moi. Il m'est agréable de remercier Madame Claudine Noguera et Monsieur Sadok Senoussi

J'ai eu à demander les services de beaucoup d'autres personnes au laboratoire. En particulier : Mesdames Huguette Coulle , Annie Calteau, Annie Vaures, Georgette Thibault, My Anh Dang, Yvette Dufour, Marie-Françoise De Feraudy ; Mademoiselle Soullier Françoise; Messieurs Pierre Jodry, Michel Hervé, Jean Sanchez et François Lecoeuvre. A tous grand merci.

Je remercie spécialement Madame Myoupo Marie-Christine qui a gentiment contribué à la frappe de ce mémoire. Le tirage est dû à Madame Yvette Dufour, je l'en remercie.

Je voudrais associer à ces remerciements, Charlotte Temgoua-Makeufouët, Louis Gobert Naoussy, Hubert Bonny Eboumbou, Bruno Leuta et tous mes nombreux amis.

Enfin, merci à toute ma famille et à toute ma belle-famille pour leur patience et leurs encouragements. J'exprime particulièrement ma profonde reconnaissance à Monsieur Temgoua Jean Roger et Madame Temgoua née Djoumetio Suzanne. Pendant ces années de recherches, ils ont consenti beaucoup de sacrifices pour Valérie, Bernadette et moi.

STUDIES OF THE MAGNETIC FIELD INDUCED SPIN  
DENSITY WAVE PHASES IN THE QUASI-ONE DIMENSIONAL  
ORGANIC CONDUCTORS: THE ROLE OF THE DISORDER

ABSTRACT

We have studied the role of the disorder on the behaviour of the magnetic field induced spin density waves (FISDW). The experiments were performed on a  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  single crystal. The low temperature properties of this material are strongly affected by the cooling rate through the anion-ordering transition at 24 K. The effect of this kinetic phenomenon is to freeze partial disorder in the sample at low temperature. Thanks to the use of this supercooling effect, the rate of disorder can be controlled in the sample.

Our investigations are conducted by means of simultaneous measurements of the specific heat and the magnetocaloric effect, as functions of the magnetic field, and by means of measurements of the specific heat at constant field as function of the temperature. The magnetic field and the temperature ranges of the measurements are respectively, from 3 to 7 teslas, and from 0.4 to 2 kelvins.

We have found a new multicritical behaviour at one point of the second order phase transition line which separates the metallic phase from the FISDW sub-phases. The criticality of this point changes from "tetracritical" to bicritical as the anion disorder increases. The existence of the "tetracritical" point can be interpreted as the result of the superposition of adjacent FISDW.

We have also reported a pair-breaking effect induced by the non magnetic disorder. This pair-breaking differs strongly from the universal behaviour. Moreover, the departure depends on the magnetic field, and is not monotonic as function of the field.

These measurements show also that the anion ordering does not affect the re-entrance of the metallic state into the FISDW. From our results, we can deduce that, in the magnetic field range we have investigated, the anion gap opened at the ordering transition is not directly responsible for the re-entrance phenomenon.



## TABLE DES MATIÈRES

<b>Introduction</b> .....	13
---------------------------	----

### **Chapitre I: LES PHASES ONDES DE DENSITÉ DE SPIN INDUITES PAR LE CHAMP MAGNÉTIQUE**

<u>I-1 Les conducteurs organiques quasi-unidimensionnels</u> .....	19
I-1-a- Conduction organique .....	20
I-1-b- Couplage interchaîne et transitions de phase .....	20
I-1-c- Les sels de Bechgaard.....	30
I-1-d- Le gaz d'électrons 1D en interaction : la "g-ologie".....	31
<u>I-2- Manifestations expérimentales des phases ondes de densité de spin induites par le champ magnétique</u> .....	36
I-2-a- Effet orbital.....	36
I-2-b- Transition métal-semimétal .....	37
I-2-c- Effet Hall quantifié.....	39
I-2-d- Cascade de transitions de phases .....	41
I-2-e- Réentrance de l'état métallique .....	42
I-2-f- Diagramme des phases "entières" .....	43
I-2-g- Foisonnement des phases .....	44
<u>I-3- Modèles théoriques des phases ODSIC "entières"</u> .....	45
I-3-a- Le modèle "standard" .....	45
I-3-b- Le modèle "en interaction" .....	47
<u>I-4- Modèles du foisonnement</u> .....	61
I-4-a- Le modèle d'emboîtement d'ordre élevé.....	61
I-4-b- Les autres modèles du diagramme arborescent.....	66
<u>I-5- Objectifs de ce travail</u> .....	67

## **Chapitre II: LES TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES**

<b><u>II-1- La calorimétrie alternative</u></b> .....	71
<b>II-1-a- Présentation de la méthode</b> .....	71
<b>II-1-b- Calorimétrie en champ magnétique fixe</b> .....	74
<b>II-1-c- Calorimétrie en champ magnétique variable</b> .....	76
<b><u>II-2- L'environnement cryogénique de l'échantillon</u></b> .....	80
<b>II-2-a- Le nanocalorimètre</b> .....	80
<b>II-2-b- Le porte-nanocalorimètre</b> .....	83
<b>II-2-c- La régulation de température</b> .....	85
<b>II-2-d- Production des basses températures</b> .....	86
<b><u>II-3- L'alimentation de l'aimant supraconducteur</u></b> .....	88
<b><u>II-4- L'acquisition des signaux de mesure</u></b> .....	89
<b>II-4-a- Mesure de la température</b> .....	89
<b>II-4-b- Mesure de la capacité calorifique</b> .....	91
<b>II-4-c- Mesure de l'effet magnétocalorique</b> .....	95
<b><u>II-5- La trempe contrôlée de l'échantillon</u></b> .....	96

## **Chapitre III: RÉSULTATS ET DISCUSSIONS**

<b><u>III-1- Présentation</u></b> .....	101
<b><u>III-2- Réétranche partielle et point tétracritique</u></b> .....	109
<b>III-2-a- Description de la réétranche à l'aide de mesures <math>C_B</math> et <math>(?M/?T)_B</math> vs <math>B</math></b> .....	109
<b>III-2-b- Description par des mesures <math>C_B</math> vs <math>T</math></b> .....	111
<b>III-2-c- Existence d'un point tétracritique</b> .....	113
<b>III-2-d- Cas des antiferromagnétiques anisotropes</b> .....	116
<b>III-2-e- Un modèle champ-moyen des points tétracritiques</b> .....	117
<b>III-2-f- Le modèle de Lebed' du diagramme arborescent</b> .....	121
<b>III-2-f- La prédiction de Yakovenko pour l'effet Hall</b> .....	123
<b><u>III-3- Étude de l'influence du désordre des anions sur la transition métal-ODSIC</u></b> .....	125
<b>III-3-a- Action du désordre sur le point tétracritique</b> .....	125
<b>III-3-b- Dépairage induit par le désordre non magnétique</b> .....	127
<b>III-3-c- ODSIC et dépairage universel</b> .....	132
<b>III-3-d- Effet du désordre des anions sur le diagramme des phases</b> .....	132
<b><u>III-4- Les modèles de désordre</u></b> .....	135
<b>III-4-a- Effet de la diffusion des quasi-particules sur les ODSIC</b> .....	135
<b>III-4-b- Modèle de dépairage de paires électron-trou par la mise en ordre des anions</b> .....	137
<b><u>III-5- Discussion du rôle du libre parcours moyen électronique</u></b> .....	140
<b>Conclusion</b> .....	143
<b>Références bibliographiques</b> .....	145

**Annexe : Alimentation de l'aimant supraconducteur** 151

**Résumé :** .....151

## Introduction

Les transitions de phases ondes de densité de spin induites par le champ magnétique (ODSIC) sont observées dans les composés organiques  $(\text{TMTSF})_2\text{X}$  où TMTSF est la molécule tétraméthyltétrasélénafulvalène et où X représente l'un des anions suivants:  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$  ou  $\text{ReO}_4^-$ . Les phases ODSIC 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  $\text{ReO}_4^-$ . Elles sont caractérisées par une série d'oscillations quantiques : non seulement des oscillations de la magnétorésistance de type Shubnikov-de Haas, mais surtout des plateaux d'effet Hall quantifiés, les premiers jamais observés dans des échantillons massifs. Ces phases ont été caractérisées thermodynamiquement, 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.

Le travail qui est présenté dans ce mémoire s'inscrit dans le cadre des recherches menées à l'heure actuelle pour tenter de comprendre les propriétés de ces phases quantifiées. Nous avons réalisé des mesures calorimétriques à basse température sur le composé  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ . Celui-ci se distingue des composés au  $\text{PF}_6^-$  et au  $\text{ReO}_4^-$  par la propriété suivante : son réseau cristallin subit une transition de mise en ordre des anions  $\text{ClO}_4^-$ , à une température de 24 kelvins. Grâce à un effet de cinétique à la transition, on peut ainsi préparer l'échantillon dans un état plus ou moins ordonné, en fonction de la vitesse de refroidissement aux alentours de la transition de mise en ordre. L'effet de celle-ci est en effet de geler un désordre partiel des anions  $\text{ClO}_4^-$ .

Nous avons tiré profit de ce degré de liberté pour étudier le rôle du désordre sur les phases ondes de densité de spin induites par le champ magnétique. Grâce à cette étude nous tenterons de répondre aux questions suivantes :

- 1) Peut-on quantifier l'action du désordre sur le diagramme des phases ?
- 2) Quel est le rôle du libre parcours moyen électronique et celui de la bande interdite ouverte par la mise en ordre des anions dans le spectre d'énergie des électrons ?
- 3) Le désordre produit-il dans l'état onde de densité de spin un dépairage des paires électron-trou similaire au dépairage des paires de Cooper induit par les impuretés magnétiques dans les supraconducteurs conventionnels ?

Le Chapitre I de ce mémoire fera le point sur l'état de la description actuelle des phases ondes de densité de spin induites par le champ magnétique. Il débutera par un rappel de quelques propriétés générales des conducteurs de basse dimensionnalité, avant de tracer un bref aperçu historique des propriétés expérimentales des phases ODS quantifiées. Il se terminera par un rappel des modèles théoriques proposés afin d'expliquer les phénomènes physiques observés.

Le Chapitre II décrit les techniques expérimentales que nous avons utilisées. Nos investigations ont été menées d'une part, à l'aide de mesures de chaleur spécifique en champ magnétique fixe, et d'autre part à l'aide de mesures simultanées de l'effet magnétocalorique et de la chaleur spécifique en champ variable. La chaleur spécifique et l'effet magnétocalorique constituent des grandeurs thermodynamiques bien adaptées, la première, à l'étude des transitions de phase du second ordre, comme la transition métal-ODSIC, la seconde, aux transitions de phase du premier ordre du type ODSIC-ODSIC. Pour réaliser les deux types de mesure de la chaleur spécifique, nous avons employé la méthode de calorimétrie alternative. La méthode alternative est en effet bien adaptée aux expériences sur des échantillons de petite taille (quelques milligrammes), et aux études en fonction d'un paramètre extérieur comme un champ magnétique. Pour le pilotage de l'aimant supraconducteur qui produit le champ magnétique, moteur des transitions observées, nous avons développé une alimentation de courant de 100 ampères faible bruit, en technologie linéaire. Il est bien connu que cette dernière procure une bonne stabilité et un faible niveau de bruit, performances nécessaires à l'étude de l'effet magnétocalorique que nous voulions étudier.

Les résultats que nous avons obtenus sont présentés dans le Chapitre III. A l'aide de notre dispositif expérimental, nous avons mis en évidence un nouveau comportement multicritique en un point de la ligne de transition séparant le métal des phases ODSIC. Ce point est associé à l'une des réentrances partielles de la phase métallique. Lorsque la vitesse de trempe augmente, c'est à dire lorsque le taux de désordre s'accroît, la criticité de ce point évolue d'un comportement tétracritique vers un comportement bicritique. Nous montrons aussi que le désordre des anions produit un effet de dépairage des paires électron-trou : Entre 1.4 et 300 kelvins par heure, la température critique peut diminuer de 30 % et le saut de chaleur spécifique champ moyen à la transition peut chuter de 80 %. De plus l'amplitude de l'effet dépend du champ magnétique, de façon non monotone.

Contrairement à ce qui a été prédit par certains modèles théoriques, le comportement observé s'écarte fortement du dépairage universel. Dans la limite de notre résolution expérimentale, la profondeur des réentrances partielles n'est pas affectée par le taux de désordre. Nos résultats ne trouvent pas d'explications dans le cadre du modèle "standard" des

phases onde de densité de spin induites par le champ magnétique. Ils suggèrent que le libre parcours moyen électronique joue un rôle primordial dans le conducteur organique  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ .



## **Chapitre I**

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



# Chapitre I - Les phases ondes de densité de spin induites par le champ magnétique

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

Les conducteurs organiques quasi-unidimensionnels (Q-1D) 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]. L'étude de l'état onde de densité a été à l'origine d'un grand nombre de résultats physiques et de concepts nouveaux. Citons en particulier le glissement des ondes de densité de charge [4], mécanisme non-linéaire observé au-delà d'un champ électrique seuil ; la dynamique de ces ondes de densité de charge [5] ; leur sensibilité aux défauts [6], etc.

La synthèse en 1979 des composé organiques de type  $(\text{TMTSF})_2\text{X}$  [7] (où TMTSF est la molécule tétraméthyltétrasélenafulvalène 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 [8].

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 [8] puis dans le  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  à pression ambiante et à une température de 1.2 kelvin [9]. C'est la persistance d'un état métallique jusqu'aux basses températures qui a permis l'observation de la supra-conduction dans les composés  $(\text{TMTSF})_2\text{X}$  connus sous le nom de "sels de Bechgaard".

### **I-1-a- La conduction organique**

La structure cristalline joue un rôle important dans les propriétés physiques des conducteurs organiques quasi-unidimensionnels. Ils sont en général formés de deux types de molécules: d'une part des molécules donneuses d'électrons (TTF ou TMTSF) et d'autre part des molécules acceptrices d'électrons (TCNQ,  $X=\text{ClO}_4^-$  ...).

Dans le solide on obtient soit des chaînes ségréguées (comme TTF-TCNQ) soit des plans alternés (comme  $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ ) à partir des différents types de molécules. 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 [10]). Dans les autres directions, le recouvrement est faible et les liaisons sont alors du type Van Der Waals. Le remplissage partiel de la bande nécessaire à la conduction est obtenu par transfert de charge partiel entre une molécule acceptrice et une molécule donneuse d'électrons au sein du cristal (cas de la famille du TTF-TCNQ), soit par oxydation lors d'une électrocristallisation (cas des  $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ ).

### **I-1-b- Couplage interchaîne et transitions de phase.**

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 [11]). 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 [12-14].

Si on suppose que les interactions entre les électrons sont faibles devant leur énergie cinétique et qu'on néglige les couplages transverses entre les chaînes, les propriétés électroniques des sels de Bechgaard peuvent être décrites en première approche par un modèle de gaz d'électrons à une dimension. Ce dernier présente plusieurs états fondamentaux possibles selon les valeurs du couplage entre électrons: états supraconducteurs singulet (SS) ou triplet (ST), onde de densité de charge (ODC), onde de densité de spin (ODS). La

proximité en énergie de ces différents états est une caractéristique essentielle des systèmes à une dimension. La deuxième caractéristique est l'importance des fluctuations qui, à une dimension, détruisent tout ordre à grande distance.

Dans les systèmes quasi-1D, lorsque l'énergie thermique  $k_B T$  devient plus faible que l'énergie typique de couplage entre les chaînes unidimensionnelles, il faut tenir compte explicitement de ces couplages. Les fluctuations unidimensionnelles de différents types (supraconductrice, de charge et de spin) qui étaient fortement couplées entre elles, comme si le système hésitait entre différents états possibles, changent de caractère. Elles se découplent et deviennent tridimensionnelles. Une transition de phase vers l'un ou l'autre des états fondamentaux peut alors se produire.

- L'état supraconducteur, qui n'est pas une caractéristique propre des systèmes de basse dimensionnalité, provient d'une instabilité due à la formation de paires liées électron-électron en présence d'une interaction attractive entre les électrons. Cet appariement entre électrons permet de décrire l'état ordonné par un état quantique macroscopique qui possède une cohérence de phase dans tout le volume supraconducteur. De cette cohérence de phase découlent toutes les propriétés spectaculaires : résistivité nulle, expulsion totale du champ magnétique (effet Meissner) quantification de flux magnétique etc... Comme pour les supraconducteurs à haute  $T_c$ , on n'a pas encore de certitude sur le mécanisme d'appariement des électrons dans les conducteurs organiques. S'agit-il d'un mécanisme médié par les phonons ou non ? Est-ce une supraconductivité singulet ou triplet ? La proximité avec le magnétisme joue-t-elle un rôle important ? Ce sont là quelques-unes des questions qui n'ont pas encore trouvé de réponse.

- Les transitions de phases vers un état onde de densité de charge (ODC) ou onde de densité de spin (ODS) sont couramment observées à basse température dans les systèmes de basse dimensionnalité, comme les composés intercalaires ( $\text{TaS}_3$ ,  $\text{NbSe}_3$ , [3]) ou bien les conducteurs organiques (TTF-TCNQ,  $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ , [2]). On observe aussi ces instabilités plus exceptionnellement dans un métal simple 3D comme le chrome, dont les propriétés antiferromagnétiques ont été interprétées comme résultant d'un état onde de densité de spin [16]. Une représentation statique des ondes de densité est indiquée sur la figure I-1.

Dans tous les cas, ces instabilités 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.

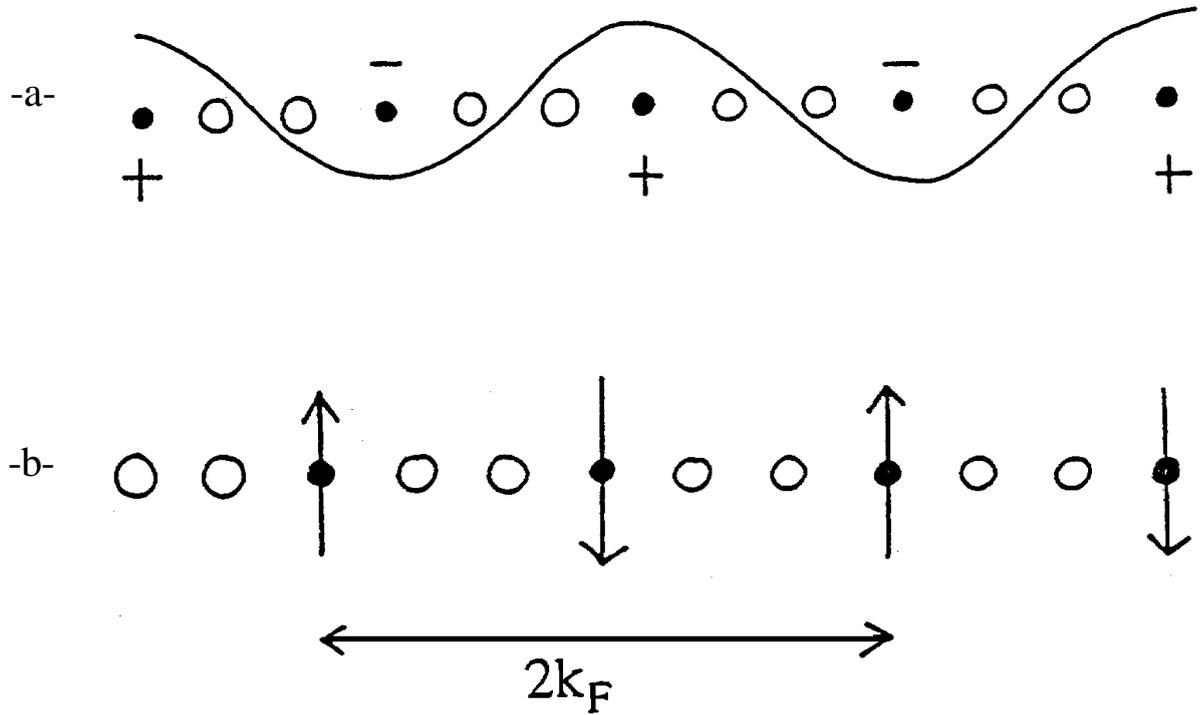


Figure I-1  
Ondes de densité

*Images statiques, sur une chaîne uni-dimensionnelle, d'une onde de densité de charge (ODC, en -a-) et d'une onde de densité de spin (ODS, en -b-), dans le cas d'une bande demi-remplie. L'ODC et l'ODS sont caractérisées par une modulation spatiale, de la densité électronique ou de l'aimantation, respectivement. Le vecteur d'onde de la modulation est le vecteur d'onde d'emboîtement,  $2k_F$ .*

Cette sensibilité est liée à la divergence de la susceptibilité électronique  $c_0$  du gaz d'électrons unidimensionnel sans interaction.

La transformée de Fourier spatiale de la susceptibilité  $c_0$  peut en effet s'écrire :

$$\chi_0(\vec{q}) = \frac{2}{L} \sum_{\vec{k}} \frac{f_T(\vec{e}_{\vec{k}}) - f_T(\vec{e}_{\vec{k}+\vec{q}})}{\vec{e}_{\vec{k}+\vec{q}} - \vec{e}_{\vec{k}}} \quad (\text{I-1})$$

où  $\vec{q}$  et  $\vec{k}$  sont des vecteurs d'onde de l'espace réciproque,  $L$  est la longueur spatiale du système,  $\vec{e}_{\vec{k}}$  l'énergie propre de l'état  $|\vec{k}\rangle$  où  $f_T(\vec{e}) = \left(1 + \exp \frac{\vec{e}}{k_B T}\right)^{-1}$  est la fonction de

distribution de Fermi-Dirac à la température  $T$ , et où la sommation est effectuée sur l'ensemble des états  $|k\rangle$  accessibles.

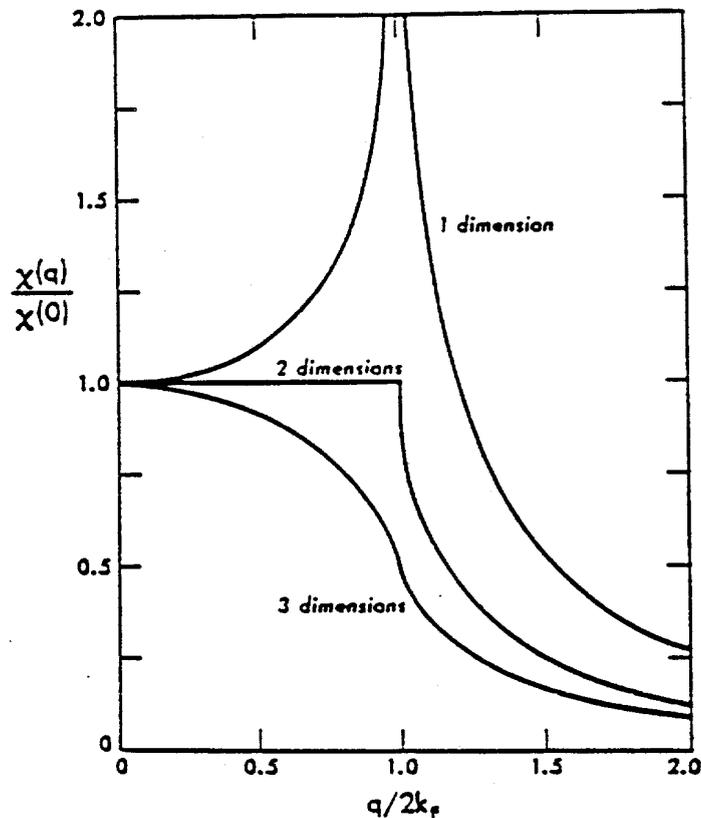


Figure I-2

Susceptibilités du gaz d'électrons

Susceptibilité à température nulle du gaz d'électrons libres,  $\chi$ , portée en fonction du vecteur d'onde  $q$ . Les cas uni-, bi- et tri-dimensionnels sont représentés. Une singularité se produit au vecteur  $2k_F$ , d'autant plus importante que la dimensionnalité est basse: une pente verticale à 3D, une discontinuité de pente à 2D, et une divergence à 1D.

A température nulle, l'allure de la susceptibilité  $\chi_0$  à température nulle est portée sur la figure I-2 où les cas 2D et 3D ont été représentés en plus du cas 1D. On voit qu'à une dimension,  $\chi_0$  diverge au vecteur d'onde  $q = 2k_F$ . Cela vient du fait que pour ce vecteur d'onde, sont couplés entre eux un grand nombre d'états de part et d'autre du niveau de Fermi, ayant des énergies très voisines et des nombres d'occupation très différents.

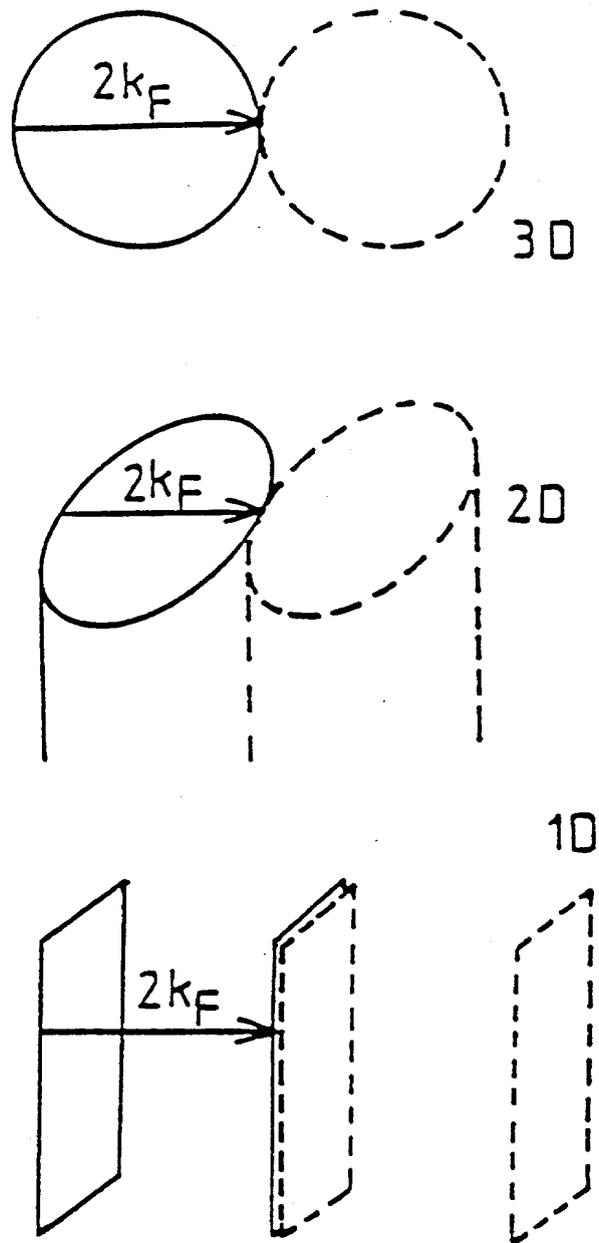


Figure I-3

Emboîtement ("nesting") de la surface de Fermi à 1D, 2D et 3D.

*A une dimension une translation de vecteur d'onde  $2k_F$  superpose exactement les deux nappes de la surface de Fermi. L'emboîtement est alors parfait. A 2D la translation ne superpose qu'une ligne de la S.F., et à 3D, qu'un seul point; dans ces deux derniers cas, l'emboîtement ne concerne qu'un nombre négligeable d'états.*

Cela revient à dire que le dénominateur de l'expression I-1 est très petit, et que le numérateur est très proche de l'unité, lorsque les états couplés entre eux sont d'une part des électrons, situés d'un côté de la surface de Fermi, et d'autre part des trous, situés de l'autre côté. Cette propriété concerne un nombre d'états très différents selon que le gaz d'électrons est 1D, 2D ou 3D. Elle résulte en fait de la faculté de la surface de Fermi de s'emboîter sur elle-même après une translation de vecteur d'onde  $Q=2k_F$ .

Sur la figure I-3, on voit le résultat de cet emboîtement (en anglais "nesting"). Dans le cas 3D, la surface de Fermi d'un gaz d'électrons sans interaction est une sphère, et l'emboîtement ne concerne qu'un point de la surface. Dans le cas 2D, la surface de Fermi est un cylindre, et l'emboîtement ne concerne qu'une ligne. Dans le cas 1D, par contre, la surface de Fermi est constituée de deux plans à  $+k_F$  et  $-k_F$ , et l'emboîtement d'une nappe sur l'autre concerne la totalité de la surface. L'emboîtement est parfait. On voit donc que seul le cas 1D concerne le couplage d'un nombre macroscopique d'états  $e_k$  et  $e_{k+2k_F}$ . Le résultat est qu'un système d'électrons 1D est spontanément instable par rapport à l'apparition d'une modulation de période  $2k_F$ , même en l'absence de perturbation extérieure. Cette nouvelle période introduit une réflexion de Bragg dans le système, qui ouvre une bande interdite au niveau de Fermi (figure I-4). L'instabilité conduit à une transition métal-isolant: c'est la transition de Peierls dans le cas d'une onde de densité de charge [19,20].

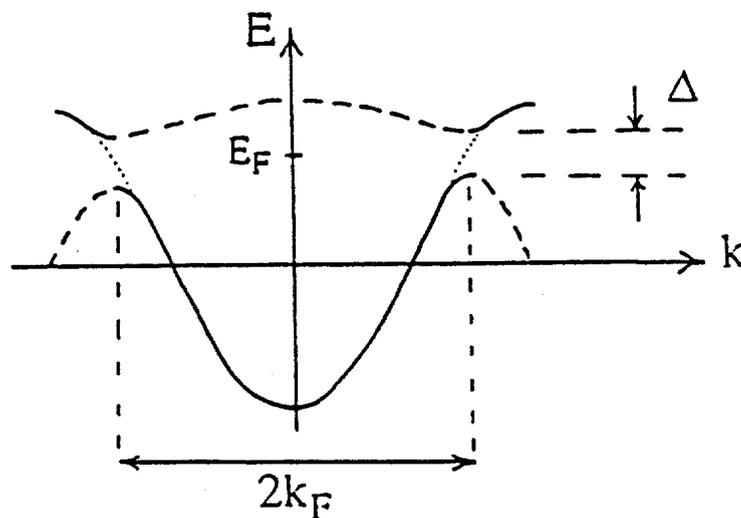


Figure I-4

Ouverture d'une bande d'énergie interdite au niveau de Fermi.

*La périodicité  $2k_F$  introduit de nouvelles réflexions de Bragg en  $\pm k_F$ , ce qui entraîne l'ouverture d'une bande interdite dans le spectre des énergies électroniques.*

De façon analogue à la transition métal-supraconducteur, on peut voir la transition métal-onde de densité comme une condensation de Bose des paires électron-trou de vecteur d'onde  $2k_F$  [2]. Le traitement théorique des ondes de densité est d'ailleurs formellement équivalent au modèle Bardeen, Cooper et Schrieffer décrivant la condensation de Bose des paires de Cooper [21]. Dans les deux cas, l'énergie de condensation  $E_C$  est directement reliée à la largeur de la bande interdite,  $2D$ :

$$E_C = \frac{1}{2} N(E_F) D^2 \quad (\text{I-2})$$

où  $N(E_F)$  est la densité d'états au niveau de Fermi. Le moteur de la transition vers l'état ODC est l'interaction électron-phonon. Le gaz d'électrons baisse son énergie lors de l'ouverture de la bande interdite. Mais une modulation du réseau cristallin est associée à la modulation de densité électronique, à la même période  $2k_F$ , ce qui coûte de l'énergie élastique. Lorsque le bilan d'énergie est favorable, le système transite vers un état ODC en-dessous d'une température critique. Le spectre des excitations des phonons présente alors un mode mou au vecteur  $q=2k_F$ .

Dans le cas de l'ODS, le réseau n'est pas couplé en général à l'instabilité électronique, qui résulte d'un effet d'échange purement électronique. Cependant dans un état de type spin-Peierls, le réseau peut être faiblement couplé à l'ODS via un couplage spin-orbite. Une ODS est un état antiferromagnétique itinérant. La modulation du moment magnétique au vecteur  $2k_F$  a une amplitude typiquement de l'ordre d'un  $1/10^e$  de magnéton de Bohr dans le cas des conducteurs organiques.

Dans le  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$  à pression ambiante, par exemple cet état ODS est caractérisé par [2]:

- une transition métal-isolant, vers 10 kelvins,
- l'existence de moments magnétiques statiques,
- une susceptibilité "spin flop", caractéristique d'un ordre antiferromagnétique (à un champ d'environ 0.45 Tesla)
- l'absence de modification de la structure du réseau.

En fait, l'état Onde de densité de Spin observé expérimentalement dans les sels de Bechgaard constitue un état ordonné tridimensionnel, qui est rendu possible par le fait que le gaz d'électrons n'est pas purement 1D, mais quasi-1D. En particulier, la surface de Fermi réelle d'un tel système n'est pas formée de deux plans, comme sur la figure I-3, mais plutôt de deux nappes à  $+k_F$  et  $-k_F$ , gaufrées dans les directions transverses en raison des couplages entre les chaînes et entre les plans conducteurs (figure I-5).

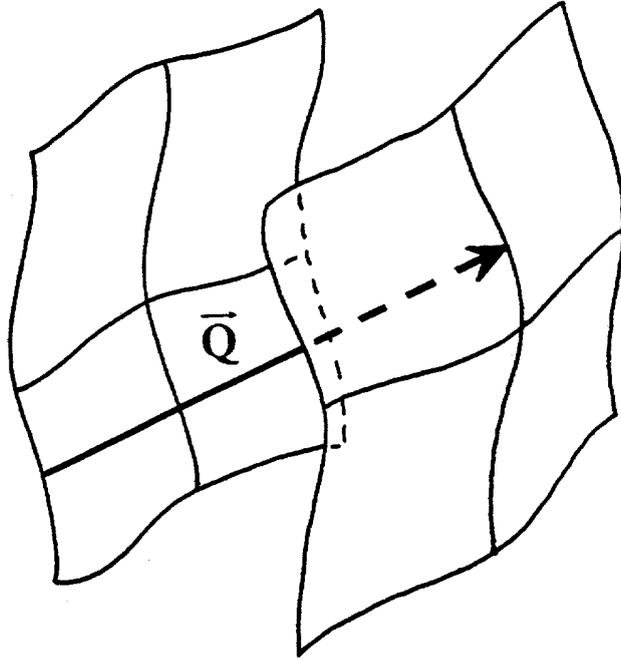


Figure I-5

Surface de Fermi 3D d'un système électronique anisotrope quasi-1D.

La surface de Fermi est constituée de deux nappes à  $\pm k_F$  dans la direction longitudinale. Les deux nappes sont gaufrées dans les deux directions transverses, en raison du couplage inter-chaînes. Un emboîtement (imparfait) est possible, au vecteur d'onde 3D:  $\vec{Q} = (2k_F, \frac{p}{a}, \frac{p}{b})$ .

Une telle surface de Fermi présente cependant des propriétés d'emboîtement, mais cette fois pour un vecteur d'onde 3D [22]:  $\vec{Q}_0 = (2k_F, \pi/b, \pi/c)$ , où  $b$  et  $c$  sont les paramètres de la maille cristalline, dans les directions d'empilement des chaînes et de superposition des plans d'anions, respectivement. L'emboîtement n'est pas parfait, mais le vecteur d'onde  $\vec{Q}_0$ , appelé vecteur de meilleur "nesting" donne lieu à une susceptibilité  $c_0$  élevée, quoique finie.

Dans le cas du chrome, la propriété d'emboîtement de la surface de Fermi à l'origine de l'état ODS résulte d'une coïncidence beaucoup plus exceptionnelle: La surface de Fermi de trous est superposée sur la surface de Fermi d'électrons pour un vecteur d'emboîtement (1.04,0,0) ou (0.96,0,0) (figure I-6) [18].

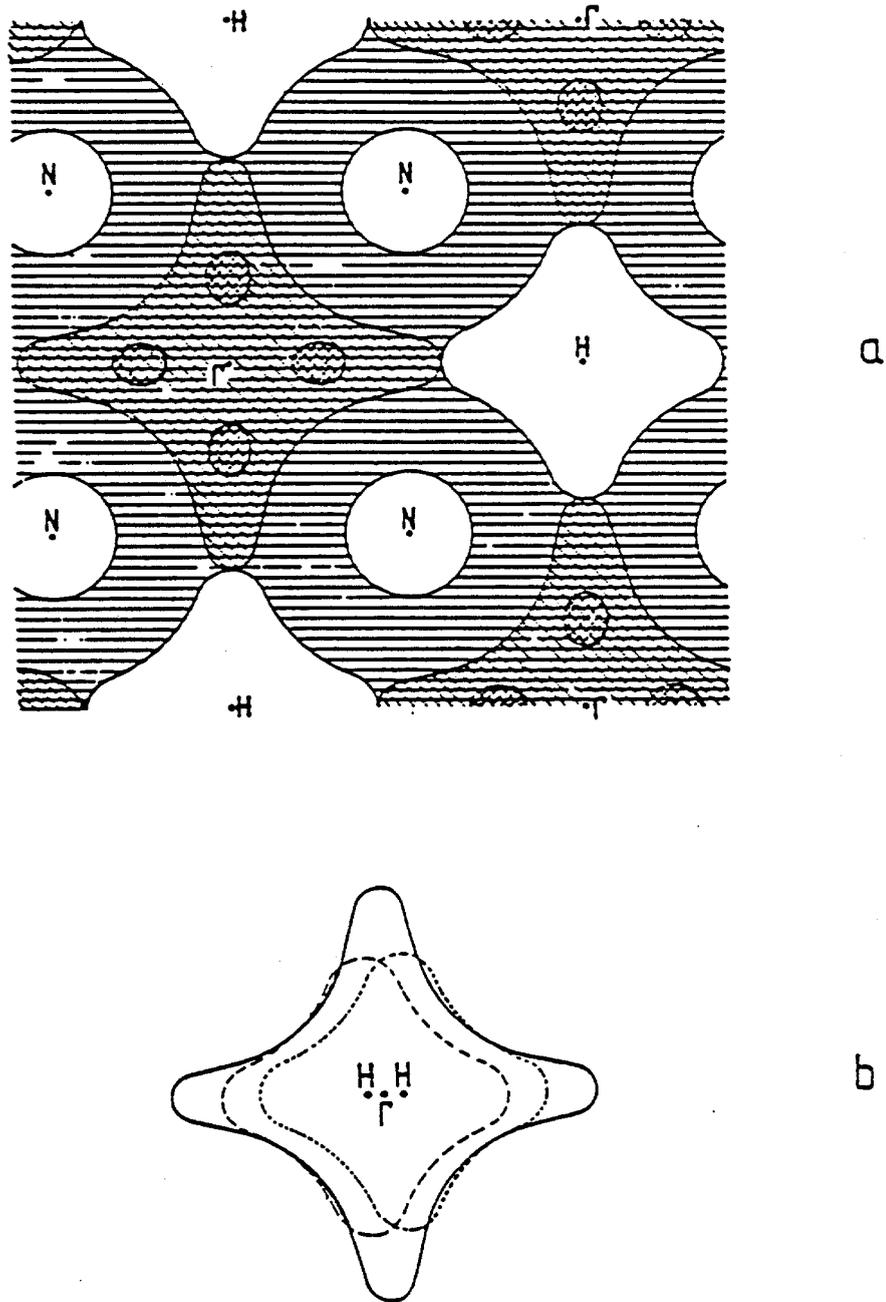


Figure I-6

Surface de Fermi du chrome

La surface de Fermi du chrome est constituée d'une nappe d'électrons et d'une nappe de trous. La première est centrée sur  $G$ , et la deuxième sur  $H$ . Les deux sont superposables par une translation avec l'un des vecteurs  $Q_1=(1.04,0,0)$  ou  $Q_2=(0.96,0,0)$  [18]. L'emboîtement est imparfait : il concerne une fraction de la surface de Fermi.

La proximité en énergie des états fondamentaux du gaz d'électrons unidimensionnel se retrouve dans les systèmes quasi-dimensionnels. Dans certains composés, ces différents états fondamentaux sont tellement proches que pour produire toute une variété de transitions de phases, il suffit de faire varier légèrement les paramètres extérieurs comme la pression, la température, le champ magnétique, la vitesse de refroidissement ... en plus de la composition chimique.

Les sels de Bechgaard représentent une illustration remarquable de cette richesse de diagrammes de phase.

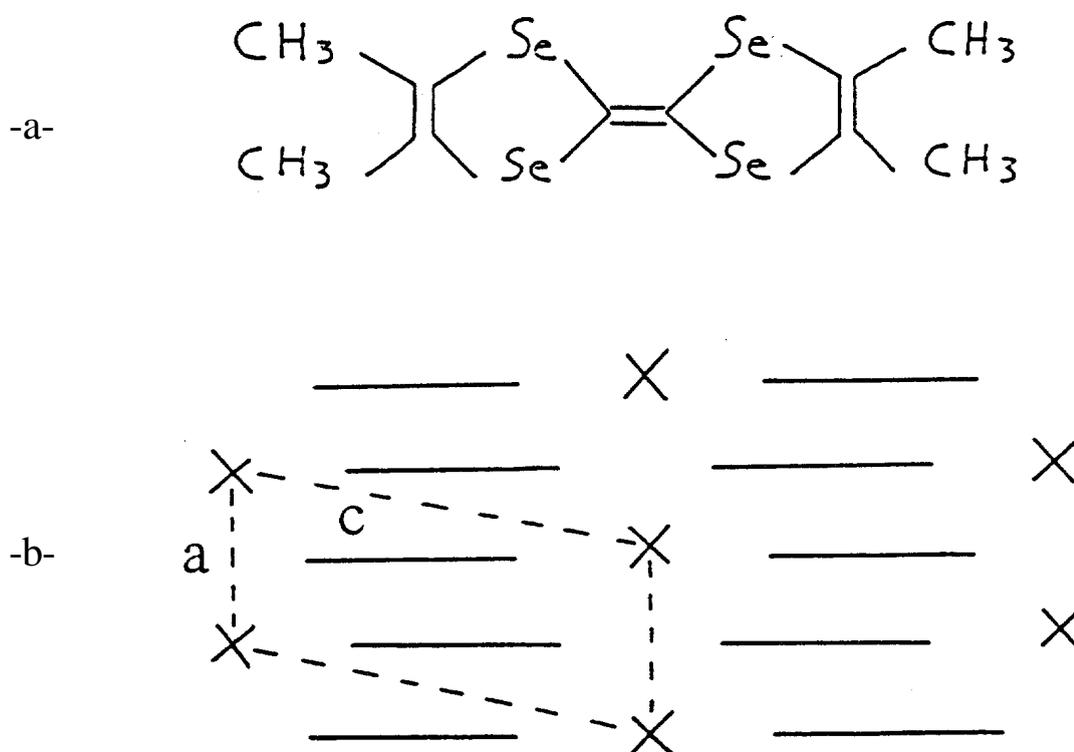


Figure I-7

Structure cristallographique des sels de Bechgaard:

-a- Molécule plane de TMTSF (tétraméthyltétrasélénafulvalène).

-b- Les molécules planes 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:  $a \gg 7.3\text{\AA}$ ,  $b \gg 7.8\text{\AA}$  et  $c \gg 13.3\text{\AA}$ .

## I-1-c- Les sels de Bechgaard

### Structure cristalline

Les sels de Bechgaard cristallisent dans une structure triclinique à température ambiante; le seul élément de symétrie est une réflexion spatiale. Le groupe d'espace est  $P\bar{1}$ . La figure I-7 donne une représentation de ces composés moléculaires qui en fait ressortir les principales caractéristiques [23]. 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. 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 entraîne une bande demi-remplie: on a  $2k_F = \frac{p}{a}$ . La structure triclinique est souvent assimilée en première approximation à une structure orthorhombique.

### Mise en ordre des anions

Les anions X sont situés on l'a vu aux centres des cavités délimitées par les motifs en zigzag des chaînes conductrices TMTSF (figure I-7). La symétrie d'inversion 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). A 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 [24]. 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  $\vec{q}_1 = \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$  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  $q_2 = \left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$  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 induite par le champ magnétique apparaît au-dessus de 6 teslas environ.

Dans le cas du  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ , une mise en ordre au vecteur  $\vec{q}_3 = \left(0, \frac{1}{2}, 0\right)$  est stabilisée par un refroidissement lent en dessous de  $T_{MO}=24$  K [25]. 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 [26-28]. Des études structurales [29] ont montré que la fraction d'anions  $\text{ClO}_4^-$  ordonnés et la taille des domaines ordonnés dépendent crucialement de la vitesse de refroidissement. Pour des vitesses de refroidissement élevées, la température critique d'apparition de la supraconductivité décroît fortement [26] et pour une vitesse suffisamment rapide, une onde de densité de spin métastable serait observée au-dessous de 5 kelvins environ [28]. L'état fondamental dépend donc fortement de la vitesse de refroidissement. Il a été démontré que celle-ci n'avait plus d'effet sur l'ordre des anions en dessous de 18 kelvins [30,31]. La description des propriétés physiques nécessite donc de préciser les conditions de trempe dans lesquelles elles ont été mesurées.

### **I-1-d- Le gaz d'électrons 1D en interaction : la "g-ologie".**

Pour conclure la présentation générale des conducteurs de basse dimensionnalité, il n'est pas sans intérêt de rappeler sommairement les caractéristiques de l'un des modèles théoriques du gaz d'électrons 1D en interaction: le modèle de "g-ologie" [32].

Ce modèle décrit le comportement d'un gaz d'électrons se déplaçant le long d'une chaîne unidimensionnelle. Il ne considère que des phénomènes se produisant sur des échelles de longueur grandes devant le pas du réseau, et il limite sa description aux interactions de basse énergie. Il s'agit donc d'une description couplage faible: les termes d'interaction coulombiens directs ou indirects sont considérés comme faibles devant les termes d'énergie cinétique (modélisés par les intégrales de saut imposées par le réseau).

Seuls les états électroniques proches du niveau de Fermi sont donc pris en compte dans ce modèle, si bien que les électrons se déplaçant le long de la chaîne unidimensionnelle peuvent être regardés comme deux populations de particules se dirigeant soit vers la gauche (avec l'impulsion  $-k_F$ ), soit vers la droite (avec l'impulsion  $+k_F$ ).

Du fait de la limite couplage faible, ce modèle fait l'approximation que la relation de dispersion peut être linéarisée au voisinage du niveau de Fermi. Ainsi les électrons se déplaçant vers la droite avec le vecteur d'onde  $k$  ont pour énergie propre :  $E(k)=v_F(k-k_F)$  et les électrons qui vont vers la gauche sont décrits par la relation  $E(k)=-v_F(k+k_F)$ , où  $v_F$  est la vitesse de Fermi des particules.

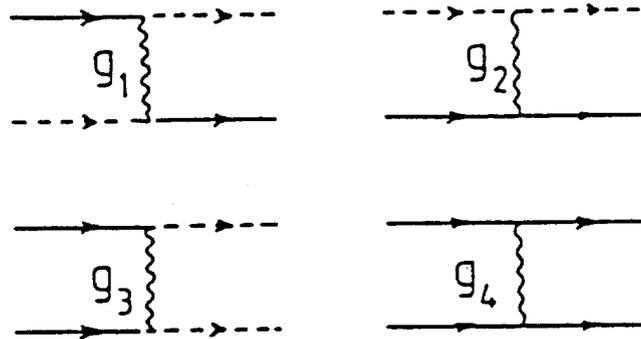


Figure I-8

Processus de diffusion élémentaires pour le gaz d'électrons 1D.

Dans le cadre du modèle de "g-ologie", les interactions entre les électrons sont schématisées par quatre processus de diffusion élémentaires faisant intervenir les électrons au voisinage du niveau de Fermi. Ces processus peuvent se représenter sous formes de diagrammes, où les traits continus ou pointillés distinguent les électrons se trouvant de part et d'autre de la surface de Fermi. Les constantes d'interaction  $g_i$  décrivent respectivement: -  $g_1$  : une diffusion vers l'arrière; -  $g_2$  : une diffusion vers l'avant; -  $g_3$  : une diffusion "Umklapp" (dans un cas commensurable); -  $g_4$  : une diffusion vers l'avant des deux particules.

Quatre processus de diffusion sont alors retenus pour modéliser les interactions entre les électrons. A chaque processus de diffusion on associe une constante de couplage  $g_i$ , d'où le nom de "g-ologie". La signification de chaque constante  $g_i$  est schématisée sur la figure (I-8).

- La constante  $g_1$  décrit un processus d'interaction dans lequel deux électrons de part et d'autre de la surface de Fermi sont rétrodiffusés. Chaque électron subit un transfert d'impulsions de l'ordre de  $2k_F$ , mais le transport total de quantité de mouvement est quasiment nul (dans le cadre de la limite des petits vecteurs d'onde).

- La constante  $g_2$  décrit une diffusion vers l'avant. Au cours de celle-ci, chaque électron reste du même côté de la surface de Fermi. Le transfert d'impulsions individuel est dans ce cas voisin de zéro.

- Dans le processus de diffusion décrit par la constante  $g_3$ , deux électrons sont transférés ensemble d'un côté de la surface de Fermi vers l'autre, avec une impulsion totale de  $4k_F$ . Cette diffusion "Umklapp" n'intervient que si le vecteur d'onde  $4k_F$  est un vecteur du réseau réciproque de la chaîne (c'est-à-dire dans le cas commensurable, par exemple pour une bande demi-remplie :  $2k_F=\pi/a$  et  $4k_F=2\pi/a$ ).

- La constante  $g_4$  a peu d'influence sur les propriétés physiques du gaz d'électrons 1D [33]. Elle ne conduit en effet qu'à une renormalisation de la vitesse des quasi-particules. Elle est en général négligée.

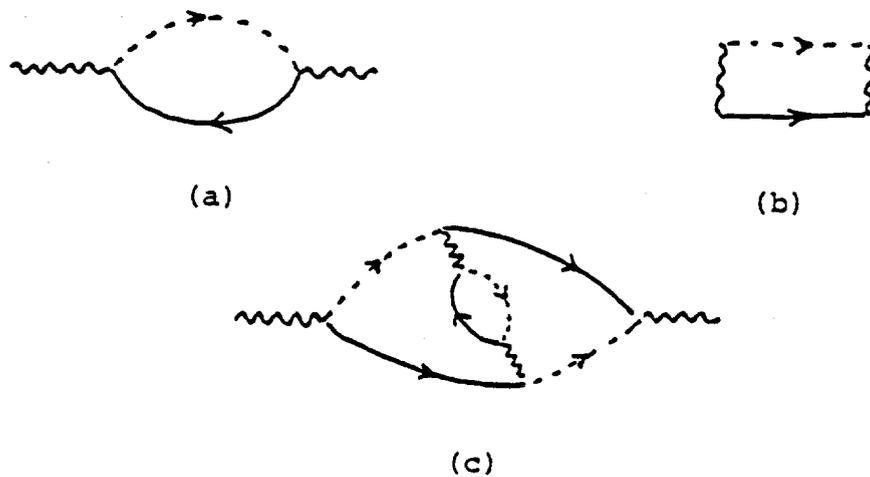


Figure I-9

Représentation diagrammatique des interactions

*Dans le cadre de l'approximation d'échelle, on considère séparément les canaux "zéro son" (diagramme -a-) et "Cooper" (diagramme -b-), qui correspondent respectivement aux appariements électron-trou (ondes de densité) et électron-électron (supraconductivités). Dans le cadre de l'approximation parquet, plus complète, les deux canaux peuvent être couplés, comme par exemple dans le diagramme -c-.*

Plusieurs approximations sont alors possibles pour décrire les instabilités caractéristiques du gaz d'électrons 1D. Le diagramme de phases le plus simple est obtenu en faisant appel à une approximation champ moyen dans laquelle on néglige les constantes  $g_3$  et  $g_4$ . Par exemple, l'approximation "en échelle" ("ladder") décrit des processus d'interactions à une paire de particules (diagrammes "zéro son" et "Cooper" de la figure I-9). Dans ce cas, chaque instabilité, onde de densité ou supraconductivité est étudiée indépendamment des autres. Pour une valeur donnée du couple  $(g_1, g_2)$ , l'ordre stabilisé est celui qui conduit à la température critique et donc à l'énergie de condensation la plus élevée.

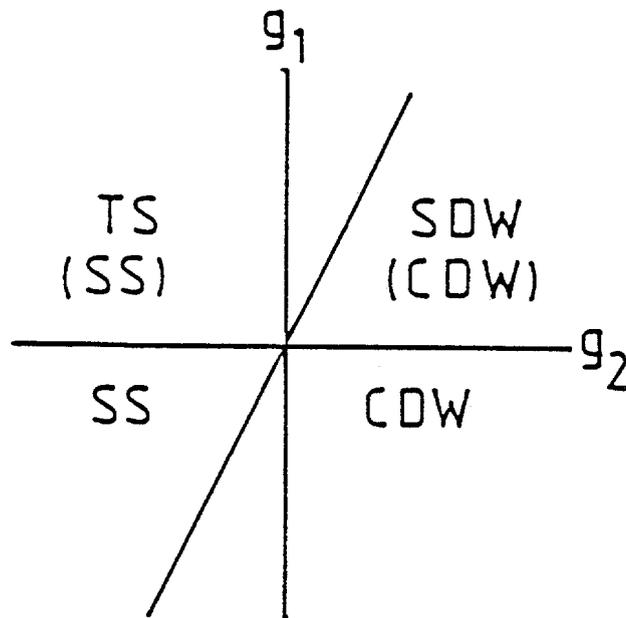


Figure I-10

Diagramme des instabilités 1D

*Ce diagramme est obtenu dans le cadre du modèle de "g-ologie". Comme ce dernier repose sur une approximation champ-moyen, il ne peut pas décrire des phases réelles dans un système purement 1D. Selon le signe de  $g_1$  et de  $g_2$ , il indique simplement les instabilités les plus divergentes.*

Le diagramme obtenu dans le plan  $g_1$ - $g_2$  est présenté sur la figure I-10. Ce diagramme décrit les quatre instabilités du gaz d'électrons 1D en fonction du signe des constantes  $g_1$  et  $g_2$ :

- Quand l'interaction vers l'avant est répulsive ( $g_2 > 0$ ), l'état favorisé est un état onde de densité caractérisé par la condensation de paires électron-trou. Lorsque l'interaction  $g_2$  est

attractive ( $g_2 < 0$ ), c'est la phase supraconductrice caractérisée par les paires électron-électrons qui est stabilisée.

- L'état de spin des paires de particules condensées dans chaque cas est directement relié au signe d'interaction  $g_I$ : Quand la constante  $g_I$  est négative, l'état de spin des paires est singulet et pour une valeur de  $g_I$  positive, il est triplet.

La ligne critique  $g_I = 2g_2$  montre toutefois qu'il est possible de stabiliser la phase supraconductrice même lorsque l'interaction  $g_2$  est répulsive.

Ce traitement en champ moyen est bien sûr incorrect puisque nous savons qu'aucune transition de phase ne peut apparaître dans un système 1D même à température nulle à cause des fluctuations quantiques et thermiques [12-15].

Pour aller au-delà des techniques perturbatives usuelles (RPA, approximation en échelle,...) on utilise les techniques de bosonisation et de groupe de renormalisation [32]. Elles conduisent à un diagramme décrivant des instabilités et non pas à une description de ces phases et de l'évaluation de paramètre d'ordre réel.

La description des composé organiques par un modèle du gaz d'électrons strictement unidimensionnel suppose que les chaînes conductrices soit considérées comme isolées les unes des autres. C'est-à-dire que l'on néglige tout couplage transverse. Les données expérimentales dans les sels de Bechgaard font apparaître un domaine haute température où le comportement des systèmes réels est plus unidimensionnel et un domaine basse température où ils ont un comportement tridimensionnel. Pour le composé  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  par exemple, la température de changement de dimensionnalité ("cross over") est évaluée à 8 Kelvin [34]. On peut estimer de façon approchée, que le domaine haute température où le modèle de gaz d'électrons 1D est justifiée, correspond à celui où l'énergie thermique  $k_B T$  est très supérieure à l'énergie typique de couplage interchaîne  $t_b$ . Pour traiter le couplage interchaîne dans le modèle de "g-ologie", on prend en compte des paramètres d'interaction transverses :  $g_{1x}$ ,  $g_{1y}$ ,  $g_{2x}$  et  $g_{2y}$ .

Toutefois, le modèle de "g-ologie" (comme de façon symétrique le modèle de Hubbard dans la limite couplage fort) ne convient pas pour la description fine des systèmes réels comme les conducteurs organiques. En effet, la situation réelle est la situation difficile du "couplage intermédiaire", où le terme de répulsion coulombienne  $U$  et la largeur de bande  $4t$  (le terme cinétique) sont du même ordre de grandeur: Autour de 1eV. Les résultats des limites extrêmes sont néanmoins utiles pour décrire les types d'instabilités pouvant entrer en compétition dans un système réel.

Comme on le verra au paragraphe I-3, l'un des modèles proposés pour la description des ODS induites par le champ dans les sels de Bechgaard fait appel au modèle de g-ologie.

## **I-2- Manifestations expérimentales des phases ondes de densité de spin induites par le champ magnétique.**

Les phases onde de densité de spin induites par le champ magnétique sont 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  $\text{ReO}_4$ .

Ces phases sont caractérisées par toute une série d'oscillations quantiques: non seulement des oscillations de la magnéto-résistance, mais surtout des plateaux d'effet Hall quantifiés, les premiers jamais observés dans des échantillons massifs. Ces phases ont été caractérisées thermodynamiquement, 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.

### **I-2-a- Effet orbital**

La première mise en évidence d'un effet induit par le champ magnétique dans un sel de Bechgaard a été faite en 1981 par Kwak et al. dans le composé  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$  sous une pression de 6.9 kbars [35]. Ils ont observé à une température de 1.1 K l'apparition d'oscillations de la magnéto-résistance de type Shubnikov-de Haas (mais non conventionnelles), au-dessus d'un champ seuil d'environ 6 teslas (figure I-11). Dès cette première observation, il est apparu que la valeur du champ seuil décroît lorsque la pression diminue, et qu'elle augmente avec la température.

Cette étude a par ailleurs montré qu'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: les variations de la magnéto-résistance sont en effet les plus importantes lorsque le champ magnétique est appliqué parallèlement à la direction  $c^*$  (la moins conductrice) de l'échantillon monocristallin.

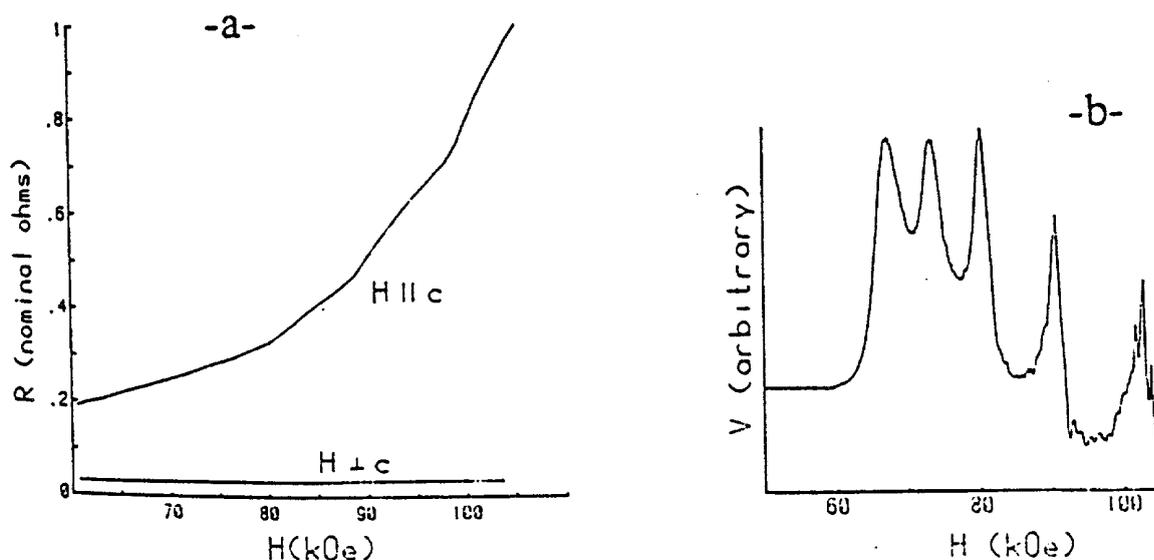


Figure I-11

Oscillations de la magnétorésistance dans  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$

-a- Magnétorésistance selon l'axe a d'un monocristal de  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$  en fonction du champ magnétique, à  $T=1.1\text{ K}$  et  $P=7.4\text{ kbar}$ . Le champ est approximativement orienté, soit parallèlement, soit perpendiculairement, à l'axe c [35].

-b- Le signal de la troisième harmonique à 150Hz, tracé en fonction du champ ( $H/c$ ), à  $T=1.1\text{ K}$  et  $P=6.9\text{ kbar}$  [35].

## I-2-b-Transition métal-semi-métal.

Les mesures de chaleur spécifique dans le composé  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  à pression nulle ont ensuite montré que l'effet induit par le champ correspond à une transition de phase du deuxième ordre, faisant passer d'un métal normal à une phase semi-métallique [36]. Des mesures de Résonance Magnétique Nucléaire et de Résonance Paramagnétique Electronique ont ensuite identifié la phase fort champ comme un état magnétique de type antiferromagnétique itinérant, c'est-à-dire une onde de densité de spin [27,28]. Des observations analogues ont alors été faites dans un troisième sel de Bechgaard: le  $(\text{TMTSF})_2\text{ReO}_4$  [37].

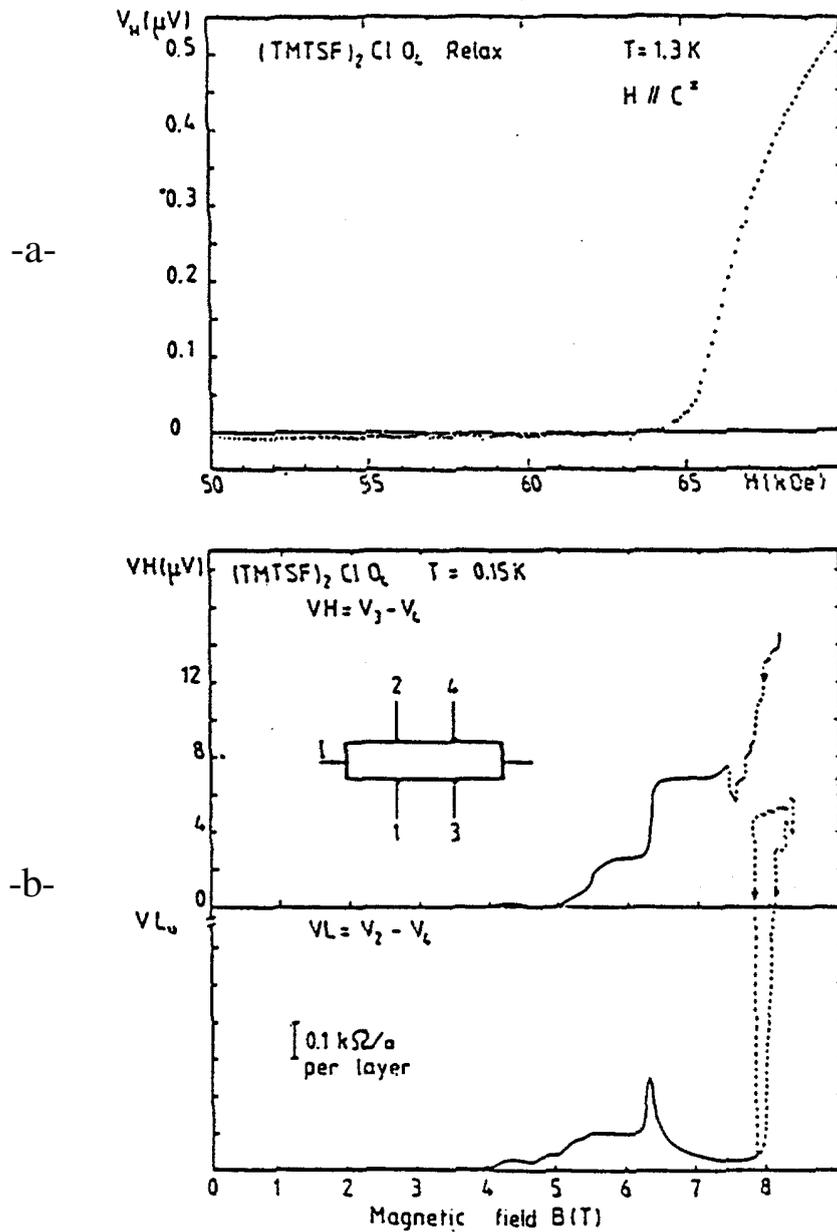


Figure I-12

Effet Hall dans le (TMTSF)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub>

-a- Changement de signe de la tension de Hall au champ seuil [38].

-b- Tension de Hall  $V_H$  et magnétorésistance  $R$  en fonction du champ magnétique.  $V_H$  présente une série de plateaux. Un pic prononcé de  $R$  est associé à la marche d'effet Hall à 6.2 T [38].

### -I-2-c- Effet hall quantifié

Les mesures d'effet Hall [38-41] (figure I-12) présentent un caractère original. Le champ magnétique est appliqué perpendiculairement aux plans les plus conducteurs ( $a,b$ ) du cristal, le courant est appliqué le long de la direction  $a$ , et la tension de Hall est mesurée dans la direction  $b$ . A bas champ, c'est-à-dire en dessous du champ seuil d'apparition des oscillations de magnétorésistance, la tension de Hall présente une faible variation linéaire en champ (pour  $B < 2-3T$ ), ce qui est caractéristique d'un comportement métallique avec une grande densité de porteurs. La tension est négative, ce qui signifie que les porteurs sont de type électrons.

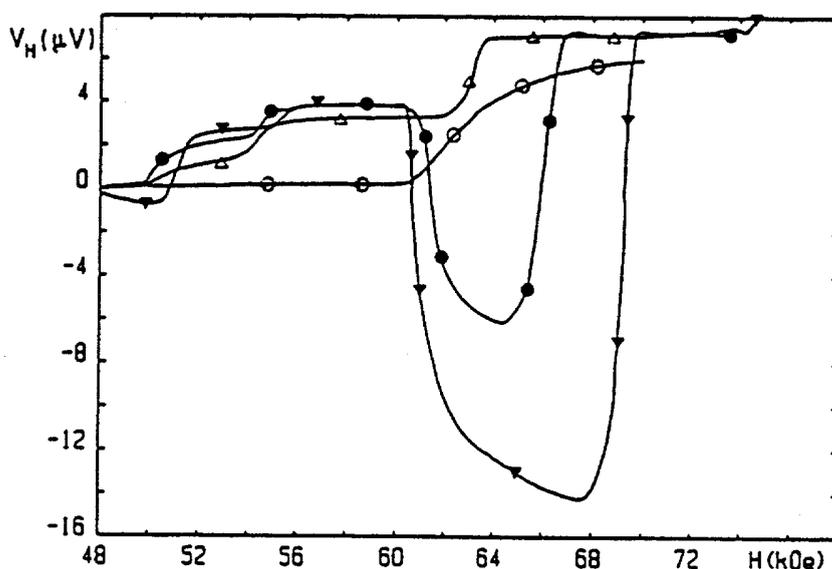


Figure I-13a

Effet Hall négatif dans les sels de Bechgaard (I):

- Influence de la vitesse de refroidissement sur la tension Hall dans le  $(TMTSF)_2ClO_4$ .

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 [40].

Au niveau du champ seuil, la tension de Hall change de signe et sa valeur absolue augmente brusquement, ce qui indique une réduction du nombre de porteurs, qui sont alors de type trous.

A plus fort champ, la tension de Hall pour les échantillons ordonnés présente une succession de paliers et de marches.

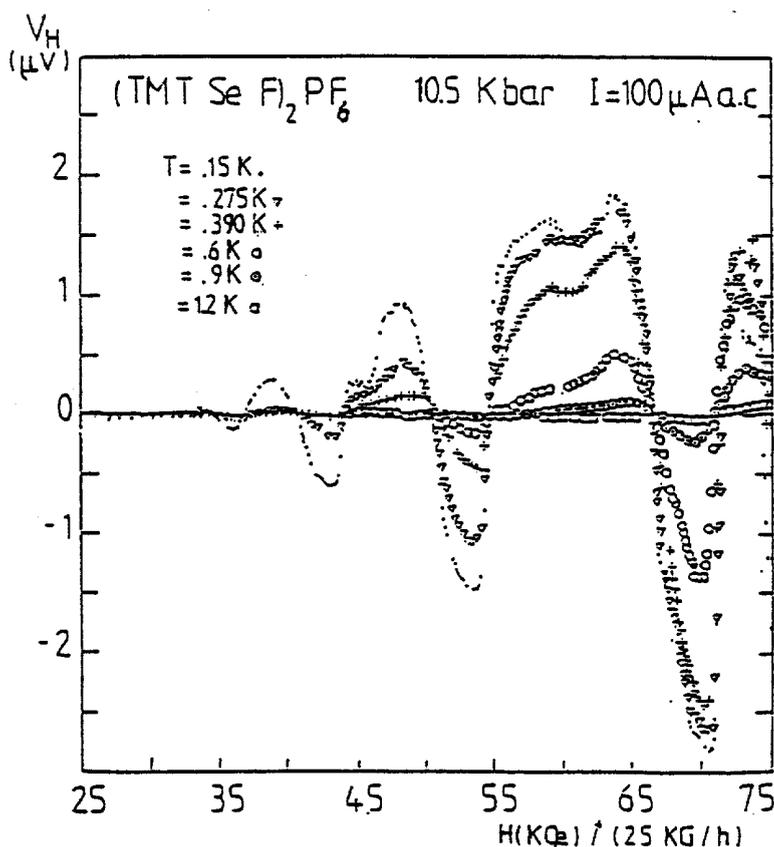


Figure I-13b

Effet Hall négatif dans les sels de Bechgaard (II):

- Tension Hall négative dans le (TMTSF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>.

La tension Hall change également de signe dans certains échantillons de (TMTSF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>. L'évolution de  $V_H$  avec le champ magnétique, sous une pression de 10.5 kbar, est représentée ici pour une série de températures [42].

La structure en paliers de la tension de Hall rappelle celle de l'effet Hall quantifié entier ou fractionnaire du gaz électronique bidimensionnel, dans les hétérojonctions de semi-conducteurs [43,44]. Toutefois il ressort quelques différences, parmi lesquelles on peut citer dans le cas des conducteurs organiques:

- il existe un champ seuil d'apparition;

- la magnétorésistance longitudinale ne s'annule pas dans les régions associées aux plateaux;
- la magnétorésistance transverse n'est pas rigoureusement périodique en  $1/B$ ;
- la hauteur des plateaux augmente lorsque la température décroît, pour saturer à basse température.
- et surtout, les plateaux correspondent à des phases ordonnées caractérisées thermodynamiquement.

Des plateaux d'effet Hall négatifs ont également été observés aussi bien dans le composé au perchlorate très bien relaxé (refroidi de 30K à 4,2K en 70 heures par exemple) [40] (figure I-13a) que dans le composé à l'hexafluorophosphate sous pression [41,42] (figure I-13b). 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  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$  [40,42].

### **I-2-d- Cascade de transitions de phases**

Les transitions de phases onde de densité de spin induites constitue l'une des propriétés les plus intéressantes des conducteurs quasi-unidimensionnels. Elles ont été suggérées par les propriétés de magnétotransport non conventionnelles, comme la variation de la magnétorésistance avec la température. Mais la confirmation a été clairement établie par les mesures thermodynamiques comme la chaleur spécifique et l'aimantation.

La chaleur spécifique électronique, est une grandeur qui reflète les excitations du système électronique. C'est une dérivée seconde de l'énergie libre. Une transition du second ordre se traduit par un saut de la chaleur spécifique sans variation d'entropie du système.

L'aimantation est une dérivée première de l'énergie libre. Elle présente un saut quand une transition du 1er ordre a lieu. Ce saut peut-être relié au saut d'entropie par la relation de Clapeyron. Une transition de second ordre est marquée par un changement de pente de la variation de l'aimantation.

Les mesures de chaleur spécifique [45] et d'aimantation [46] ont montré que la région où se développent la succession de sauts et de marches d'effet Hall est caractérisée par

une série de transitions de phases de caractère 1er ordre. Pour ce qui concerne la chaleur spécifique on observe une série de pics après le saut marquant la transition de la phase métallique vers la phase semi-métallique.

Quant à l'aimantation, son évolution en fonction du champ est marquée par une alternance de sauts paramagnétiques et de relaxations diamagnétiques rapides.

### **I-2-e-La réentrance de l'état métallique**

Les mesures de magnétorésistance [47-50], les mesures d'aimantation [51] et les mesures de chaleur spécifique [52] effectuées à fort champ (jusqu'à 31 teslas) ont montré que 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  $(\text{TMTSF})_2\text{ReO}_4$ . 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 à zéro vers 27 teslas: La phase métallique est réentrante. On pensait il y a peu que cette réentrance était totale, mais Yu et al. [53] à Princeton ont mis en évidence à 30 teslas une nouvelle transition qui semble avoir une pente de signe opposé. Cette nouvelle transition a été observée par des mesures de pouvoir thermoélectrique, un phénomène de transport très sensible à la densité d'états.

La nouvelle phase fort champ est semi-conductrice, et caractérisée par l'ouverture d'une bande interdite au niveau de Fermi [53]. L'existence de cette phase permet d'expliquer l'évolution de la chaleur spécifique : elle présente à 27 teslas une anomalie de petite amplitude à la transition vers la nouvelle phase, et la phase fort champ est caractérisée par une densité d'états réduite [52,53]. Le comportement qui semblait incompatible avec une réentrance totale de la phase métallique cadre donc bien avec les données de magnéto-transport. La réentrance fort champ de la phase métallique est donc seulement partielle, de manière analogue aux réentrances bas champ observées par magnétocalorimétrie [45,54,55].

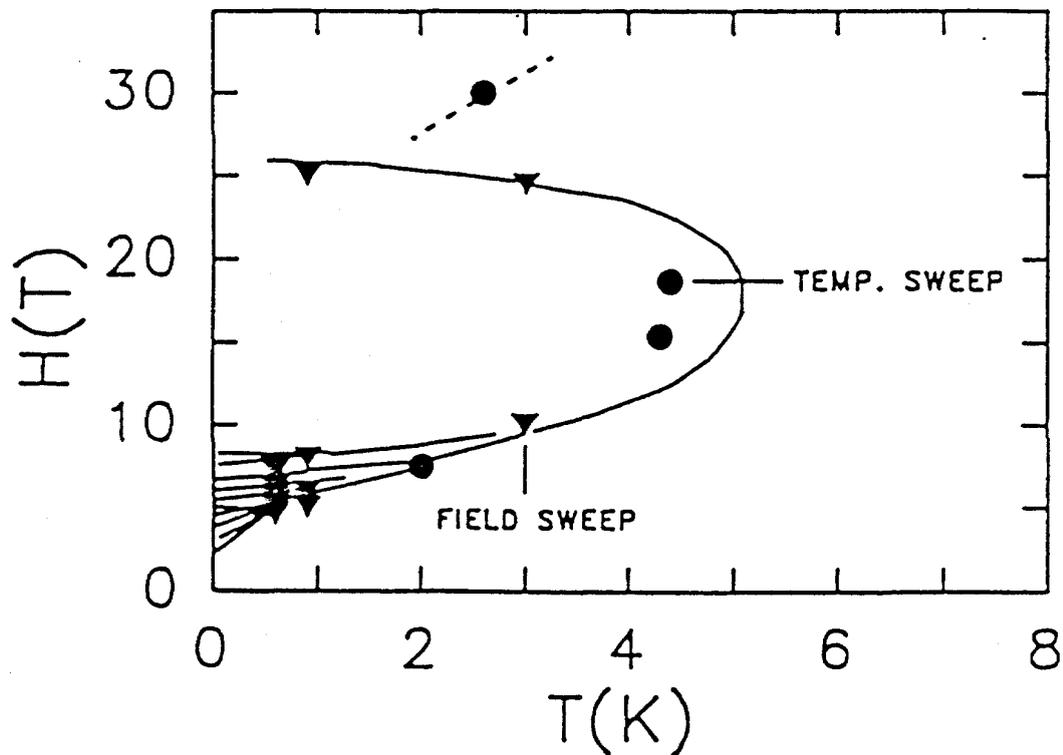


Figure I-14

Diagramme des phases "entières" [53]

### I-2-f- Le diagramme des phases "entières"

Il est possible de résumer l'ensemble des résultats précédents sous forme d'un diagramme de phases température-champ magnétique. Le diagramme de la figure I-14 [53] illustre l'évolution de la température critique et les limites des différentes phases du  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ . Il a été construit à partir des mesures d'aimantation pour la partie des champs inférieurs à 27 teslas et à partir des mesures de pouvoir thermoélectrique pour ce qui est de la partie des champs supérieurs à 27 teslas.

Ce diagramme est appelé diagramme des phases "entières" en suivant le modèle "standard" qui explique les grandes caractéristiques des phases induites par le champ magnétique comme nous le verrons au paragraphe I-3-a. Ce modèle attribue un nombre quantique entier à chaque phase.

### I-2-g- Foisonnement des phases ondes de densité de spin

Pour des échantillons très ordonnés, les phases onde de densité de spin changent de comportement : En premier lieu, Ribault a découvert que la tension de Hall change de signe dans certains intervalles du champ magnétique [40]. Des plateaux négatifs apparaissent ainsi au milieu des marches bien régulières observées pour des échantillons moins bien ordonnés. En second lieu, de nouvelles phases ont été mises en évidence grâce à des mesures d'effet magnétocalorique [56,57]. L'effet magnétocalorique décrit la quantité de chaleur échangée entre l'échantillon et son environnement lorsqu'on fait varier l'intensité du champ magnétique. Cet effet permet de détecter avec une grande sensibilité des transitions de phases dépendant fortement du champ magnétique, comme c'est le cas ici.

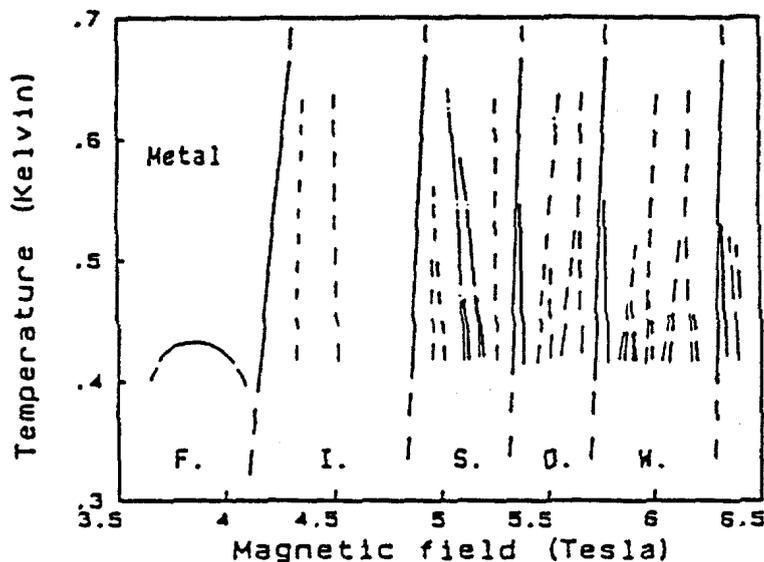


Figure I-15

Diagramme de phases arborescent [57]

*On observe qu'au fur et à mesure que la température décroît, chaque ligne de transition séparant deux phases "entières" se sépare en sous-lignes, qui se séparent elles-aussi en sous-sous-lignes à plus basses températures et ainsi de suite dans un processus itératif. Le résultat est finalement un diagramme de phases arborescent comprenant au moins une vingtaine de sous-phases entre 3 et 6 teslas (figure I-15).*

Les lignes continues correspondent aux transitions entre les sous-phases ODS "entières". A haute température elles sont cohérentes avec les principaux plateaux d'effet Hall [38,39] et les sauts paramagnétiques de l'aimantation [46]. Au fur et à mesure que la

température baisse, les lignes principales se séparent en lignes secondaires, selon un processus itératif.

### **I-3- Modèles des phases ODSIC "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" parce qu'il résulte d'un consensus entre plusieurs groupes de théoriciens. 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.

Je vais commencer par exposer le modèle "standard" puis je donnerai ensuite un aperçu du modèle en "interaction".

#### **I-3-a- Le modèle "standard".**

Le modèle "standard" [58-65] 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' [58] et indépendamment à Chaikin [60]: l'effet orbital du champ magnétique est de rendre le système plus unidimensionnel, en astreignant le mouvement des électrons le long des chaînes organiques. Dans le cadre d'une description semi-classique, ce résultat s'obtient aisément [60]: Le champ B est appliqué perpendiculairement aux plans les plus conducteurs. Un électron semi-classique se déplaçant dans ceux-ci est soumis à la force de Lorentz :

$$\vec{F} = e\vec{v}_k \times \vec{B}$$

où  $\vec{v}_k = \frac{1}{\hbar} \vec{\nabla}_k E_k$  est la vitesse de groupe d'un état de Bloch  $|\vec{k}\rangle$  de vecteur d'onde  $\vec{k}$  et d'énergie propre  $E_k$  (calculée en l'absence de champ).

Le champ ne modifie pas l'énergie totale de l'électron puisqu'il n'effectue pas de travail. La trajectoire semi-classique d'un électron dans l'espace réciproque et donc située sur une surface d'énergie constante.

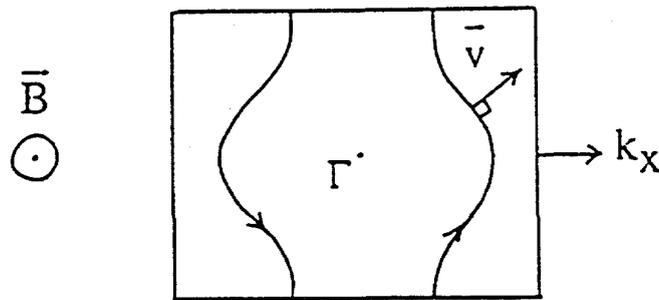


Figure I-16

Surface de Fermi ouverte, représentée dans une coupe dans un plan de l'espace réciproque perpendiculaire au champ magnétique. Les flèches indiquent les trajectoires semi-classiques dans l'espace réciproque des électrons à la surface de Fermi, sous l'action de la force de Lorentz.

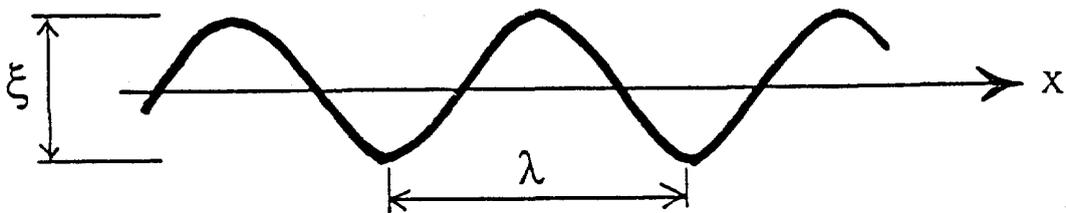


Figure I-17

La trajectoire semi-classique d'un électron au niveau de Fermi est délocalisée selon la direction  $x$ , et bornée selon  $y$ ; son extension latérale est:  $x = \frac{t_b b}{\hbar \omega_c} \propto \frac{1}{B}$ , et sa période:

$$l = \frac{h}{eBb}.$$

Dans le cas des sels de Bechgaard, si l'on néglige les mouvements dans la direction  $c^*$  de très faible conduction, les électrons dans les plans  $(a,b)$  les plus conducteurs peuvent être considérés comme bidimensionnels et la surface de Fermi est ouverte (figure I-16). Un électron au niveau de Fermi est donc astreint à se déplacer sur cette surface. Sa vitesse selon la direction  $x$  est à peu près constante, mais sa vitesse selon  $y$  oscille à peu près sinusoïdalement. Les trajectoires semi-classiques sont donc ouvertes dans l'espace réciproque, comme indiqué par les flèches de la figure I-16. Les trajectoires dans l'espace réel s'en déduisent par une rotation de  $\pi/2$  suivie d'une homothétie de rapport  $\frac{\hbar}{eB}$ .

Le résultat est une trajectoire délocalisée dans la direction  $x$  et bornée dans la direction  $y$  (figure I-17). La période  $I$  est égale à  $\frac{2p}{b} \times \frac{\hbar}{eB}$ , et l'extension latérale  $x = \frac{t_b b}{\hbar w_c}$  est fixée par le rapport entre l'énergie de saut entre chaînes,  $t_b$  (environ 100K dans les sels de Bechgaard), et l'énergie cyclotron  $\hbar w_c$  (environ 10K à 3 teslas).

On voit aisément que lorsque que le champ  $B$  augmente, l'extension est réduite jusqu'à la délocalisation de l'électron sur une seule chaîne organique. Ceci se produit lorsque  $\hbar w_c = t_b$  et le système devient effectivement unidimensionnel [60], à partir d'un champ seuil. Cette description semi-classique devient incorrecte évidemment bien avant cette limite, mais elle est utile pour présenter l'effet orbital du champ de manière heuristique.

Gor'kov et Lebed' ont expliqué de manière analogue l'effet d'unidimensionnalisation des orbites électroniques par le champ, mais dans le cadre d'un calcul quantique de la susceptibilité du gaz d'électron quasi-bidimensionnel [58].

Lorsque le système électronique devient effectivement unidimensionnel et lorsque la température est assez basse, le métal devient 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.

L'emboîtement quantifié de la surface de Fermi est décrit à l'aide de l'hamiltonien :

$$H = E_F + \hbar v_F (|k_x| - k_F) + t_{\perp} \left( k_y b - \frac{eBb}{\hbar} x \right) + t_z (k_z c) \quad (I-4)$$

- les énergies sont comptées à partir du niveau de Fermi  $E_F$ ,
- l'opérateur impulsion  $k_x = -i \frac{\partial}{\partial x}$  ;

- la relation de dispersion selon la direction longitudinale a été linéarisée au niveau de Fermi:  $k_F = \frac{3\mathbf{p}}{4a}$  pour une bande  $\frac{3}{4}$  remplie (comme c'est le cas du  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  si on néglige la faible linéarisation selon  $a$ ).

La vitesse de Fermi peut s'écrire :

$$v_F = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k_x} = \frac{2at_a}{\hbar} \sin \frac{3\mathbf{p}}{4} \cong 6 \times 10^5 \text{ m.s}^{-1} \quad (\text{I-5})$$

(avec  $a=7,3\text{\AA}$  et  $t_a \approx 4400\text{K}$  [10]).

- Les termes transverses  $t^\wedge$  et  $t_z$  sont décrits dans l'approximation des liaisons fortes:

$$t^\wedge(p) = -2t_b \cos(p) - 2t'_b \cos(2p) \quad (\text{I-6})$$

$$t_z(p) = -2t_c \cos(p) - 2t'_c \cos(2p) \quad (\text{I-6'})$$

$$\text{où: } p = k_y b \quad (\text{I-6''})$$

Les termes de seconds voisins effectifs  $t'_b$  et  $t'_c$  découlent des corrections à la linéarisation de la relation de dispersion selon la direction  $a$ . Ils sont reliés à  $t_a$  par les relations :

$$t'_b = \frac{1}{2\sqrt{2}} \frac{t_b^2}{t_a} \quad \text{et} \quad t'_c \cong -\frac{1}{\sqrt{2}} \frac{t_c^2}{t_a} \quad (\text{I-7})$$

$t'_b$  vaut environ 10 K et  $t'_c$ : 11 mk [10,11]. Ces termes correctifs sont très supérieurs aux intégrales seconds-voisins réelles  $t_b^{(2)}$  et  $t_c^{(2)}$ .

- Le champ magnétique uniforme  $\vec{B}$  est appliqué perpendiculairement aux plans conducteurs  $(a,b)$ . Dans la jauge de Landau, le champ peut être décrit à l'aide du potentiel vecteur  $\vec{A}=(0, xB, 0)$ . Il est bien connu qu'en mécanique quantique, le champ magnétique introduit un déphasage dans les fonctions d'onde d'une particule chargée du fait de la substitution de Landau-Peierls [66] :

$$\vec{k} = \frac{\vec{p}}{\hbar} \rightarrow i\vec{\nabla} - \frac{e\vec{A}}{\hbar} \quad (\text{I-8})$$

qui exprime que l'impulsion de la particule n'est plus simplement égale à la quantité de mouvement, à cause de l'impulsion du champ. Le champ est ainsi responsable du deuxième terme de  $t^\wedge$ , qui fait apparaître une nouvelle périodicité selon l'axe longitudinal :

$$t^\wedge = t^\wedge(k_y b - \frac{x}{x_0}) \quad (\text{I-9})$$

avec  $\frac{1}{x_0} = \frac{eBb}{\hbar}$ , le vecteur d'onde associé au champ  $B$ . La longueur d'onde associée  $I=2\pi x_0$  vaut environ  $20000\text{\AA}$  à 3 teslas dans le  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  (avec  $b=7.7\text{\AA}$ ) (figure I-17).

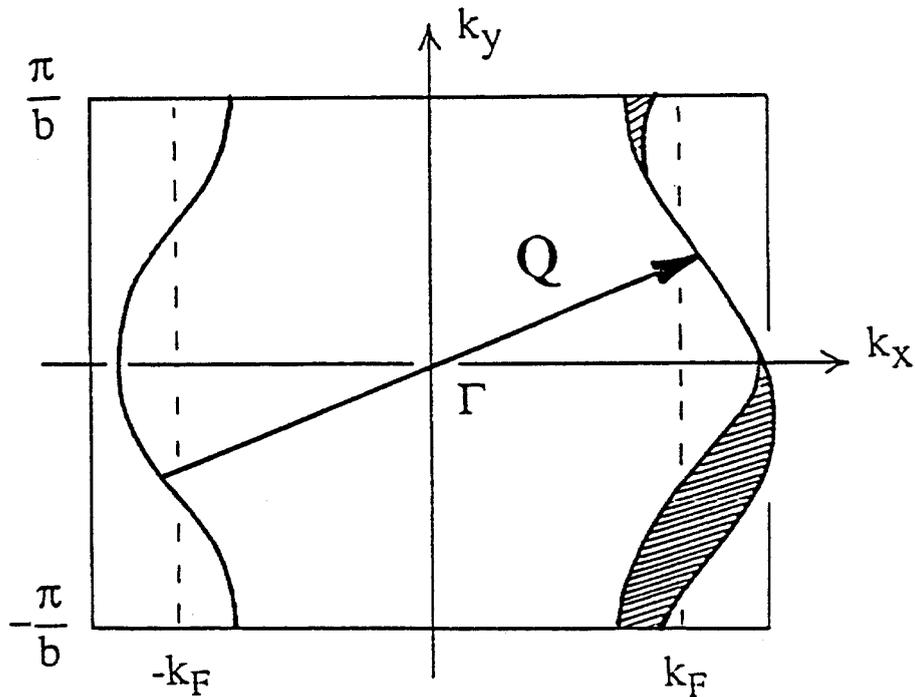


Figure I-18

*Emboîtement imparfait de la surface de Fermi au vecteur d'onde  $\vec{Q} = \left( 2k_F + q_{//}, \frac{p}{b} \right)$  (coupe bidimensionnelle). Le recouvrement imparfait des deux nappes laisse subsister des poches de porteurs non appariés, dont l'aire représentée en hachuré est proportionnelle à l'intégrale  $t_b \approx 10K$ , et non pas à l'intégrale  $t_b \approx 200K$ .*

La description des orbites électroniques dans un champ magnétique et dans un réseau anisotrope est donc ramenée à un problème purement unidimensionnel puisque les composantes  $k_y$  et  $k_z$  sont des constantes du mouvement.

Le modèle "standard" étudie comment un emboîtement de la surface de Fermi peut dans ces conditions stabiliser une onde de densité. L'approche de Héritier et al. [59,64]

consiste à étudier la susceptibilité électronique  $c_0(\vec{Q}_0)$  pour le vecteur d'onde d'emboîtement 3D:  $\vec{Q}=(Q_{//};Q_{\perp})$ , avec:  $Q_{//}=2k_F+q_{//}$ , et  $Q_{\perp}=(\mathbf{p}/b,\mathbf{p}/c)$ .

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 I-18). 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).

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 modifie le spectre d'excitation des quasi-particules du système électronique. La périodicité cyclotron  $\frac{1}{x_0}$  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  $\vec{k}+\vec{Q}+\frac{n}{x_0}\frac{\vec{a}}{\|a\|}$ . Il en résulte l'ouverture d'une série de bandes interdites de largeur  $2D_N$  aux vecteurs d'onde :

$$k = \pm \frac{1}{2} \left( 2k_F - \frac{n}{x_0} + q_{//} \right) \quad (\text{I-10})$$

où  $n$  est un entier relatif, et où:  $N=|n|$ . Le spectre d'énergie correspondant est représenté sur la figure I-19.

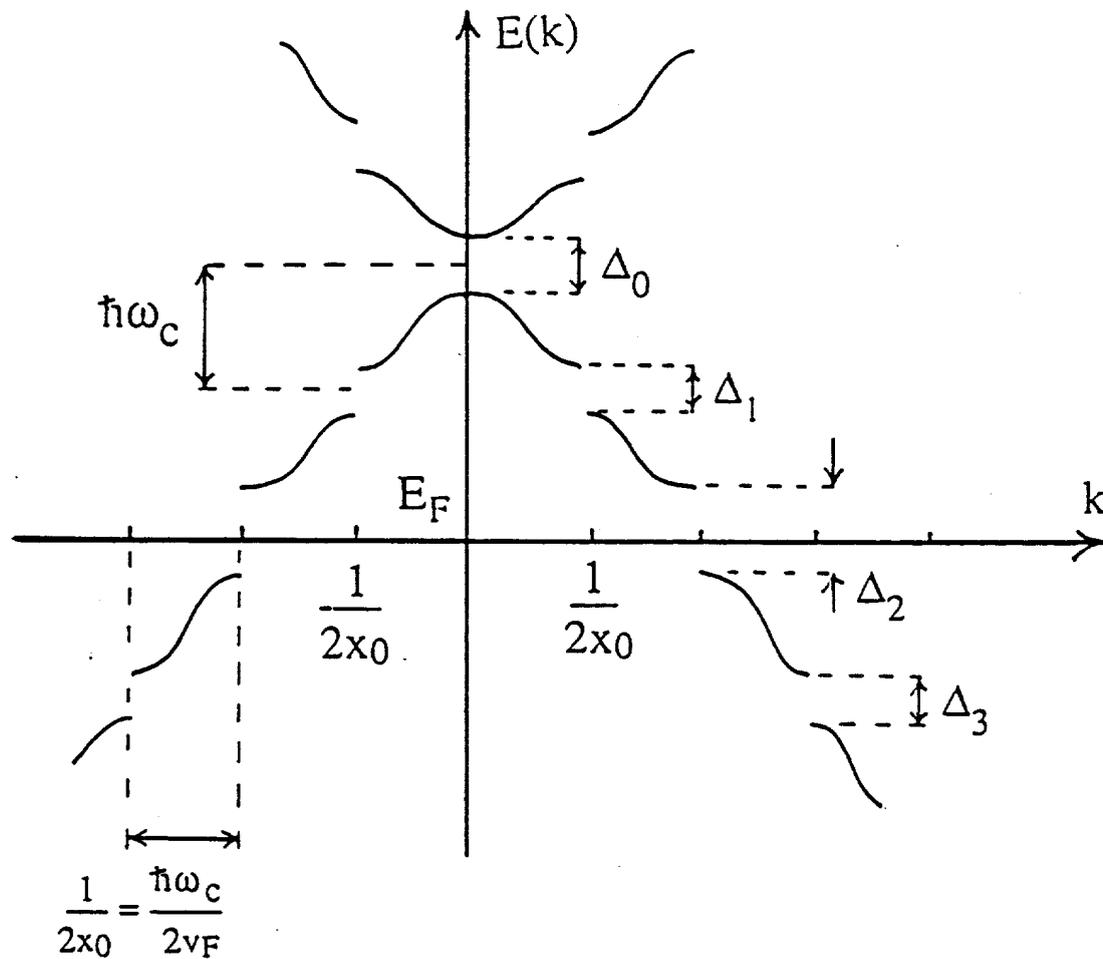


Figure I-19

Spectre d'énergie de quasi-particules dans une sous-phase ODS.

La période du champ  $\frac{1}{x_0}$  ouvre une série de bandes d'énergie interdites, de largeurs  $\Delta_n$ ,

aux vecteurs d'onde:  $k = \pm(2k_F - \frac{n}{x_0} + q_{//})$ , avec la relation de quantification:  $q_{//} = \frac{n}{x_0}$

(où  $n = \pm N$ ). La bande interdite la plus grande se trouve au niveau de Fermi. Par exemple, le nombre quantique de la sous-phase est ici  $N=2$ .

Le calcul de Héritier et al. montre que la susceptibilité  $c_0(\vec{Q})$  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 [59,64,65]:

$$q_{//} = \frac{n}{x_0} \quad (\text{I-11})$$

(par exemple pour le nombre  $|n|=2$  sur la figure I-19). Cette relation signifie que le vecteur d'onde de l'ODS est quantifié. Etant donné la loi de variation de  $x_0$ , on voit que la composante  $q_{//}$  varie linéairement avec le champ:

$$q_{//} = n \frac{eBb}{\hbar} \propto B \quad (\text{I-12})$$

Cette quantification peut s'interpréter physiquement comme la quantification du flux magnétique à travers les orbites des porteurs non appariés (figure I-18).

Le nombre quantique  $N$  peut alors être interprété comme le nombre de niveaux de Landau entièrement remplis dans les poches résiduelles. L'aire  $A$  des poches dans l'espace réciproque est elle aussi quantifiée :

$$A = \frac{2\mathbf{p}}{b} \times q_{//} = n \times A_0 \quad (\text{I-13})$$

où  $A_0$  est le quantum d'aire.

L'aire dans l'espace réel se déduit par homothétie:

$$S = \left( \frac{\hbar}{eB} \right)^2 A = n \times 2\mathbf{p}x_0 \times b = n \frac{h}{eB} \quad (\text{I-14})$$

Si bien qu'on voit le flux magnétique à travers cette aire est lui aussi quantifié:

$$\mathbf{F} = B \times S = n \frac{h}{e} = n \times \mathbf{F}_0 \quad (\text{I-15})$$

où  $\mathbf{F}_0 = \frac{h}{e}$  est le quantum de flux.

Le spectre de la figure I-19 peut se comparer au cas du gaz d'électrons 2D se déplaçant dans un réseau carré et soumis à un champ magnétique transverse, décrit par Azbel [67] et Hofstadter [68]. Ceux-ci ont trouvé un spectre qui dépend très fortement de la commensurabilité entre les deux périodes  $2\pi x_0$  et  $a$ , le paramètre du réseau. Leur résultat est que lorsque  $q$  quanta de flux  $\mathbf{F}_0$  traversent  $p$  mailles  $a^2$ , c'est-à-dire pour la relation rationnelle  $\mathbf{a} = \mathbf{F}/\mathbf{F}_0 = p/q$ ,  $q$  bandes d'énergie sont ouvertes dans le spectre d'énergie (figure I-20).

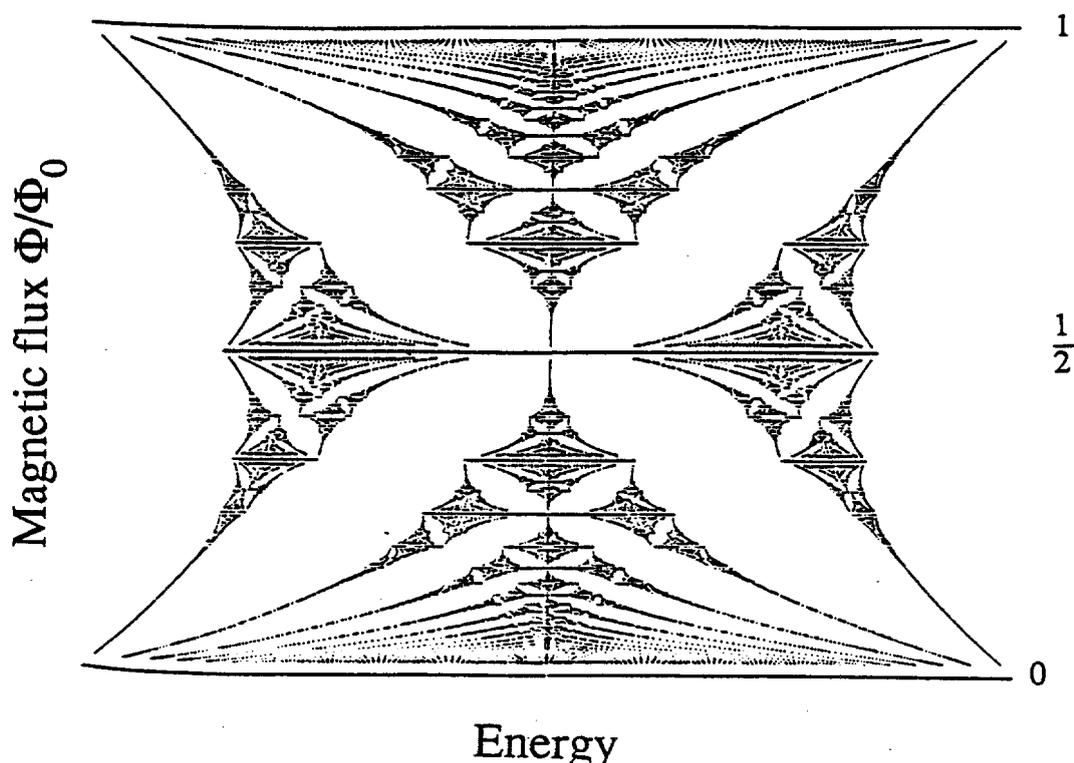


Figure I-20

Le "papillon" d'Hofstadter

Ce diagramme représente le spectre des énergies permises d'un électron se déplaçant dans un réseau carré bi-dimensionnel soumis à un champ magnétique transverse. L'axe des énergies est horizontal. Le champ magnétique est porté sur l'axe vertical en unités de quantum de flux; il varie de 0 à 1. Pour des valeurs rationnelles  $\frac{\Phi}{\Phi_0} = \frac{p}{q}$ , le système compte  $q$  sous-bandes d'énergie permises. Ce diagramme auto-similaire en forme de papillon possède à la fois les caractéristiques des niveaux de Landau et celles des bandes de Bloch [68].

Le spectre présente une structure auto-similaire très irrégulière pour des nombres rationnels. Par exemple, on trouve :

$$2 \text{ bandes pour } \mathbf{a} = \frac{1}{2},$$

$$50000 \text{ bandes pour } \mathbf{a} = \frac{24999}{50000} !$$

Le résultat est inconnu pour un champ conduisant à un rapport  $\mathbf{a}$  irrationnel.

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  $\bar{Q}$  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 donnée par la relation I-14 elle est égale au produit de la distance inter-chaîne  $b$  (environ  $8\text{\AA}$ ), par la période cyclotron  $2\pi x_0$  (environ  $20000\text{\AA}$  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 (AH). D'une part, le spectre des bandes interdites n'est pas chaotique mais régulier dans le cas de l'ODS parce que il y a un degré de liberté supplémentaire qui permet le choix naturel: 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 AH 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 actuels.

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 [43,69]:

$$\mathbf{s} = N \frac{2e^2}{h} \quad (\text{I-16})$$

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").

On peut comprendre la quantification de la conduction de Hall par un argument semi-classique [59,64,65]: Dans un métal ou un semi-conducteur, où la densité de porteurs  $N$  (de charge  $q$  algébrique) ne varie pas avec le champ, la résistance de Hall, rapport de la tension transverse sur le courant longitudinal est donné par l'expression  $\frac{V_H}{I} = \frac{B}{Nqd}$  ( $d$  est l'épaisseur de l'échantillon dans la direction du champ  $B$ ), dans le cas simple d'une bande

quadratique [70]. Or, dans une phase onde de densité de spin induite par le champ caractérisée par  $N$  niveaux de Landau entièrement remplis, le nombre total de porteurs par unité de surface  $N_S = \frac{NeB}{h}$  est proportionnel au champ. En effet, il est égal au produit du nombre  $N$  de niveaux de Landau remplis, par la dégénérescence de chaque niveau  $g = \frac{eB}{h}$  par unité de surface [70]. La résistance de Hall est donc constante et égale à un sous-multiple d'une constante fondamentale:

$$\frac{V_H}{I} = \frac{h}{Ne^2} \quad (\text{I-17})$$

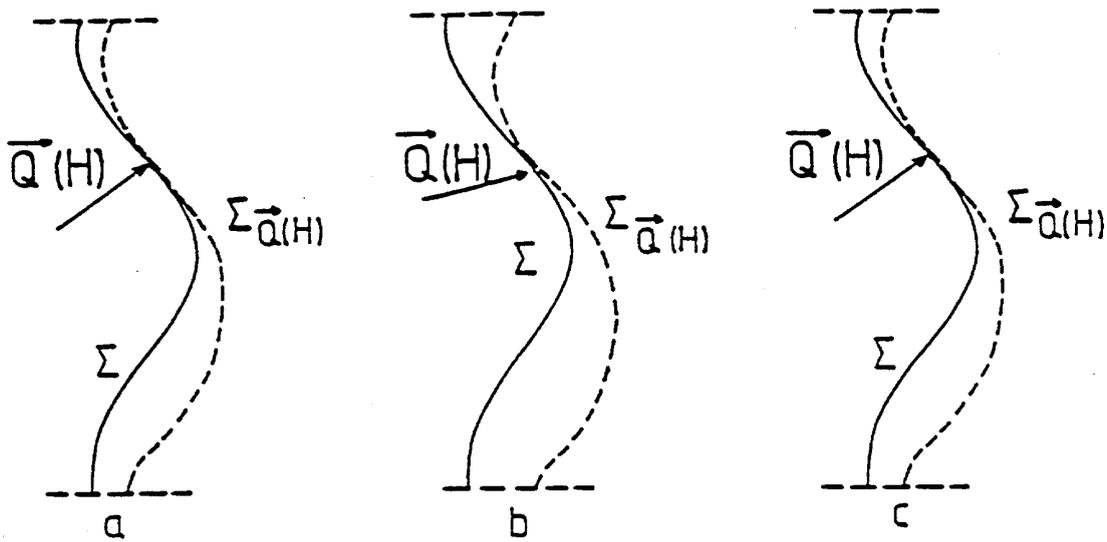


Figure I-21

Mécanisme de l'emboîtement quantifié en dessous de la ligne d'instabilité.

*La poche de porteurs est modifiée par la formation de la bande interdite de l'ODS. Dans cette poche, le nombre de porteurs croît linéairement avec le champ, et le vecteur de l'emboîtement varie pour autoriser cette augmentation (a@b). Lorsque l'emboîtement devient trop mauvais, la poche se vide d'un niveau de Landau pour revenir à un meilleur nesting (b@c).*

Selon le modèle "standard", les paires électrons-trous jouent le rôle de "réservoir de porteurs". Le processus est illustré par la figure I-21: Le vecteur  $\bar{Q}$  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  $\bar{Q}(\bar{B})$  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  $N_0-1$ .

A chaque valeur de  $N$  correspond une condition de quantification  $q_{//} = \frac{n}{x_0}$  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 mais ici il s'agit de paires électron -trou.

L'interaction est admise de façon *ad hoc*. Dans le modèle "standard" on 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.

Les expérimentateurs et les théoriciens s'accordent à dire que le modèle "standard" 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 à controverse. Notamment en ce qui concerne le nombre quantique de la phase qui est stabilisée entre 8 et 27 teslas. Elle était regardée par Chaikin et son équipe [71] comme une phase caractérisée par un effet Hall fractionnaire 1/3. Mais Kang et Jérôme [72] ont montré très récemment que la conduction de Hall doit plus vraisemblablement être décrite par un nombre quantique  $N=1$ .

Comme d'après Yu et collaborateurs, la nouvelle phase qu'ils ont découverte est isolante, on peut l'interpréter à la suite de Machida, comme la phase  $N=0$  prédite par le modèle "standard" des phases induites [73]. Dans cette interprétation, la réentrance à fort champ ne serait qu'un exemple un peu plus poussé des réentrances partielles observées à bas champ.

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

Figure I-22

Tableau de l'évolution de l'état fondamental en fonction des paramètres extérieurs.

*Au-dessus d'une pression critique, l'interaction 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 [74-76].*

### **I-3-b- 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 [74-76]. 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 (voir le §1), dans lequel seuls les termes de diffusion vers l'**avant**, décrits par la constante d'interaction  $g_2$ , 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 singulets ou triplets, déterminés par le terme de diffusion vers l'**arrière** (décrit par la constante  $g_1$ ).

Ce modèle décrit de manière cohérente les états fondamentaux en fonction du signe de l'interaction (figure I-22):

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 rend le gaz d'électrons plus uni-dimensionnel en localisant les orbites 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	$T_{SDW}$	AO	$T_{AO}$	$P_{M-I}$ Suppression	SC	FISDW	RO
$\text{ClO}_4$	5 K <sup>a</sup>	(0,1/2,0)	24 K	1 bar <sup>b</sup>	Yes	Yes	Yes
$\text{PF}_6$	12 K	No	—	6-8 kbar	Yes	Yes	Yes
$\text{ReO}_4$	20 K <sup>c</sup>	(0,1/2,1/2)	180 K	8-10 kbar	Yes	Yes	Yes
$\text{NO}_3$	12 K	(1/2,0,0)	45 K	8 kbar	No	No	Yes

Figure I-23

*Tableau des propriétés physiques de quatre des sels de Bechgaard [84].*

Dans le tableau de la figure I-23, on peut remarquer que cette vision cadre bien avec la situation expérimentale de quatre des sels de Bechgaard: Les composants  $(\text{TMTSF})_2\text{X}$  avec  $\text{X}=\text{ClO}_4$ ,  $\text{PF}_6$ ,  $\text{ReO}_4$  et  $\text{NO}_3$ . 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.

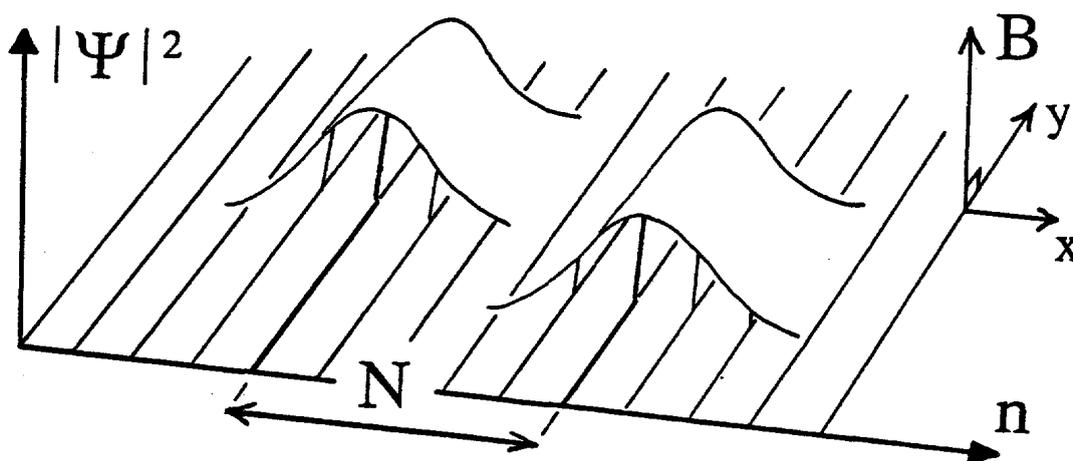


Figure I-24

États quantiques électron-trou décrits par des fonctions d'ondes de Landau.

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'indice d'une chaîne donnée ; l'extension spatiale  $\lambda_B$  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 :  $\sigma_H = N \frac{2e^2}{h}$  [74-76].

Il décrit l'appariement électron-trou à l'aide de fonctions d'onde de Landau, étendues sur plusieurs chaînes organiques voisines comme l'indique la figure I-24. 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. Ce même nombre quantifie la conduction Hall  $\sigma_H = N \frac{2e^2}{h}$ . Mais deux situations différentes se présentent selon que l'interaction à l'origine de l'appariement est répulsive ou attractive:

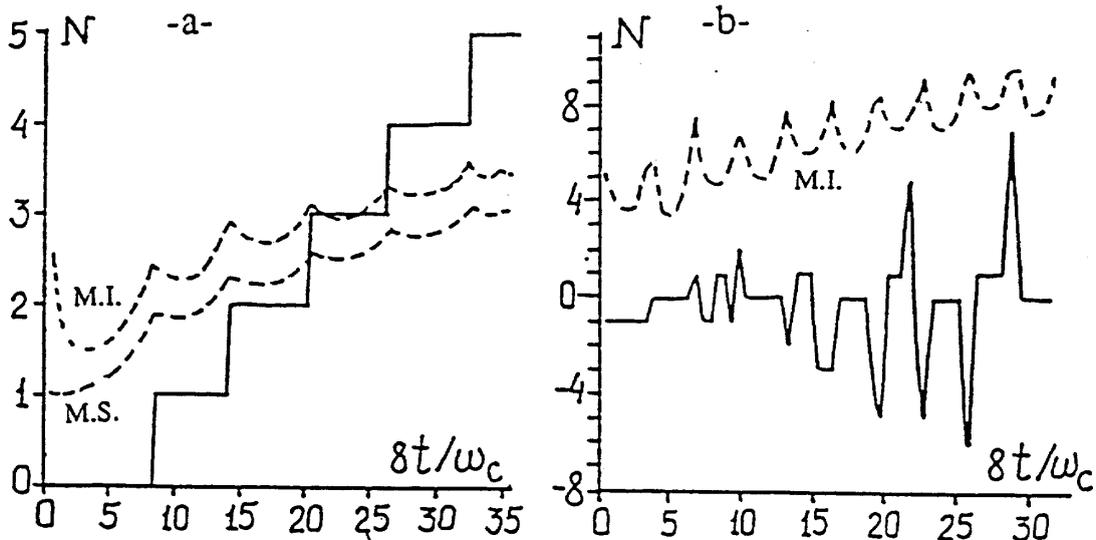


Figure I-25

Prédictions du modèle "standard" et du modèle "en interaction":

Les courbes en traits continus représentent l'évolution du nombre quantique  $N$ , et les courbes en traits pointillés décrivent la variation de la température critique  $T_c$ , en fonction du champ magnétique (M.I.: modèle "en interaction"; M.S.: modèle "standard"). La température décroît selon l'axe vertical, de même que le champ selon l'axe horizontal ( $t$  représente l'intégrale de transfert transverse et  $\hbar\omega_c$  l'énergie cyclotron).

-a- Cas d'une interaction répulsive ( $g_2 > 0$ ). La conduction Hall  $\sigma_H$  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.

-b- Cas d'une interaction attractive ( $g_2 < 0$ ). Non décrit par le modèle "standard". La tension Hall prend des valeurs chaotiques.

Les courbes en traits continus de la figure I-25 représentent l'évolution du nombre quantique  $N$  en fonction de l'inverse du champ  $B$  (en unités cyclotrons). Dans le cas répulsif ( $g_2 > 0$ , figure 25-a),  $N$  prend toutes les valeurs entières, aussi bien dans la modèle "standard"

("M.S.") que dans le modèle en interaction ("M.I."), alors que dans le cas attractif ( $g_2 < 0$ , figure 25-b), non décrit par le modèle "standard",  $N$  prend des valeurs entières positives ou négatives, de manière chaotique.

Les courbes en traits pointillés décrivent les évolutions de la température critique (la température décroît vers le haut). Les deux modèles prévoient des réentrances partielles du métal, mais seul le modèle en interaction prédit une réentrance totale à champ fort (courbe pointillée du haut de la figure 25-a).

## **I-4- Modèles du foisonnement.**

### **I-4-a- Le modèle d'emboîtement d'ordre élevé.**

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 [40] et dans le  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$  sous pression [41,42], 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 [77].

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:  $Q = (Q_{\parallel}; Q_{\perp})$ . En raison des propriétés d'emboîtement, on a vu précédemment que la périodicité pertinente n'est pas  $2\pi/Q_{\parallel}$ , mais  $2\pi/q_{\parallel}$  avec  $q_{\parallel} = Q_{\parallel} - 2k_F$ .

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  $a$  du réseau cristallin selon la direction longitudinale.

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  $n = q_{\parallel} x_0$ , qui peut prendre des valeurs rationnelles, et non plus seulement entières pourvu que l'interaction entre les électrons soit assez forte [77,78].

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. 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 relation de dispersion peut alors s'écrire:

$$E(k) = E_{//}(k_x) + E_{\wedge}(k_{\wedge}) \quad (\text{I-18})$$

où :  $E_{\wedge}(k_{\wedge}) = -2t_b \cos(k_y b) - 2t'_b \cos(2k_y b) - 2t_c \cos(k_z c)$  est la relation transverse dans l'approximation des liaisons fortes, et où :  $E_{//}(k_x) = v_F(|k_x - 4rk_F| - k_F)$  est la relation de dispersion longitudinale, en forme de dent de scie (figure I-26);  $r$  est un nombre entier, tel que  $(4r-2)k_F \leq k_x \leq (4r+2)k_F$ .

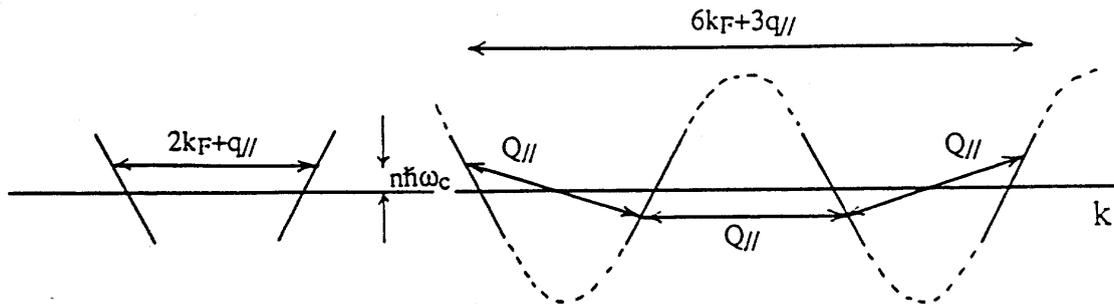


Figure I-26

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

La période  $\frac{2p}{4k_F} = a$  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 Å, alors que le nombre d'onde  $x_0$  peut prendre des valeurs de l'ordre de 3000 Å à un champ de 3 teslas.

Le modèle d'emboîtement d'ordre élevé étudie la façon dont le potentiel périodique  $D(x)$  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:

$$\mathbf{D}(x) = \mathbf{D} e^{i \frac{s}{m} \frac{x}{x_0}} \quad (\text{I-19})$$

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  $\mathbf{n} = \frac{s}{m}$ , pourvu que  $m$  soit un nombre impair.

Dans le cadre de l'approximation champ moyen (de type BCS), le paramètre d'ordre  $\mathbf{D}$  de l'ODS décrite par les nombres quantiques  $(N, \mathbf{n})$  peut être déterminé à l'aide de la relation auto-cohérente (le critère de Stoner):

$$\frac{1}{\mathbf{I} n(E_F) I_N^2} = f \left( \frac{m I_N \Delta}{\hbar \omega_c} \right) \quad (\text{I-20})$$

où  $f$  est la "fonction du gap" ; où  $\mathbf{I} n(E_F) = g$  est la constante de couplage entre les électrons ( $\mathbf{I}$  étant le paramètre de champ moléculaire et  $n(E_F)$  la densité d'états électroniques au niveau de Fermi  $E_F$ ) ; 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)  $I_N \mathbf{D} \ll \hbar \omega_c$ : les bandes interdites ouvertes par la période cyclotron sont considérées comme très petites devant leur espacement, c'est-à-dire l'énergie cyclotron ;

(2)  $g = \mathbf{I} n(E_F) \ll 1$  : 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  $2\mathbf{D}$  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 (approximation couplage faible), on peut évaluer  $2D$  aux alentours de 4K, qui est loin d'être négligeable devant  $\hbar w_c$ . *A fortiori* les mesures calorimétriques vers 10 teslas [79] 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 :  $\frac{m\Delta}{\hbar w_c}$ , 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.

Toutes ces considérations indiquent donc qu'il faut se placer dans la situation de couplage intermédiaire, difficile à traiter théoriquement. Héritier a évalué l'énergie de la sous-phase fractionnaire  $\left\{ \frac{s}{m} = \frac{1}{3}, N = 0 \right\}$  par interpolation entre les limites de couplage faible et couplage fort, qui conduisent à des valeurs cohérentes entre elles. Il a estimé la valeur critique de la constante de couplage à:

$$I n(E_F) \approx 0.1 \quad (\text{I-21})$$

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:

$$q_{//} = \frac{s}{m + \frac{s'}{m'}} \frac{1}{x_0} \quad (\text{I-22})$$

qui sépare chaque sous-bande de Landau en  $m'$  sous-bandes, *et cætera*, au cours d'un processus auto-similaire. Le diagramme de phases proposé par Héritier présente une structure arborescente qui n'est pas sans ressemblance avec le diagramme de phases expérimental (figure I-27).

Bien sûr il faut que le libre parcours moyen électronique  $l_{pm} = v_F / t$  soit assez grand pour que ces effets fractionnaires soient observables (où  $t$  est temps de collision):

- la condition d'existence est  $w_c t > 1$  pour une phase entière,
- il faut que  $w_c t > m$  pour une sous-phase  $s/m$ ,
- et que  $w_c t > mm'$  pour une sous-sous-phase  $s/(m+s'/m')$ .

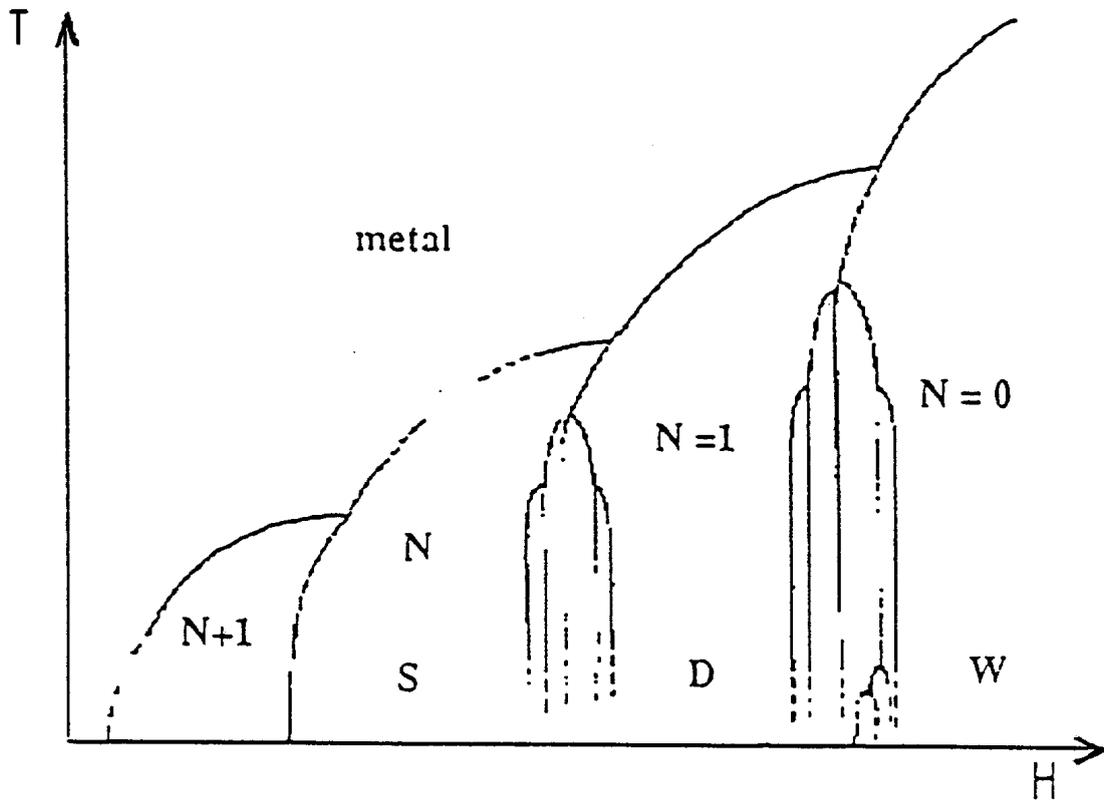


Figure I-27

Diagramme de phases arborescent proposé par le modèle d'emboîtement d'ordre élevé de la surface de Fermi [ 77,78].

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  $m$  dans la phase ODS a été évaluée autour de  $10^5 \text{cm}^2 \text{v}^{-1} \text{s}^{-1}$  [35] 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. On s'attend donc à ce que les phases "fractionnaires" soient brouillées progressivement au fur et à mesure que la vitesse de refroidissement augmente.

### **I-4-b- 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 [80], du modèle de Yakovenko [81,82] dans une version raffinée de celui présenté au paragraphe § I-3-b, ainsi que de celui de Lebed' [83].

Nous n'allons pas détailler ces modèles ici. On peut dire que 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 à la base du modèle d'emboîtement fractionnaire.

L'intérêt de ce dernier est qu'il est le seul à prédire une règle de sélection pour les sous-phases possibles, cohérente avec les résultats expérimentaux [40,54,57] et qu'il est le seul modèle à couplage fort.

L'intérêt du modèle de Yakovenko est qu'il est le seul à ne pas supposer de couplage *ad hoc*.

L'intérêt du modèle de Lebed est qu'il a prédit une phase intermédiaire et des points "tétracritiques".

Comme le modèle "standard", le modèle en interaction ne traite pas l'effet du désordre.

## **I-5- Objectifs de ce travail**

Le travail qui est présenté dans ce mémoire s'inscrit dans le cadre des recherches qui sont menées pour comprendre les propriétés de ces phases quantifiées. Il s'agit d'un travail essentiellement expérimental. Le matériau sur lequel nos expériences ont été effectuées est le composé  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ . Celui-ci possède une propriété originale : son réseau cristallin subit comme on l'a vu une transition de mise en ordre des anions  $\text{ClO}_4^-$ , à 24 kelvins, et grâce à un effet de cinétique à la transition, on peut préparer l'échantillon dans un état plus ou moins ordonné, en fonction de la vitesse de refroidissement.

Nous avons tiré profit de ce degré de liberté pour étudier le rôle du désordre sur le diagramme des phases ondes de densité de spin induites par le champ magnétique. Nous examinerons nos résultats à la lumière des modèles théoriques disponibles pour évaluer le rôle du libre parcours moyen électronique et celui de la bande interdite ouverte dans le spectre d'énergie des électrons par la mise en ordre des anions. Le rôle de cette bande interdite est controversé : il a été proposé qu'elle pourrait expliquer certains effets de la vitesse de trempe

sur la partie fort champ du diagramme de phases, ainsi que les oscillations rapides de la magnétorésistance. Nous comparerons les prédictions théoriques avec les phénomènes que nous observons dans la partie bas champ.

Nous essayerons de comparer l'effet du désordre sur les paires électron-trou de l'état onde de densité de spin, à l'effet de dépairage des paires de Cooper induit par les impuretés magnétiques dans les supraconducteurs conventionnels



## **Chapitre II**

# **LES TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES**



# Chapitre II - Les techniques expérimentales

## II-1 La calorimétrie alternative

### II-1-a- Présentation de la méthode.

La mise en évidence des phénomènes physiques induits par le champ magnétique dans le  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  exige de travailler sur des échantillons monocristallins, de façon à pouvoir orienter le champ magnétique selon une direction cristallographique bien précise. Les monocristaux disponibles ont des masses de l'ordre de quelques milligrammes et présentent des capacités calorifiques qui ne dépassent guère la dizaine de nanojoules par Kelvin à 0.3K.

Les méthodes calorimétriques classiques [1] sont inadaptées à la mesure de telles capacités calorifiques. Elles consistent à délivrer une quantité de chaleur connue à un échantillon que l'on a thermiquement isolé de son environnement et à mesurer l'élévation de température qui en résulte. Pour les petits échantillons, de masses inférieures à 100mg, les conditions d'adiabaticisme satisfaisantes sont difficiles à réaliser.

Au contraire, les techniques dites non adiabatiques s'accommodent de l'existence d'un couplage thermique entre la source froide et l'échantillon. De plus, la présence d'une source froide permet de soumettre l'échantillon à un régime thermique périodique, de moyenniser les signaux obtenus, et d'améliorer ainsi le pouvoir de résolution de la méthode. La calorimétrie alternative fait partie des techniques non adiabatiques [2,3]. Comparée aux autres méthodes de la même famille, elle présente une grande sensibilité aux variations de la capacité calorifique aux basses températures. Grâce à cette propriété, la méthode alternative est tout à fait adaptée aux mesures de la chaleur spécifique effectuées en continu en fonction d'un paramètre extérieur. Elle est donc particulièrement indiquée pour étudier des transitions de phases induites par un champ magnétique.

Le schéma de la figure II-1 illustre le modèle thermique qui décrit le comportement thermique de l'échantillon et ses échanges avec l'environnement.

L'échantillon est fixé sur le nanocalorimètre à l'aide d'une colle à jauge de contrainte M-10 (de Vishay micro-mesures). Le nanocalorimètre est muni d'un thermomètre et d'un élément chauffant (Figure II-2). La capacité calorifique de l'ensemble est  $C_{tot} = C_{éch} + C_{nano}$ . Une puissance sinusoïdale  $P(t) = P_0(1 + \cos \omega t)$  est dissipée dans le nanocalorimètre. La composante continue  $P_0$  est évacuée en régime permanent vers le bain

thermique, de température  $T_b$ , à travers la fuite thermique, de conductance  $K_b$ . Cette composante sert à maintenir la température moyenne de l'ensemble échantillon + nanocalorimètre à la valeur  $T_0 = T_b + P_0/K_b$ . La composante alternative  $dP_{\omega}(t)$  produit une oscillation de la température  $dT_{\omega}(t)$  à la même fréquence, en relation directe avec la capacité calorifique  $C_{tot}$ .

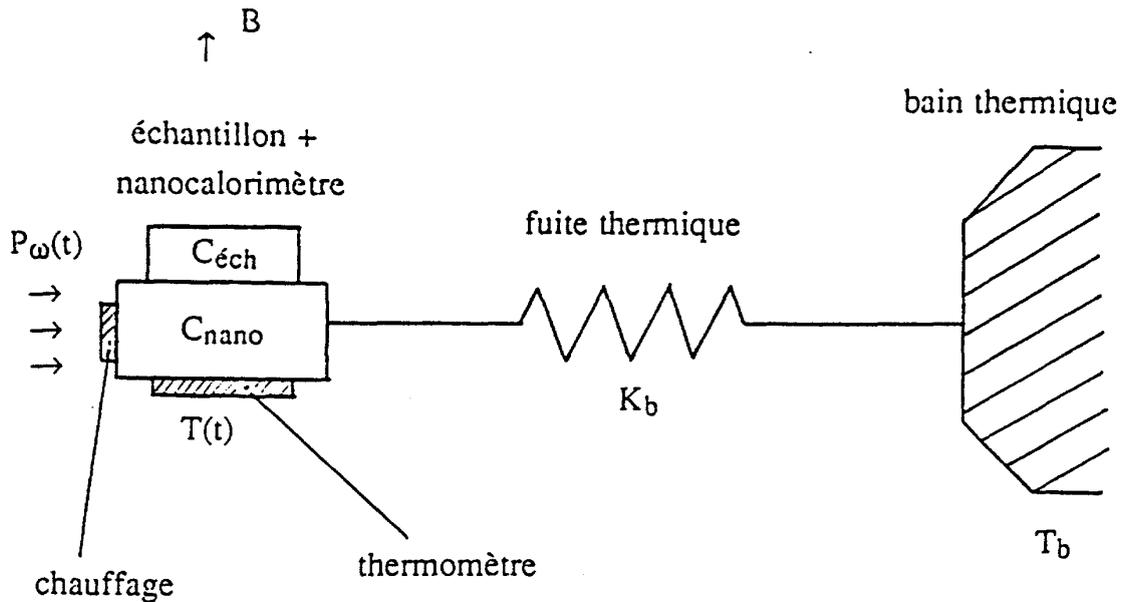


Figure II-1: Schéma du modèle thermique

*L'échantillon est collé sur le nanocalorimètre. Celui-ci est muni d'un thermomètre et d'un élément chauffant. La capacité calorifique de l'ensemble est  $C_{tot} = C_{éch} + C_{nano}$ . Une puissance alternative  $P_{\omega}(t)$  est apportée au nanocalorimètre. La composante continue  $P_0$  est évacuée en régime permanent vers le bain thermique à travers la fuite thermique, de conductance  $K_b$ . Cette composante sert à maintenir la température moyenne de l'ensemble à la valeur  $T_0 = T_b + P_0/K_b$ . La composante alternative  $\delta P_{\omega}(t)$  produit une oscillation thermique  $\delta T_{\omega}(t)$  à la même fréquence, en relation directe avec la capacité calorifique  $C_{tot}$ .*

Dans le cadre de l'approximation la plus simple du modèle thermique, on fait l'hypothèse que la température  $T(t)$  est **uniforme** à tout instant dans l'ensemble de l'échantillon et du nanocalorimètre. Cela suppose que les diffusivités thermiques de l'échantillon, du nanocalorimètre et de la fuite thermique sont infinies. Dans le cas de la fuite thermique, cela revient à négliger complètement sa capacité calorifique. Ces approximations sont bien

justifiées par un choix judicieux de la fréquence de mesure, comme nous allons le voir dans le détail du modèle, ainsi qu'au paragraphe II-2 présentant le nanocalorimètre.

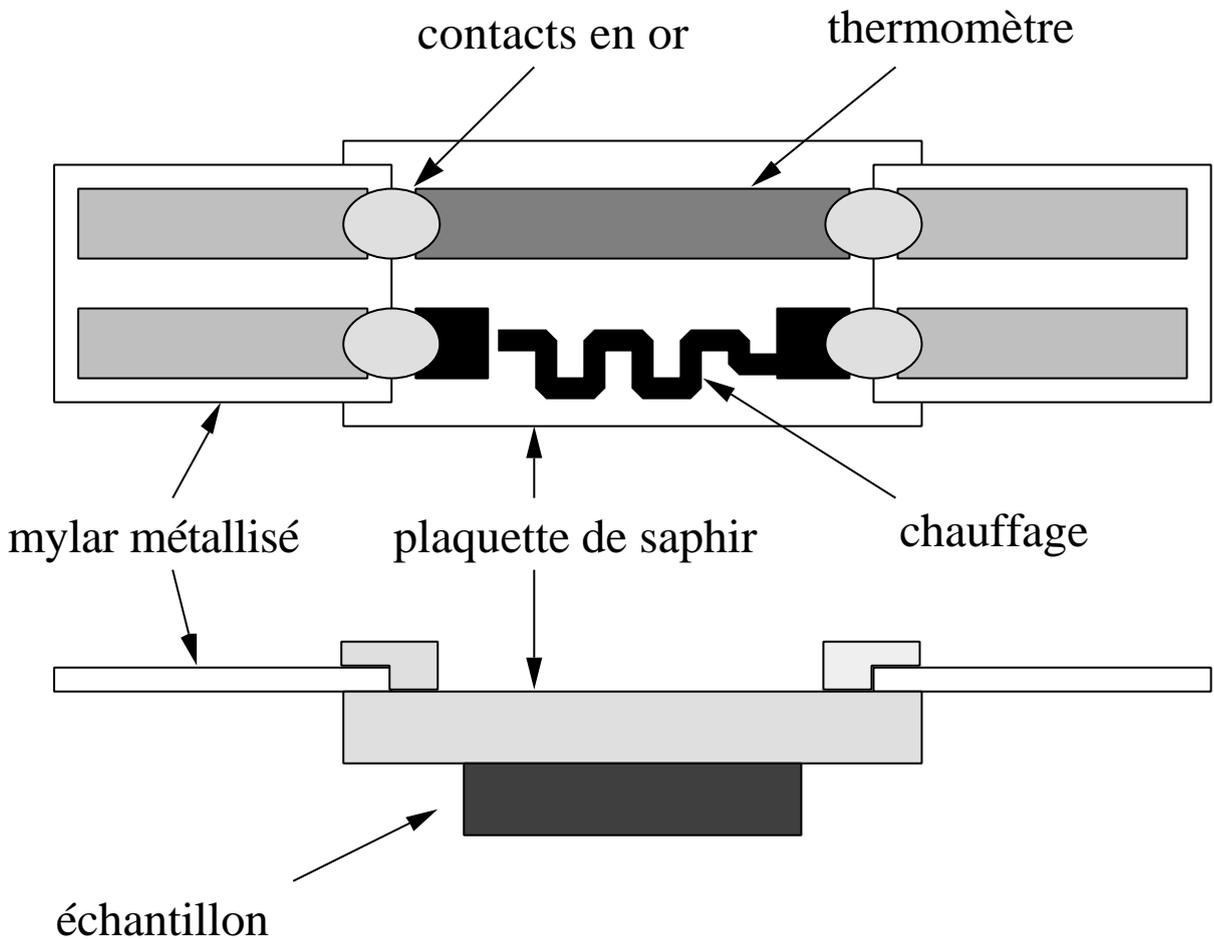


Figure II-2 : Le nanocalorimètre

Dans ces conditions, on peut écrire la température dans l'échantillon,  $T(t)$ , comme la solution de l'équation II-1:

$$C_{tot} \frac{dT}{dt} = P_0 (1 + \cos \omega t) - K_b (T - T_b) \quad (\text{II-1})$$

qui n'est rien d'autre qu'un bilan thermique. Il exprime que la quantité de chaleur par unité de temps servant à élever la température de l'échantillon, est la différence entre la puissance totale apportée et la puissance évacuée vers le bain thermique.

### II-1-b- Calorimétrie en champ magnétique fixe.

La méthode de calorimétrie en champ magnétique fixe est la même qu'à champ nul aux corrections de thermométrie près, dues à la magnétorésistance des thermomètres. Il faut cependant tenir compte des éventuelles variations de la capacité calorifique des addenda calorimétriques, susceptibles d'évoluer en fonction du champ.

Dans un champ magnétique constant, la solution de l'équation II-1 peut s'écrire comme suit:

$$T(t) = T_b + P_0 \left( \frac{1}{K_b} + \frac{\cos(\omega t - \mathbf{j})}{\omega C_{tot} \left( 1 + \frac{1}{\omega^2 t_b^2} \right)^{1/2}} \right) \quad (\text{II-2})$$

où  $t_b = \frac{C_{tot}}{K_b}$  est le temps de réponse de l'ensemble nanocalorimètre-échantillon vers le bain thermique, et où le déphasage  $\mathbf{j}$  a pour expression:

$$\mathbf{j} = \text{tg}^{-1}(\omega t_b)$$

La température  $T(t) = T_0 + \mathbf{dT}_{\omega}(t)$  est donc la somme:

- d'une composante continue:

$$T_0 = T_b + \frac{P_0}{K_b}, \quad (\text{II-3})$$

- et d'une composante alternative de même fréquence  $f = \omega/2\pi$  que la puissance apportée:

$$\mathbf{dT}_{\omega}(t) = \mathbf{dT} \cdot \cos(\omega t - \mathbf{j}),$$

où:

$$dT = \frac{P_0}{wC_{tot}} \left( 1 + \frac{1}{w^2 t_b^2} \right)^{-1/2} \quad (\text{II-4})$$

L'amplitude  $dT$  de l'oscillation thermique est donc une fonction compliquée de  $C_{tot}$ . Si l'on choisit la fréquence et la conductance thermique de la fuite de manière à ce que  $w t_b \gg 1$ , on peut négliger le second terme sous la parenthèse de l'équation II-4.

La capacité calorifique totale, somme de la contribution de l'échantillon et de celle des addenda s'écrit alors simplement:

$$C_{tot} \approx \frac{P_0}{w dT} \quad (\text{II-5})$$

Au cours des expériences de calorimétrie, l'hypothèse que les conductivités thermiques sont infinies n'est pas toujours vérifiée.

Comme nous allons le voir plus loin au § II-2, une conception optimisée tirant profit des propriétés de certains matériaux et des techniques de pulvérisation cathodique, peut permettre de réduire très fortement les contributions des addenda calorimétriques (le substrat, la colle, l'élément chauffant, le thermomètre,...) et de la fuite thermique. Le résultat est que  $C_{nano}$  se réduit quasiment à la contribution du substrat en saphir, faible devant  $C_{éch}$ , et que les diffusions thermiques obtenues seront considérées comme infinies.

En revanche, la conductivité thermique à l'intérieur de l'échantillon ne peut pas forcément être considérée comme infinie. On montre [2] que l'influence de la diffusion est négligeable lorsque que la période des oscillations de température,  $2\pi/w$ , est grande devant le temps de relaxation interne de l'échantillon,  $t_e = C_{éch}/K_{éch}$  (où  $K_{éch}$  est la conductance thermique interne effective de l'échantillon), et petite devant le temps de relaxation de l'échantillon vers la source froide,  $t_b$ .

Cette dernière condition peut être vérifiée au cours de l'expérience parce qu'elle est équivalente à  $dT/(T-T_b) \ll 1$ . Par ailleurs, la phase  $j$  de l'oscillation de température indique les écarts par rapport au modèle théorique: l'oscillation est en quadrature retard sur la puissance fournie dans le cas idéal d'une réponse linéaire, mais les effets de conductivité thermique finie se traduisent par un déphasage supplémentaire. Celui-ci est relié par exemple au temps de relaxation interne  $t_e$  pour ce qui concerne la conductivité thermique propre de l'échantillon. La mesure simultanée de ce déphasage et de l'amplitude de l'oscillation permet donc de déterminer la conductivité thermique et la capacité calorifique dans la même expérience si l'on dispose d'un modèle thermique adéquat [4].

## II-1-c- Calorimétrie en champ magnétique variable

La méthode de calorimétrie alternative est bien adaptée aux mesures de la capacité calorifique en fonction d'un paramètre extérieur. En effet, si l'on maintient la température moyenne de l'échantillon autour d'une valeur constante, en laissant fixée la puissance alternative apportée, il est possible de mesurer en continu l'évolution thermique  $dT$  en fonction d'un champ magnétique appliqué. Cette oscillation de température permet de calculer, comme à champ constant, la valeur de la capacité calorifique pour toute valeur du champ.

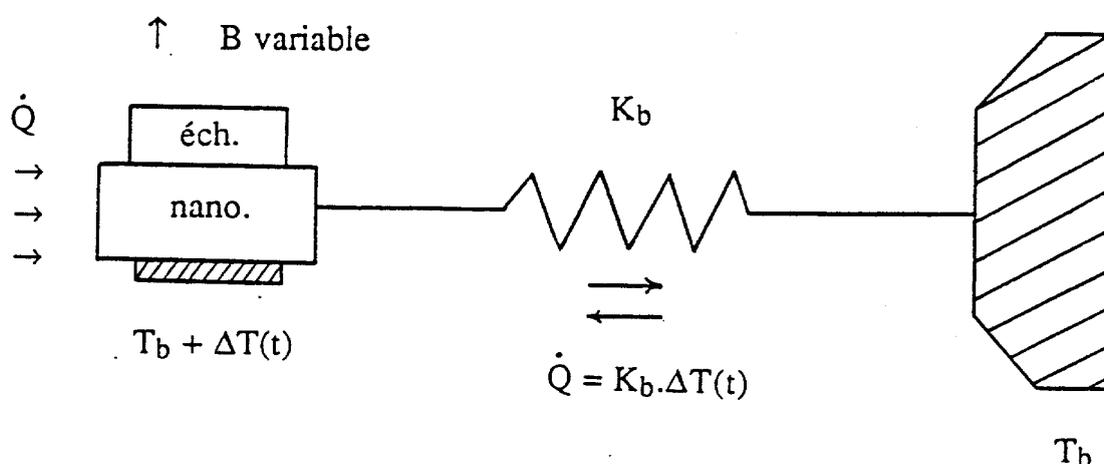


Figure II-3 : Mesure de l'effet magnétocalorique

La configuration de mesure de l'effet magnétocalorique est voisine de celle présentée sur la Figure II-1. La différence réside dans l'apport de puissance  $\dot{Q} = \frac{dQ}{dt}$ . Il ne s'agit plus d'une puissance de chauffage externe, mais d'un apport de chaleur interne, libéré par l'échantillon du fait de l'effet magnétocalorique lorsque le champ  $B$  est variable. La puissance  $\dot{Q}$  est algébrique: elle est positive pour une transformation endothermique, négative dans le cas exothermique. Le débit de chaleur à travers la fuite thermique est contrôlé par la valeur de la conductance thermique  $K_b$  (environ 100 nW/K à 1 K). La variation algébrique de température  $\Delta T$  permet de mesurer  $\dot{Q}$ , et donc  $\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_B$ .

Mais en champ magnétique variable, il s'établit un flux thermique supplémentaire entre l'échantillon et la source froide, dû à l'**effet magnétocalorique**. Celui-ci provient des libérations (ou absorptions) de chaleur (selon le sens de variation du champ), résultant des évolutions de l'entropie du système en fonction du champ magnétique. Ces échanges de

chaleur peuvent être mesurés au cours de la même expérience que la mesure de la capacité calorifique en champ variable, dans le cadre du même modèle thermique. Ils permettent de déterminer une quantité thermodynamique complémentaire de la chaleur spécifique, le coefficient d'aimantation isochamp:  $\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_B$ .

Pour cela il faut exprimer la relation qui existe entre le coefficient  $\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_B$  et la quantité effectivement mesurée au cours du balayage: l'écart de température  $DT(t)$ , résultant des apports de chaleur magnéto-caloriques à l'ensemble échantillon + nanocalorimètre.

La figure II-3 représente le modèle thermique simplifié de l'effet magnéto-calorique. On a supprimé ici l'apport de chauffage extérieur,  $P(t)$ .

De manière analogue au paragraphe 1-a, on suppose que le temps de mise en équilibre interne de l'échantillon,  $t_e$ , est nettement inférieur au temps de relaxation externe  $t_b$ . On considérera alors que la température est uniforme dans l'ensemble constitué par l'échantillon et les addenda.

Lors de l'effet magnéto-calorique, l'échantillon échange une quantité de chaleur  $dQ$  sur un intervalle de champ  $dB$ , lequel correspond à un intervalle de temps  $dt = dB/v_B$  si la vitesse de balayage  $v_B = \frac{dB}{dt}$  est constante. Cet échange de chaleur correspond à un apport de puissance  $P_e = -\frac{dQ}{dt}$ , comptant négativement une chaleur perdue par l'échantillon et fournie à l'environnement extérieur.

Du fait de l'écart à l'adiabaticisme, mesuré par la conductance  $K_b$  de la fuite thermique, la puissance est évacuée à travers la source froide avec un débit fini. Le résultat est un écart de température  $DT(t)$  au niveau de l'ensemble échantillon + nanocalorimètre:

$$DT(t) = T(t) - T_b = \frac{P_e}{K_b} = -\frac{dQ}{K_b dB} v_B \quad (\text{II-6})$$

qui sera d'autant plus important que la quantité de chaleur échangée  $dQ$  sera grande, que la conductance  $K_b$  sera petite, et que la vitesse de balayage  $v_B$  sera **grande**.

On voit que l'écart de température est positif dans le cas d'une transformation exothermique ( $dQ < 0$ ) et négatif dans le cas endothermique ( $dQ > 0$ ). On a donc:

$$dQ = -K_b \times DT \times dt \quad (\text{II-7})$$

On peut relier cette quantité mesurable à une quantité thermodynamique: l'entropie  $S$ . Le second principe de la thermodynamique permet en effet de relier les variations de chaleur aux variations d'entropie. On peut écrire:

$$\delta Q = T dS$$

dans le cas d'un échange **réversible**, ce que l'on peut vérifier expérimentalement en comparant les balayages de champ montant et descendant.

En exprimant la différentielle totale exacte de l'entropie  $S$  en fonction des dérivées partielles par rapport aux variables intensives  $T$  et  $B$ , on peut réécrire le second principe de la thermodynamique comme suit:

$$\delta Q = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_B dT + T \left( \frac{\partial S}{\partial B} \right)_T dB \quad (\text{II-8})$$

où la quantité  $T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_B$  est par définition la chaleur spécifique  $C_B$  du système échantillon + nanocalorimètre.

On peut donc écrire, à l'aide des relations (II-7) et (II-8):

$$-K_b \Delta T dt = C_B dT + T \left( \frac{\partial S}{\partial B} \right)_T dB \quad (\text{II-9})$$

Cette relation exprime simplement le bilan thermique au cours du balayage: la quantité totale de chaleur évacuée vers la source froide est la somme d'une part de la quantité de chaleur absorbée lors d'une variation de température à champ constant, et d'autre part de la chaleur dégagée par le système lors d'une variation du champ magnétique à température constante.

La relation de Maxwell-Weiss [5]:

$$\left( \frac{\partial S}{\partial B} \right)_T = \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_B \quad (\text{II-10})$$

permet de substituer  $\left( \frac{\partial S}{\partial B} \right)_T$  par  $\left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_B$  dans la relation (II-9) et d'obtenir la relation:

$$C_B \frac{dT}{dt} + T \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_B v_B = -K_b \Delta T \quad (\text{II-11})$$

Dans le cas d'une expérience parfaitement isotherme, le premier terme du premier membre serait nul. En fait, l'écart à l'isothermie est précisément mesuré par l'écart de température  $\mathbf{DT}$ , qui est inférieur à 1 mK pour les vitesses de balayage du champ choisies ( $v_B$  vaut environ 3 mT/s, c.-à-d. 30 G/s). Comme la chaleur spécifique est mesurée par ailleurs [7], on peut évaluer la contribution du terme de capacité calorifique à moins d'un demi pour-cent de la contribution du terme magnétocalorique. On le négligera donc par la suite si bien que la relation cherchée entre l'écart de température mesuré et le coefficient isochope de l'aimantation peut s'écrire:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_B = -\frac{K_b \Delta T}{T v_B} \quad (\text{II-12})$$

où  $T$  désigne la température moyenne de l'échantillon au cours du balayage à vitesse  $v_B$  constante.

Le coefficient  $\partial M/\partial T$  est ici la dérivée à champ constant du moment magnétique total par rapport à la température; il est exprimé en A.m<sup>2</sup>/K ou en J/T.K (système MKSA) ou bien en emu/K (système CGS). Pour obtenir le coefficient de l'aimantation, il faut rapporter les quantités mesurées au nombre de moles présentes dans l'échantillon, de façon analogue à la chaleur spécifique (qui n'est rien d'autre que la capacité calorifique par unité de matière).

Dans le cadre d'un modèle thermique plus complet incluant l'excitation sinusoïdale permettant de mesurer la capacité calorifique, on étend ce résultat au modèle du paragraphe II-1-b. La réponse thermique globale  $T(t)$  à l'excitation de chauffage et au champ magnétique variable s'écrit alors:

$$T(t) = T_b + \frac{P_0}{K_b} + \mathbf{DT}(t) + \mathbf{dT} \cos(\omega t - \mathbf{j}) \quad (\text{II-13})$$

où  $\mathbf{DT}$  est maintenant mesurée par rapport à la température  $T_0 = T_b + \frac{P_0}{K_b}$  et non plus par rapport à  $T_b$ .

En mesurant simultanément  $\mathbf{DT}$  et  $\mathbf{dT}$ , on est donc capable de mesurer à la fois  $C_B = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_B$  et  $\left(\frac{\partial S}{\partial B}\right)_T = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_B$ , deux quantités thermodynamiques complémentaires, particulièrement adaptées à l'étude de transitions de phases induites par le champ magnétique.

## **II-2- L'environnement cryogénique de l'échantillon:**

### **II-2-a- Le nanocalorimètre**

Le nanocalorimètre (figure II-2) est un ensemble constitué de trois éléments actifs:

- un élément chauffant, en chrome;
- un thermomètre résistif utilisant un matériau thermométrique amorphe;
- et deux rubans de mylar métallisés assurant le triple rôle de fuite thermique, de liaison électrique et de tenue mécanique du nanocalorimètre sur le porte-nanocalorimètre (figure II-4).

Ces éléments sont des couches minces déposées par pulvérisation cathodique sur une plaquette de saphir ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) monocristallin d'environ 6 mm de longueur, de largeur 2.5mm et d'épaisseur 0.3mm. La masse totale du nanocalorimètre est d'environ 20 milligrammes. Le thermomètre et l'élément chauffant sont gravés par microlithographie optique.

Le saphir monocristallin est utilisé comme substrat parce qu'aux basses températures, sa conductivité thermique est élevée tandis que sa chaleur spécifique est faible. Cette dernière propriété s'explique par sa forte température de Debye (environ 1000 kelvins).

La structure en couche mince des éléments actifs offre plusieurs avantages:

- on peut considérer comme infinie la diffusivité thermique entre les différents éléments du nanocalorimètre et négliger leur temps de réponse (inférieur à la milliseconde);
- la contribution des éléments actifs à la capacité calorifique de l'ensemble est négligeable, si bien que la plus grande partie de celle-ci en l'absence de l'échantillon provient du support en saphir;
- le libre parcours moyen des électrons est limité par les dimensions des films, permettant d'une part de réduire les variations de la résistance de chauffage avec la température et d'autre part d'avoir une fuite thermique dont la conductivité thermique suit une loi linéaire en température. Cette caractéristique de la fuite sera très utile pour contrôler le traitement thermique de l'échantillon;
- la magnétorésistivité de l'élément chauffant et de la fuite thermique est négligeable.

L'état amorphe du matériau thermométrique entraîne une magnétorésistance relativement faible (moins de 6% entre 0 et 7 teslas).

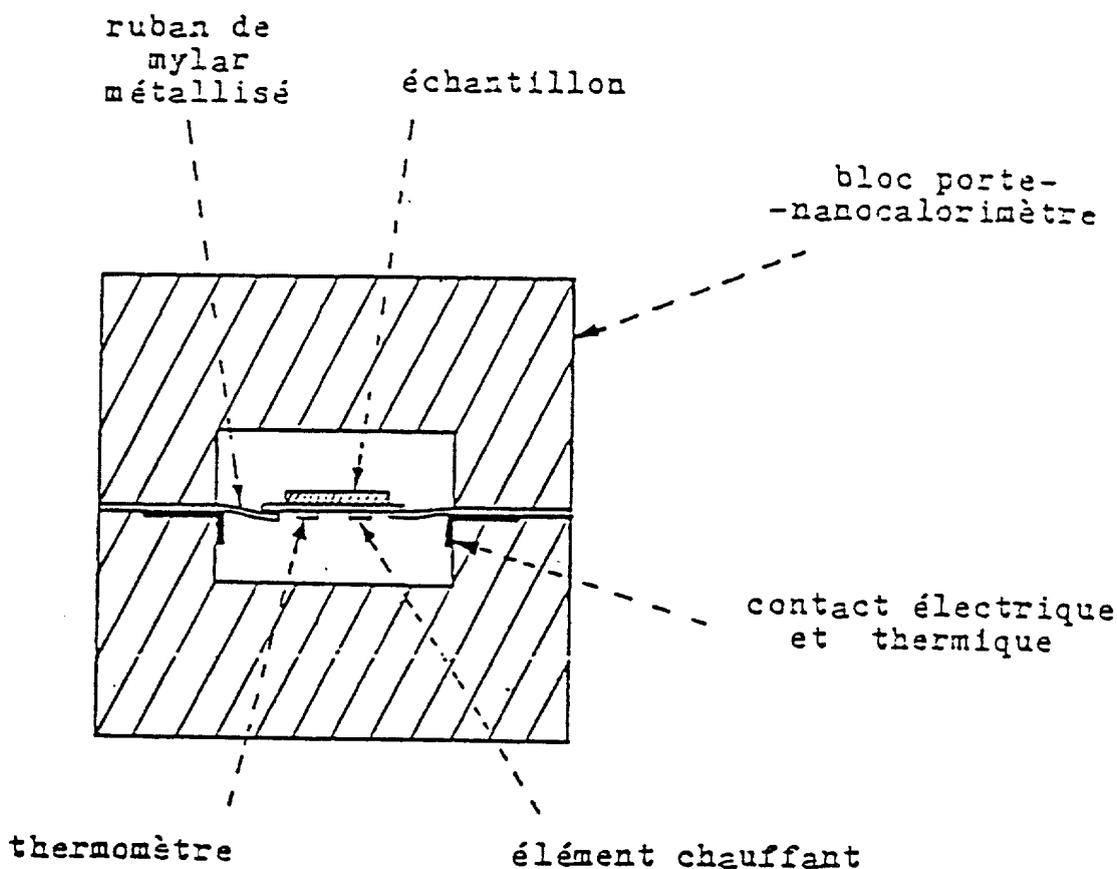


Figure II-4 : Schéma de principe du porte-nanocalorimètre

*L'échantillon est collé sur le nanocalorimètre. Celui-ci est relié au bloc porte-nanocalorimètre par ses deux rubans de mylar métallisé. La puissance électrique dissipée dans l'élément chauffant provoque une élévation de température localisée au niveau du nanocalorimètre et de l'échantillon. La partie sinusoïdale de cette puissance induit l'oscillation de température. La partie continue est évacuée vers la source froide par l'intermédiaire des rubans de mylar, qui constituent de la sorte une fuite thermique.*

La capacité calorifique du nanocalorimètre a été mesurée [6]. Sa valeur est inférieure à 500 picojoules par kelvin à 0.4 Kelvin et sous un champ de 5.5 teslas.

La colle qui permet de fixer l'échantillon sur le saphir est une colle pour jauge de contrainte. Ses propriétés particulières d'adhérence lui permettent de résister aux dilatations différentielles dues aux cyclages thermiques. Au cours du montage de l'échantillon sur le nanocalorimètre, on utilise une faible épaisseur de colle et on applique un bon serrage mécanique lors de son séchage. Le grand soin apporté lors de cet assemblage et la faible quantité de colle mise en jeu permettent de négliger le temps de réponse thermique de la colle.

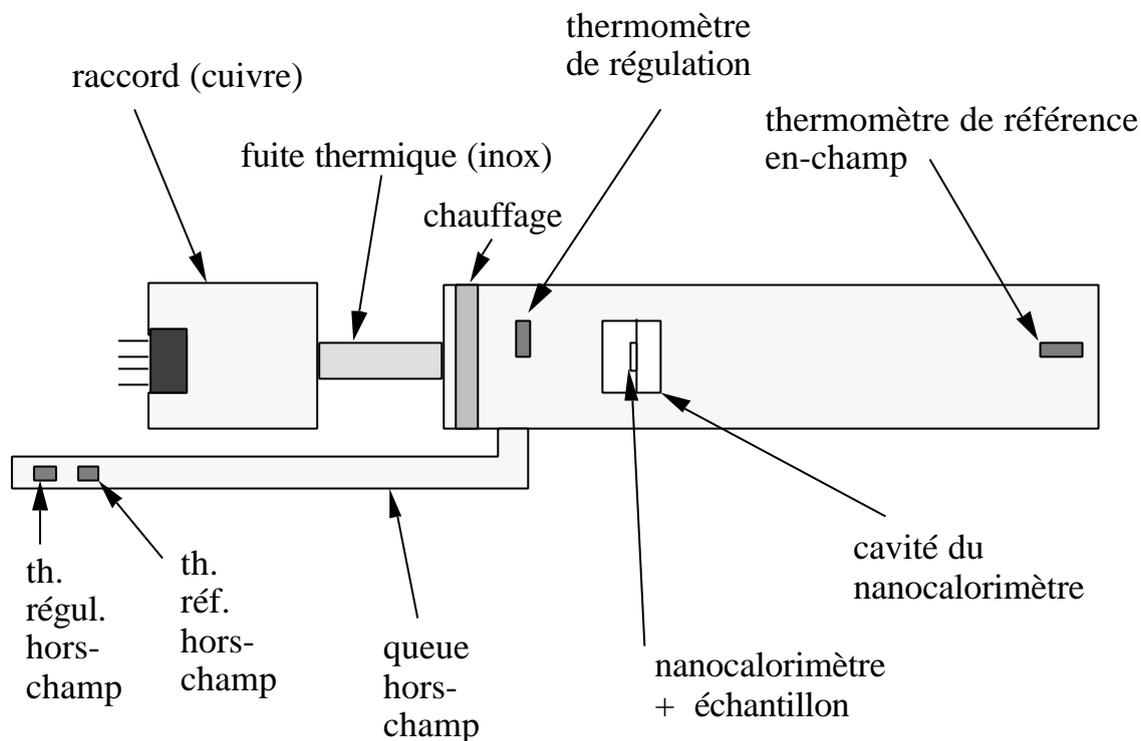


Figure II-5 :

Vue d'ensemble du porte-nanocalorimètre

La source froide régulée (en cuivre) contient la cavité de l'ensemble nanocalorimètre + échantillon; elle contient également les dispositifs de thermométrie (thermomètres de référence en-champ et hors-champ) et de régulation de la température (thermomètres de régulation en-champ et hors-champ, et le chauffage "régul"). La queue hors-champ fait partie de la source froide régulée; elle permet de placer les thermomètres hors-champ dans une zone où le champ magnétique produit un effet négligeable sur la résistance électrique (la queue n'est pas représentée ici à l'échelle). La source froide régulée est reliée au raccord (muni de connecteurs électriques 20 broches) par l'intermédiaire d'une fuite thermique (en inox).

## II-2-b- Le porte-nanocalorimètre.

Le porte-nanocalorimètre sert de support au nanocalorimètre comme son nom l'indique. C'est lui qui assure le rôle de la source froide régulée. Par ailleurs, il est destiné à être connecté sur une canne de mesure extractible. La figure II-5 en donne un schéma de principe. Le porte-nanocalorimètre comprend essentiellement trois parties:

- un raccord en cuivre massif, qui assure - la liaison mécanique avec la canne de mesure, - le couplage thermique avec l'évaporateur hélium-3 qui sert de source froide non régulée, - et le passage des fils électriques;
- une source froide régulée, également en cuivre massif qui joue le rôle de porte-nanocalorimètre proprement dit;
- et une fuite thermique en acier inoxydable qui assure un découplage thermique suffisant pour que la source froide régulée ne suive pas les fluctuations thermiques de la source froide non régulée.

Grâce à la bonne conductivité thermique du cuivre à basse température, les sources froides sont thermiquement homogènes.

La disposition adoptée pour le thermomètre et le chauffage nécessaires à la régulation de la température de la source froide régulée est celle qui permet de minimiser les temps de réponse thermiques et surtout de s'affranchir des gradients de température créés par la diffusion de la chaleur.

Les thermomètres de référence sont insérés dans des loges situées au niveau de la source froide régulée. La queue hors-champ permet de placer deux thermomètres supplémentaires, un de régulation et un de référence, dans une zone où le champ magnétique est très faible. L'intérêt de cette disposition pour la régulation est évident. Plus loin nous allons en montrer l'intérêt pour l'étalonnage des thermomètres. La queue hors-champ est fixée sur le corps de la source froide par des vis en cuivre afin d'obtenir un bon contact thermique.

Dans la conception du porte-nanocalorimètre, on optimise la quantité de matière afin de réduire la charge thermique et de minimiser les échauffements parasites de Foucault en champ variable. Dans une expérience, le porte-nanocalorimètre est entouré par un écran et placé dans une enceinte calorimétrique. Celle-ci est fixée à la canne de mesure grâce à une bride dont l'étanchéité est assurée par un joint d'indium. A la température ambiante, on réalise un pompage secondaire de l'enceinte calorimétrique. Le vide résiduel ainsi obtenu est de l'ordre de  $10^{-6}$  torr à température ambiante. C'est ce vide qui permet le découplage thermique du porte-nanocalorimètre par rapport à l'environnement cryogénique.

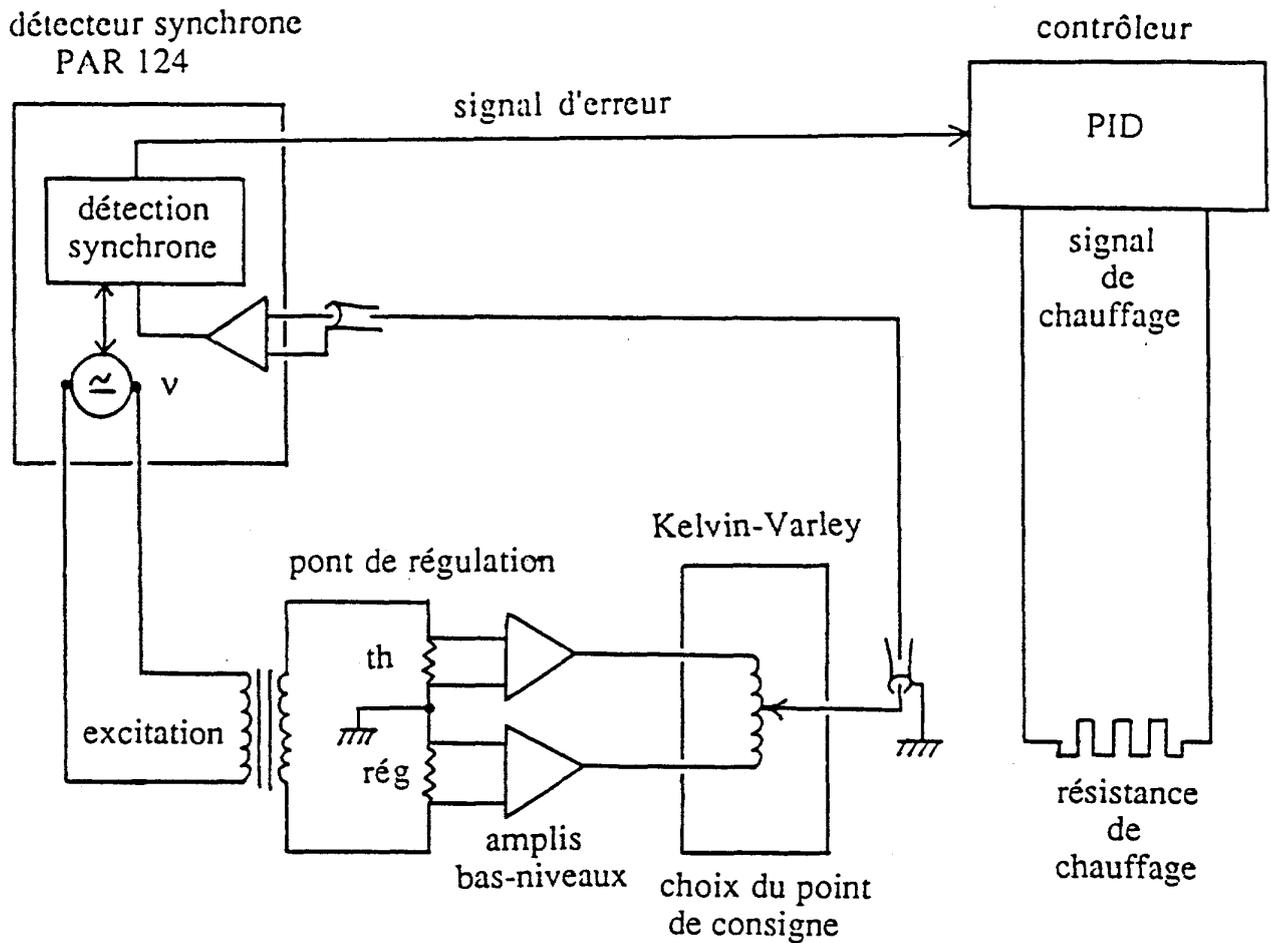


Figure II-6 : Schéma du dispositif électronique de régulation de température

*Le dispositif compare la température du bloc régulé (mesurée à l'aide du thermomètre de régulation "reg") à une température de consigne, ajustée par le diviseur inductif Kelvin-Varley. L'excitation, de fréquence  $n$  est transmise au pont de régulation à travers un transformateur de découplage. La différence des deux signaux (de "référence" et de "régulation") est atténuée par le Kelvin-Varley, puis envoyée au détecteur synchrone. Le signal d'erreur est exploité par le contrôleur PID.*

### II-2-c- La régulation de température.

La réalisation de la régulation de la température de la source froide est la partie la plus délicate. De sa bonne stabilité dépend toute la réussite des mesures à effectuer. Les sondes de température sont des thermomètres résistifs, dont la résistance électrique varie avec la température. Le traitement du signal de régulation est schématisé sur la figure II-6.

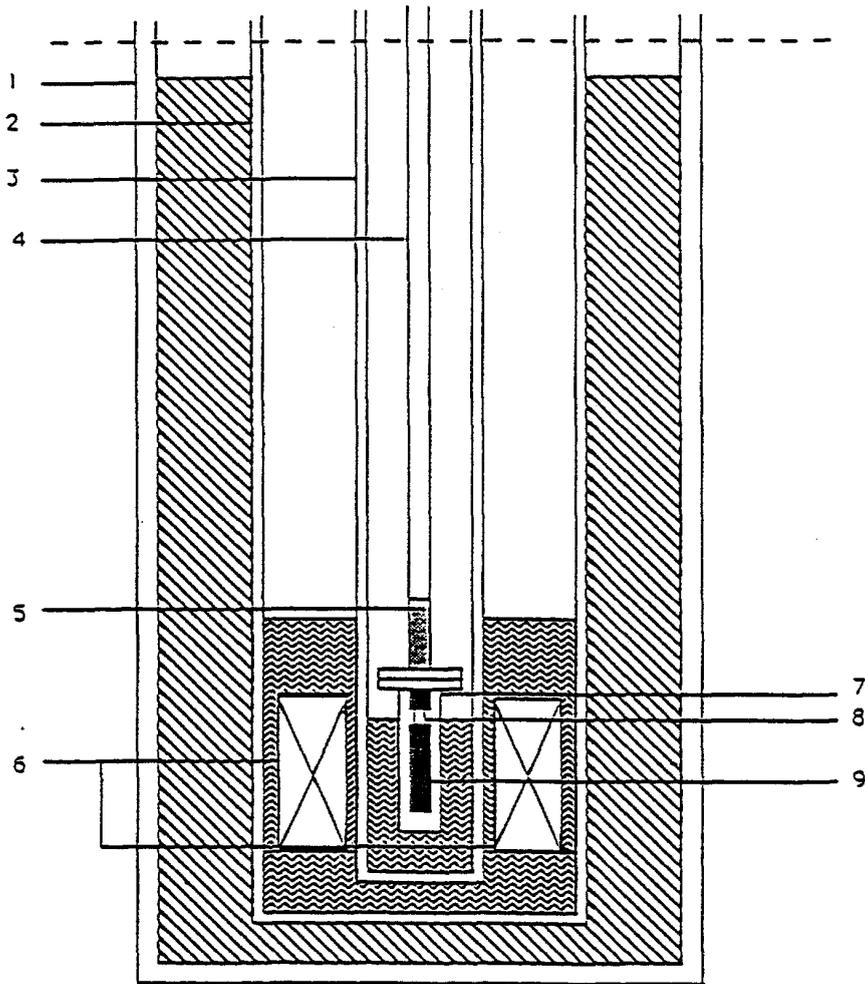


Figure II-7 : Schéma simplifié du dispositif cryogénique

- |                           |                                   |
|---------------------------|-----------------------------------|
| <i>1- Dewar azote</i>     | <i>6- Aimant supraconducteur</i>  |
| <i>2- Cryostat</i>        | <i>7- Enceinte calorimétrique</i> |
| <i>3- Anti-cryostat</i>   | <i>8- Découplage thermique</i>    |
| <i>4- Canne de mesure</i> | <i>9- Porte-échantillon</i>       |
| <i>5- Hélium-3</i>        |                                   |

Le dispositif est chargé de comparer la température du bloc à une température de consigne. La température du bloc est fournie par le thermomètre de régulation, la température de consigne par une résistance de référence constante. La variation du point de consigne de la température de la source froide régulée est obtenue en changeant le rapport de division du diviseur inductif Kelvin-Varley.

On excite les deux résistances avec le même signal à la fréquence  $n$ . Ce signal a une amplitude typique de l'ordre du millivolt. Il est prélevé aux bornes d'un transformateur de découplage, afin de s'affranchir des parasites de l'environnement. Les tensions aux bornes des deux résistances sont ensuite amplifiées au moyen d'amplificateurs différentiels bas-niveau. La différence des deux signaux est atténuée avec le diviseur inductif et envoyée au détecteur synchrone. Le signal de sortie de ce dernier est utilisé comme signal d'erreur, exploité par un contrôleur de température. Ce contrôleur est de type classique: proportionnel, différentiel et intégral (PID). Il élabore la puissance de chauffage en fonction du signal d'erreur. La stabilité relative obtenue avec ce dispositif de régulation est inférieure à  $10^{-4}$ , sous un champ magnétique de 7 teslas.

## II-2-d- Production des basses températures

Les basses températures sont nécessaires pour la mesure de la contribution des électrons de conduction à la chaleur spécifique et pour l'exploitation de l'aimant supraconducteur.

Le schéma de l'installation dont nous disposons est donné sur la figure II-7. Il s'agit d'un système cryomagnétique hélium-3 à insertion de canne. La canne comprenant l'évaporateur d'hélium 3 est plongée dans l'anticryostat. Ce dernier est placé dans le cryostat. Dans celui-ci, on a disposé l'aimant de façon à ce que l'échantillon soit placé au centre de l'enroulement de la bobine: c'est-à-dire au maximum d'intensité du champ et là où il est le plus homogène.

Une température limite d'environ 0.35K est obtenue en pompant sur le bain hélium-4 de l'anticryostat jusqu'à 1K et en réalisant ensuite l'ébullition sous pression réduite de l'hélium-3 condensé dans l'évaporateur.

Ce dispositif est très souple d'utilisation et il permet d'atteindre les basses températures en un temps raisonnable: Après introduction de la canne de mesure, l'enceinte calorimétrique est à la température de l'azote liquide une douzaine d'heures plus tard. La température passe de 77K à 0.35K en moins de deux heures. Le remplissage de l'azote se fait automatiquement, permettant de conserver l'étalonnage des thermomètres tant qu'on ne sort pas la canne.

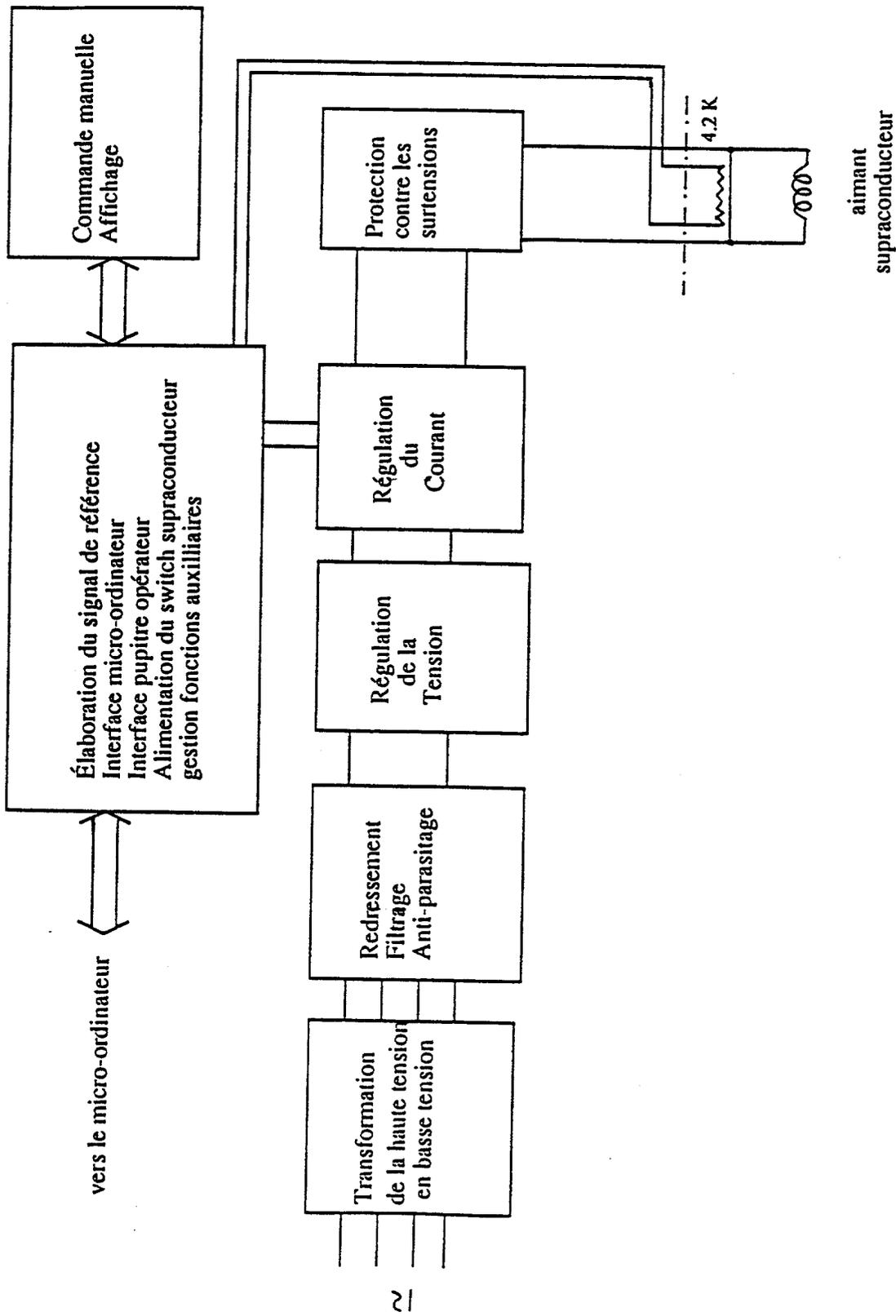


Figure II-8:  
Schéma fonctionnel de l'alimentation de l'aimant supraconducteur

## **II-3- L'alimentation de l'aimant supraconducteur**

Pour produire le courant d'alimentation de l'aimant supraconducteur, nous avons réalisé un générateur de courant en technologie linéaire. Les deux critères contraignants qui ont justifié le choix de cette technologie sont la stabilité et le faible niveau de bruit parasite nécessaires pour une calorimétrie en champ variable bien résolue. Le schéma de principe de notre réalisation est donnée sur la figure II-8. Il comprend :

- un système classique de transformation-redressement en triphasé; il est constitué d'un transformateur de puissance et d'un pont de Graetz ;
- un régulateur de tension et un régulateur de courant câblés en série ;
- un système de commande, constitué d'une carte microprocesseur GESPAC, ainsi que d'une carte électronique associée que nous avons développée ;
- et un dispositif de protection contre les surtensions aux bornes de l'aimant supraconducteur.

Les schémas détaillés de ces différentes parties sont données dans les figures annexes A1, A2, A3, A4.

En réglant d'abord la tension puis le courant, nous obtenons un courant maximal de 100 ampères réglé à  $10^{-4}$  près (en valeur relative) avec des composants ordinaires comme l'amplificateur opérationnel 741. De plus cette technique permet d'ajuster la tension de sortie du régulateur de courant.

La carte GESPAC élabore le signal de référence du régulateur de courant à partir des paramètres fournis par le micro-ordinateur qui pilote les expériences. Pour un balayage montant et descendant du champ magnétique par exemple, le micro-ordinateur envoie à la carte GESPAC : la vitesse de balayage, le sens de balayage aller et retour, ainsi que les données correspondantes aux deux limites du champ. La communication entre les deux appareils est assurée par une liaison série RS232.

La carte associée joue plusieurs rôles. Elle assure la conversion numérique-analogique du signal de référence, l'amplifie et l'adapte. Elle détecte les dépassements des seuils de tensions aux bornes de l'aimant supraconducteur, ainsi que le courant maximal autorisé par celui-ci. Enfin c'est elle qui comporte les circuits logiques nécessaires à l'interface entre la carte GESPAC et les dispositifs de dialogue avec l'opérateur (diodes électroluminescentes, boutons-poussoir, etc.). Le courant qui circule dans l'aimant supraconducteur est estimé en mesurant la tension aux bornes du shunt de mesure du régulateur de courant (de  $0.01 \Omega$ ).

Les performances sont globalement comparables à celles de la batterie qui était utilisée dans les expériences antérieures. Mais cette batterie avait une autonomie limitée à

quelques dizaines de minutes, alors qu'avec le nouveau générateur de courant, l'autonomie des expériences n'est plus limitée théoriquement que par le système cryogénique.

## **II-4- L'acquisition des signaux de mesure:**

Le dispositif électronique d'acquisition permet d'effectuer toute une série de mesures pour chacun des points expérimentaux.

Sous un champ magnétique fixe, on mesure la capacité calorifique du système échantillon + nanocalorimètre pour une série discrète de températures, qu'on choisit arbitrairement en ajustant la puissance de chauffage fournie au nanocalorimètre. Un point expérimental correspond alors au couple  $\{T_i; C_{tot}(T_i)\}$ . Les températures  $T_i$  explorent la gamme accessible à notre système cryogénique et au domaine de calibrage de notre thermomètre de référence: de 0.36 à 2 K.

A température fixe et sous champ magnétique variable, la température est mesurée en début de balayage. Les points expérimentaux sont dans ce cas les triplets  $\{B_i; C_{tot}(B_i); \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_B(B_i)\}$ , formés de l'intensité de l'induction magnétique  $B_i$ , de la capacité calorifique  $C_{tot}$  et du coefficient isochamp du moment magnétique  $\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_B$ . Ces quantités sont mesurées "à la volée" au cours du balayage du champ. Un balayage complet comprend la montée vers le champ maximum autorisé par notre aimant supraconducteur (7 teslas environ), puis la redescente vers le champ de départ (2 à 3 teslas).

Nous allons maintenant détailler l'ensemble des mesures qui permettent de déterminer ces quantités physiques.

### **II-4-a- Mesure de la température.**

Les sondes utilisées pour les mesures de température sont comme on l'a vu des résistances électriques dont la valeur varie avec la température. Elles sont au nombre de trois:

- 1- le thermomètre "Th1" est en germanium; il est reproductible et étalonné; il est placé au sein de la source froide régulée;
- 2- le thermomètre "Th2" est dit "hors-champ"; en carboglass, il est parfaitement couplé thermiquement au précédent, et placé à 25 cm du centre de l'aimant supraconducteur, dans une région où le champ magnétique est inférieur à 0.1 tesla;

-3- le thermomètre "Th3" est assujéti au nanocalorimètre.

- Th1 est utilisé pour étalonner les deux autres en champ nul. Il devient inutilisable sous un champ supérieur à 0.1 tesla, à cause de sa forte magnéto-résistivité;

- Th2, après étalonnage en champ nul par rapport à Th1 devient le thermomètre de référence en champ. Il n'est pas reproductible après un cyclage thermique à température ambiante, mais il est moins magnéto-résistif qu'une résistance de germanium. Là où il est placé, on négligera totalement les effets du champ magnétique sur la valeur de sa résistance;

- Th3 est le thermomètre "échantillon". C'est lui qui intervient lors de la mesure de la chaleur spécifique et du coefficient d'aimantation isochamp.

Les étalonnages des thermomètres Th2 et de Th3 sont effectués à chaque cycle de refroidissement et restent valables tant que leur température ne s'élève pas au-dessus de celle de l'azote liquide. Au-delà de cette température, les contraintes mécaniques subies au cours des cycles de refroidissement détruisent leur reproductibilité.

Nous utilisons une méthode d'étalonnage par comparaison pour déterminer la température moyenne de l'échantillon avec une précision relative supérieure à  $10^{-3}$ , quel que soit le champ extérieur. L'étalonnage par comparaison consiste à mesurer la résistance d'un thermomètre non reproductible (Th2 ou Th3) en une série discrète de températures évaluées à l'aide du thermomètre reproductible Th1. Une relation  $T=f(R)$  est alors calculée à l'ordinateur grâce à une méthode de moindres carrés:

$$T = f(R) = \sum_{i=-2}^5 a_i R^{a_i}$$

faisant intervenir 7 coefficients  $a_i$  et un exposant fractionnaire  $a$  ( $\approx 1$ ). Ce "fit" introduit des erreurs de température inférieures à  $10^{-3}$  en valeur relative. Ces erreurs sont suffisantes pour la détermination de la température, mais elles peuvent introduire des oscillations indésirables de la pente  $dR/dT$ , avec une amplitude qui peut dépasser le %, comme on le verra au chapitre III.

Les mesures de résistance sont effectuées au moyen d'un pont de résistance alternatif it-VS-3. La commutation des thermomètres est réalisée grâce à un scanner Keithley 705.

Lors de la mesure de la capacité calorifique, la température de l'échantillon est la somme d'une composante continue  $\langle T \rangle$  et d'un terme oscillant  $dT_{\mathbf{w}}(t)$ . Le terme  $\langle T \rangle$  est obtenu par moyennage sur un grand nombre de mesures à l'aide de l'ordinateur.

La température de la source froide est régulée "hors champ" grâce à un thermomètre analogue à Th2 (figure II-5).

#### II-4-b- Mesure de la capacité calorifique.

Nous avons vu que selon la méthode alternative, la capacité calorifique est donnée par la formule II-5:

$$C = \frac{P_0}{\omega dT}$$

Cela signifie qu'il suffit de mesurer la composante continue  $P_0$  de la puissance de chauffage, et l'amplitude  $dT$  de l'oscillation thermique.

##### - Mesure de la puissance de chauffage.

La puissance de chauffage est dissipée par effet Joule dans l'élément chauffant du nanocalorimètre, de résistance  $R_{ch}$ . Le signal de chauffage est délivré par un synthétiseur de fonction HP3325A, à la pulsation  $\omega/2$ . La puissance Joule s'écrit comme le produit de la tension et du courant:

$$P(t) = U_{ch} I_{ch}(t) = U_{ch} \sin \frac{\omega t}{2} I_{ch} \sin \frac{\omega t}{2} = \frac{1}{2} U_{ch} I_{ch} (1 - \cos \omega t)$$

Elle est la somme d'une composante continue,  $P_0 = \frac{1}{2} U_{ch} I_{ch}$ , et d'un terme sinusoïdal de pulsation  $\omega$ , à l'origine de l'oscillation thermique. La mesure de la puissance de chauffage se ramène ainsi à la détermination des deux amplitudes  $U_{ch}$  et  $I_{ch}$ .

La tension  $U_{ch}(t)$  est prélevée directement aux bornes de la résistance de chauffage  $R_{ch}$ . Le courant  $I_{ch}(t)$  donne naissance à une tension  $U(I_{ch}) = R_s I_{ch}(t)$  aux bornes de la résistance  $R_s$  (Figure II-9). La composante continue de la puissance de chauffage se calcule alors simplement comme:

$$P_0 = \frac{1}{2} \frac{U_{ch} \cdot U(I_{ch})}{R_s} \quad (\text{II-14})$$

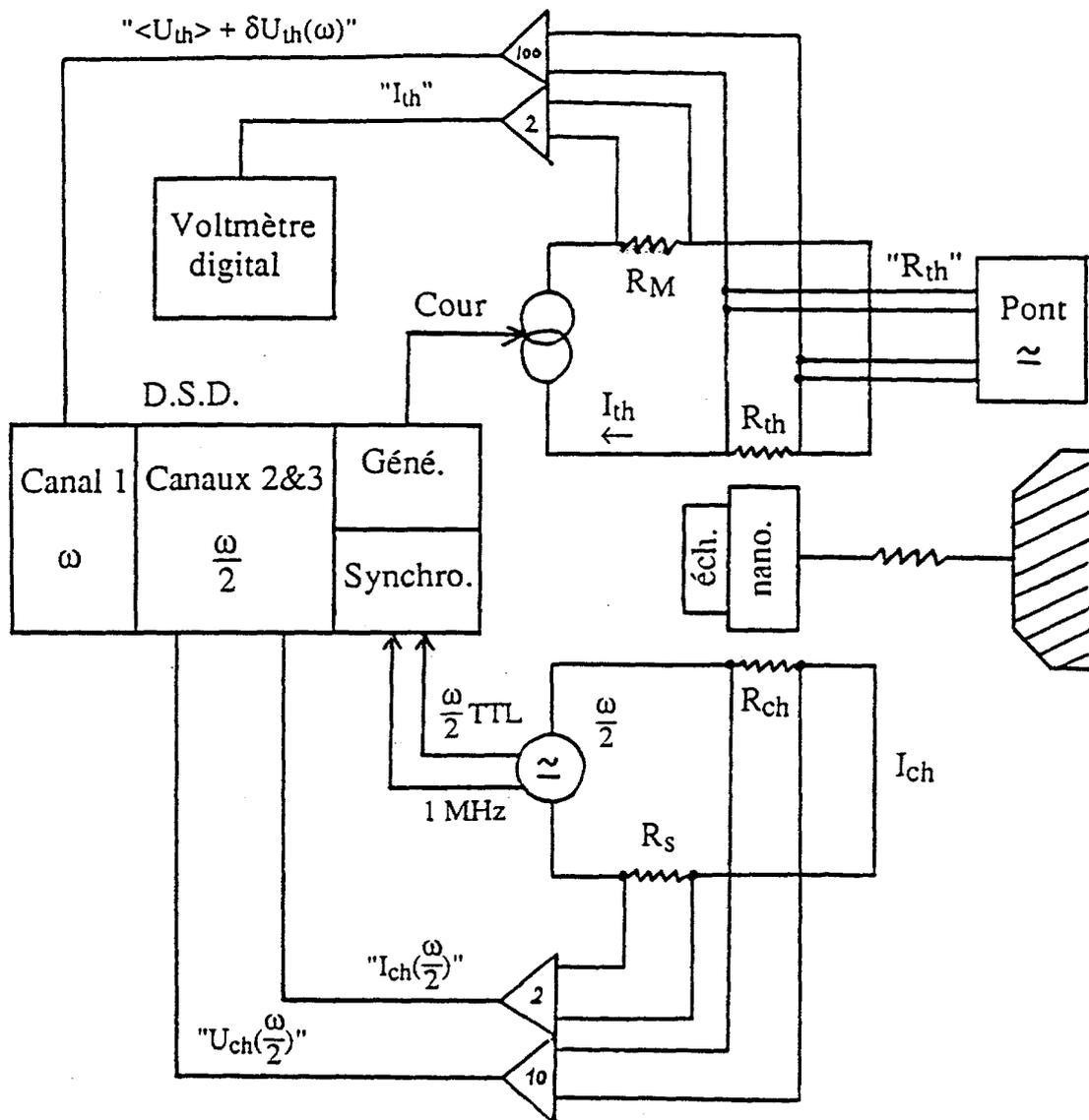


Figure II-9 :

La détection synchrone digitale (DSD) est chargée de l'acquisition des trois signaux alternatifs: l'oscillation thermique ( $\delta U_{th}$ ), ainsi que le courant et la tension de chauffage ( $I_{ch}$  et  $U_{ch}$ ). La synchronisation avec le générateur alternatif est réalisée grâce à un signal à 1 MHz, qui fournit l'horloge de la DSD, et à un signal TTL, qui fournit l'origine des phases. La DSD fournit le courant continu délivré dans le thermomètre "échantillon"; le courant  $I_{th}$  est mesuré au moyen d'un voltmètre digital, tandis que la valeur de la résistance  $R_{th}$  est mesurée à l'aide d'un pont de mesure alternatif It-VS3. Tous les appareils d'acquisition sont pilotés par un micro-ordinateur Ti-99.

La mesure est réalisée d'une part grâce à une étage analogique, qui comprend pour chaque signal une préamplification bas-niveau (de gain 2 pour le courant  $I_{ch}$ , de gain 10 pour la tension  $U_{ch}$ ), d'autre part grâce à un étage numérique, mis en œuvre dans la Détection Synchronisée Digitale (Figure II-9). La DSD est synchronisée avec le générateur de fonctions, et pilotée par l'ordinateur de commande. Elle réalise l'acquisition simultanée des deux signaux de chauffage, aux moyens de deux de ses quatre canaux.

- Mesure de l'amplitude de l'oscillation thermique.

La composante alternative de la puissance de chauffage provoque l'oscillation de la température de l'ensemble nanocalorimètre + échantillon:  $T(t) = \langle T \rangle + dT_w(t)$ . Cette température est mesurée grâce au thermomètre "échantillon" (Th3), déposé sur le nanocalorimètre. La mesure des deux composantes se réalise en deux étapes.

Premièrement, le terme continu  $\langle T \rangle$  est déterminé grâce à la mesure de la résistance électrique moyenne  $\langle R \rangle$  du thermomètre, à l'aide du pont alternatif it-VS3 (Figure II-9). La moyenne est calculée en effectuant un grand nombre de mesures, pour se débarrasser de la composante oscillante. La valeur obtenue mène alors à la détermination de la température moyenne  $\langle T \rangle$ , par l'intermédiaire de la relation  $T=f_B(R)$  obtenue lors de l'étalonnage par comparaison du thermomètre "échantillon", au champ magnétique  $B$  de la mesure. La valeur  $\langle T \rangle$  est considérée comme la température  $T$  du point de mesure.

Deuxièmement, le terme oscillant  $dT_w(t)$  de la température est déterminé par l'intermédiaire d'une conversion de tension: le thermomètre est alimenté par un courant électrique d'intensité  $I_{th}$  constante, qui fait apparaître une tension aux bornes du thermomètre:

$$U_{th}(t) = R_{th}(t).I_{th} = (\langle R_{th} \rangle + dR_w(t)). I_{th}$$

La mesure  $dT_w(t)$  revient alors à la mesure de la composante  $dU_w(t)$ , et de l'intensité  $I_{th}$  (figure II-9). L'intensité  $I_{th}$  est ajustée automatiquement par l'ordinateur de façon à produire une tension  $\langle U_{th} \rangle$  donnée, typiquement 4mV. Cette valeur doit être suffisamment élevée pour permettre un bon rapport signal sur bruit, mais pas trop, pour ne pas introduire de surchauffe dans le thermomètre et occasionner des non-linéarités dans la réponse thermique.

Le courant  $I_{th}$  est déterminé à l'aide de la tension  $U(I_{th})$ , mesurée aux bornes de la résistance série  $R_M$  (Figure II-9).

La tension totale  $U_{th}(t) = \langle U_{th} \rangle + dU_w(t)$  est préamplifiée d'un facteur 100 (Figure II-9), avant d'être envoyée à l'entrée du canal (1) de la Détection Synchronisée Digitale. Dans celle-ci, la composante continue est soustraite automatiquement, à l'aide d'une série de

mesures contrôlées par l'ordinateur. La composante alternative est ensuite amplifiée de nouveau, d'un facteur programmable (typiquement: 32). Elle est ensuite mesurée de façon synchrone avec l'excitation de chauffage, grâce aux signaux de synchronisation fournis à la DSD par le générateur de fonctions (Figure II-9). Un calcul de Fourier réalisé à l'ordinateur permet ensuite de déterminer l'amplitude  $dU_{th}$ , la phase  $\mathbf{j}$  et la composante continue  $\langle U_{th} \rangle$  du signal thermique.

Connaissant l'amplitude de la tension aux bornes du thermomètre et l'intensité du courant continu qui le traverse, on en déduit l'oscillation de résistance du thermomètre:

$$dR_{th} = \frac{dU_{th} R_M}{U(I_{th})}.$$

L'oscillation de température  $dT$  s'en déduit alors par l'intermédiaire de la relation  $T=f_B(R)$ , calculée à l'aide du "fit" du thermomètre Th2 déterminé au champ  $B$ . En effet, en différentiant cette relation, on obtient la pente  $\left(\frac{dR}{dT}\right)_{\langle T \rangle}$  du thermomètre, calculée à la

température moyenne  $\langle T \rangle$ . La pente permet alors de déterminer l'amplitude  $dR$  de manière approchée, en linéarisant la courbe  $R=f^{-1}(T)$  autour de  $\langle T \rangle$ :  $dR_{th} \approx \left(\frac{dR}{dT}\right)_{\langle T \rangle} dT$ , avec une

très bonne précision car l'amplitude  $dT$  est choisie suffisamment petite. Pour déterminer cette dernière, on obtient alors l'expression:

$$\delta T = \frac{dU_{th} R_M}{\left(\frac{dR}{dT}\right)_{\langle T \rangle} U(I_{th})} \quad (\text{II-15})$$

Lors d'une mesure à champ magnétique **constant**, la détermination complète de la capacité calorifique pour une série discrète de températures conduit à mesurer pour chaque point expérimental les amplitudes  $dU_{th}$ ,  $U_{ch}$  et  $U(I_{ch})$ , la tension continue  $U(I_{ch})$  ainsi que la valeur moyenne  $\langle R_{th} \rangle$ .

Au cours d'un balayage du champ magnétique, la température, constante, est mesurée en début de balayage, de même que les paramètres de chauffage et du courant "thermomètre". La mesure de la capacité calorifique se réduit alors à enregistrer à la volée la valeur de l'amplitude  $dU_{th}$ , en fonction du champ. En conséquence, les valeurs mesurées sont moyennées sur un intervalle de champ de l'ordre de la dizaine de milliteslas (une centaine de Gauss).

### II-4-c- Mesure de l'effet magnétocalorique.

D'après le modèle thermique présenté au §II-1-c, le coefficient d'aimantation isochamp peut s'écrire (formule II-12):

$$\left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_B = - \frac{K_b}{T v_B} \cdot DT$$

où  $K_b$  est la valeur de la conductance thermique (en watt par degré kelvin carré),  $v_B$  est la vitesse de balayage du champ magnétique (en tesla par seconde), et où  $DT = \langle T \rangle_B - \langle T \rangle_0$  est la variation de la température moyenne de l'échantillon en fonction du champ  $B$ . Elle résulte on l'a vu des échanges de chaleur de l'échantillon avec son environnement, du fait de la variation interne de son entropie provoquée par une variation du champ.

La quantité  $DT$  est mesurée à l'aide de la variation correspondante  $DU_{th}$  de la tension moyenne aux bornes de la résistance du thermomètre "échantillon". Il s'agit là de la détermination de la composante continue du signal analysé par la Détection Synchrone Digitale (§3-b). La variation  $DU_{th}$  et l'amplitude  $dU_{th}$  sont donc mesurées simultanément.

De même que pour le calcul de l'amplitude  $dT$ , on peut exprimer la quantité  $DT$  en fonction des valeurs mesurées:

$$DT = \frac{\langle R_{th} \rangle_0 \Delta U_{th}}{\langle U_{th} \rangle_0 \left( \frac{dR}{dT} \right)_{\langle T \rangle}} \quad (\text{II-16})$$

La valeur moyenne  $\langle R_{th} \rangle_0$  de la résistance du thermomètre est déterminée à l'aide du pont it-VS3, en début de balayage. La composante continue de la tension  $\langle U_{th} \rangle$  sert à déterminer  $DU_{th}$ , l'écart à la tension moyenne  $\langle U_{th} \rangle_0$ . Celle-ci correspond à la valeur prise à la température  $\langle T \rangle_0$  (la température "moyenne" du balayage). Du fait de la légère magnétorésistivité du thermomètre "échantillon" (quelques % entre 3 et 7 teslas), la valeur de  $\langle R \rangle_0$  (et donc de  $\langle U_{th} \rangle_0$ ) varie légèrement avec le champ. La quantité  $DU_{th}$  s'obtient alors en soustrayant la quantité  $\langle U_{th} \rangle_0 = \langle U_{th} \rangle_0(B)$  de la courbe  $\langle U_{th} \rangle = \langle U_{th} \rangle(B)$ . Cette soustraction s'effectue à la fin du balayage, à l'aide d'un traitement graphique à l'écran de l'ordinateur.

Le rapport  $a = K_b/T$  intervenant dans la relation II-12 est constant et vaut  $100 \text{ nW/K}^2$ . La vitesse de balayage  $v_B$  a été choisie à  $3 \text{ mT/s}$  ( $30 \text{ G/s}$ ). Elle est constante au cours d'un balayage. Elle doit être suffisamment rapide pour donner lieu à des échauffements

$DT$  mesurables avec un bon rapport signal sur bruit, mais suffisamment lente pour éviter de provoquer des échauffements par effet Foucault. C'est cet effet qui limite nos mesures aux plus basses températures.

La formule exprimant le coefficient d'aimantation isochope en fonction des paramètres de mesure est finalement:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_B = - \frac{a \langle R_{th} \rangle_0 \Delta U_{th}}{v_B \langle U_{th} \rangle_0 \left(\frac{dR}{dT}\right)_{<T>}} \propto DU_{th} \quad (\text{II-17})$$

## **II-5- La trempe contrôlée de l'échantillon.**

Les propriétés physiques observées à basse température dans le  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  dépendent fortement du taux d'ordre des anions. Cet ordre s'établit de façon plus ou moins complète lors de la transition de phase structurale qu'il subit à 24 K. La cinétique de cette mise en ordre des anions est très sensible aux conditions expérimentales de refroidissement du cristal. Plus précisément, on peut limiter partiellement l'ordre des anions en faisant varier la vitesse de recuit autour de la température de transition.

Nous caractérisons l'ordre des anions par la vitesse de refroidissement  $\frac{dT}{dt}$ . Celle-ci peut être maintenue constante au cours de la trempe en vertu des propriétés du nanocalorimètre. La conductivité thermique de la fuite subit en effet une loi de variation **linéaire** avec la température. Cela provient de ce que la conductivité électrique du film mince est constante à basse température, et de la loi Wiedeman-Franz qui relie la conductivité thermique à la conductivité électrique. Le bilan d'énergie lors d'un balayage de la température  $T$  s'écrit alors:

$$C \frac{dT}{dt} = P(t) - a(T^2 - T_0^2) \quad (\text{II-18})$$

où  $C$  est la capacité calorifique de l'ensemble,  $P(t)$  la puissance de chauffage,  $a=K_b/T$  un coefficient constant, et  $T_0$  la température du bain thermique (4.2 K).

Pour des vitesses  $\frac{dT}{dt}$  inférieures à 10 K/h, on peut négliger le premier membre de l'équation du bilan II-18, qui représente moins de 1% de la contribution principale à la puissance  $aT^2$ .

Entre 15 et 35 Kelvins (là où l'effet de la trempe sur le taux de désordre est significatif), il est alors légitime de simplifier l'équation du bilan en:

$$P(t) \cong aT^2 \quad (\text{II-19})$$

Cela signifie que si la puissance  $P$  est produite par une rampe de tension linéaire en fonction du temps, elle sera parabolique en temps, et la température sera linéaire:

$$P \propto t^2 \Rightarrow T \propto t$$

c'est-à-dire que la vitesse de trempe  $\frac{dT}{dt}$  sera constante. C'est cette propriété que nous avons mise à profit dans notre dispositif électronique de trempe contrôlée. La rampe de tension est délivrée par notre synthétiseur de fonction HP 3325A en mode triangulaire.

Pour des vitesses  $\frac{dT}{dt}$  au-delà de 10 K/h (jusqu'à 300 K/h dans le cadre de ce travail), la contribution due à la chaleur spécifique,  $C \frac{dT}{dt}$ , ne peut plus être négligée.

Cependant, la vitesse de trempe reste à peu près constante même dans ce cas, en raison de la loi de variation en carré de la température de la chaleur spécifique du réseau du  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  entre 10 et 40 K [8]. Tous les termes de l'équation (II-18) varient alors à peu près comme  $T^2$ :

$$\frac{dT}{dt} \approx \frac{P - aT^2}{C} \approx \text{constante} \quad (\text{II-20})$$

ce qui compense à peu près la déviation à la relation II-19. On peut vérifier cette propriété sur la figure II-10, qui représente l'évolution de la vitesse de trempe  $\frac{dT}{dt}$  au cours de deux trempes contrôlées à 1.5 (a) et 300 K/h (b). Dans le premier cas, on voit que la vitesse est bien définie tout au long du balayage, alors que dans le second la vitesse varie plus sensiblement (moins de 30%). On définit dans ce cas la vitesse à la transition de mise en ordre, indiquée sur la figure II-2b par l'anomalie à la transition.

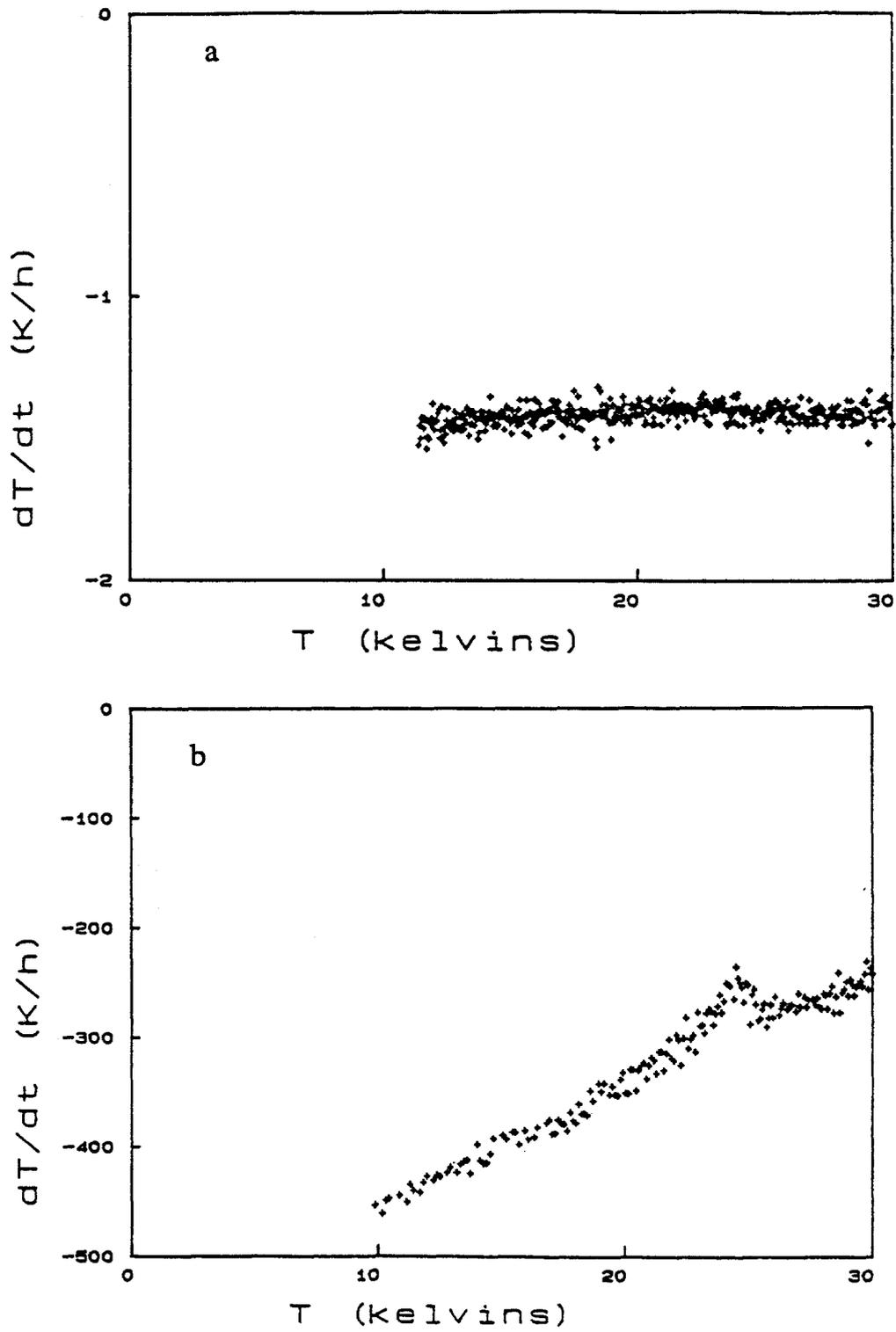


Figure II-10 : Trempes contrôlées de l'échantillon

-a-  $\frac{dT}{dt} = 1.5 \text{ K/h}$

-b-  $\frac{dT}{dt} = 300 \text{ K/h}$

## **Chapitre III**

# **RÉSULTATS ET DISCUSSIONS**



## Chapitre III

### Résultats et discussions

#### III-1- Présentation.

En faisant varier la vitesse de trempe au passage de la transition de mise en ordre des anions, à 24 K, on dispose d'un moyen très commode pour modifier la quantité de désordre à volonté dans le même échantillon. Des études structurales ont montré récemment que la proportion des domaines ordonnés dans l'échantillon décroît linéairement de 100 à 40% lorsque la vitesse de trempe  $\frac{dT}{dt}$  varie de 1 à 350 kelvins par heure [1]. Un certain nombre de faits expérimentaux ont été publiés à propos de l'effet de la mise en ordre des anions sur les propriétés des phases ODSIC. Citons par exemple l'effet Hall négatif [2,3] et le foisonnement des lignes de transitions entre les sous-phases ODSIC [4,5,6]. Ces deux phénomènes ne s'observent que dans les échantillons refroidis plus lentement que 1.5 kelvin par heure environ.

L'étude systématique de l'influence du désordre des anions que nous avons menée ici vise à répondre aux questions suivantes :

- 1) Peut-on quantifier l'action du désordre sur le diagramme de phases?
- 2) Quel est le rôle du libre parcours moyen électronique et celui de la bande interdite ouverte dans le spectre d'énergie des électrons par la mise en ordre des anions?
- 3) Le désordre produit-il un dépairage des paires électron-trou de l'état onde de densité de spin similaire au dépairage des paires de Cooper par les impuretés magnétiques dans les supraconducteurs conventionnels?

Nous distinguerons la première question, dont la réponse peut être déduite directement d'un diagramme de phases expérimental, des deux dernières, qui relèvent de l'interprétation théorique.

Pour tenter de répondre à ces questions, nous avons réalisé une étude thermodynamique des phases ODSIC à l'aide du dispositif expérimental décrit au chapitre précédent. Cette étude a été menée sur un échantillon de  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  préparé dans quatre états de désordre, correspondant aux quatre vitesses de trempe  $\frac{dT}{dt} = 1.4, 8, 90$  et 300 K/h. L'échantillon est un monocristal de 2 mg. Il est collé au nanocalorimètre suivant une face  $(a,b)$  perpendiculaire à la direction  $c^*$ , selon laquelle est orienté le champ magnétique  $B$ .

Les domaines des températures et des champs magnétiques explorés vont respectivement de 0.38 à 2 kelvins et de 3 à 6.5 teslas. Le refroidissement de l'échantillon est toujours effectué en champ nul.

Après chaque trempe, nous avons réalisé systématiquement :

- d'une part des mesures de chaleur spécifique en fonction de la température, à champ fixé,
- et d'autre part des mesures simultanées de l'effet magnétocalorique et de la chaleur spécifique en fonction du champ magnétique, à température fixée.

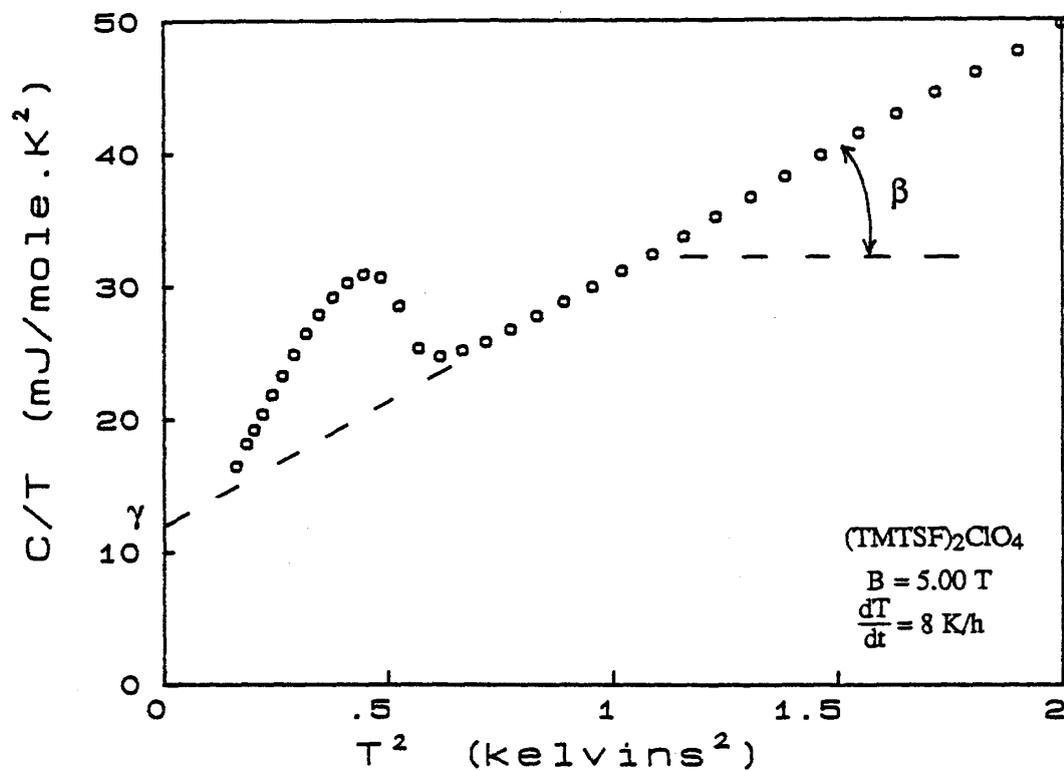


Figure III-1

Transition métal-ODSIC du (TMTSF)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub> à B = 5.0 T

Chaleur spécifique molaire de l'échantillon divisée par la température,  $\frac{C_{éch}}{T}$ , tracée en fonction du carré de la température,  $T^2$ . L'échantillon a été refroidi à la vitesse  $\frac{dT}{dt} = 8 \text{ K/h}$  entre 34 K et 10 K. Le champ magnétique de la mesure est B = 5.0 teslas.

- La **chaleur spécifique** est une fonction de réponse reliée aux excitations thermiques, comme le montre la relation thermodynamique (III-1) :

$$\frac{C_B}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_B = \left( \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_B \quad (\text{III-1})$$

Où  $S$  est l'entropie et  $G$  l'enthalpie libre de Gibbs. La chaleur spécifique divisée par la température est donc une dérivée première de l'entropie par rapport à la température, et une dérivée seconde de l'enthalpie libre. Elle présente par conséquent un saut au passage d'une transition du second ordre.

Pour un matériau donné la chaleur spécifique mesurée est constituée de plusieurs contributions. Dans le cas des métaux simples, les deux principales contributions à basse température sont celle des électrons de conduction et celle des vibrations de réseau. Nous supposons que c'est le cas du  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ . Les transitions de phases ODSIC résultant d'une instabilité du gaz d'électrons, c'est la chaleur spécifique électronique qui nous intéresse dans ce travail. Pour sa détermination, on soustrait la contribution du réseau de la chaleur spécifique totale de l'échantillon.

La figure III-1 représente une courbe type de chaleur spécifique molaire de l'échantillon, tracée dans un diagramme:  $\frac{C}{T}$  vs  $T^2$ . Les mesures ont été effectuées en présence d'un champ magnétique de 5.0 teslas. La vitesse de trempe est de 8 K/h. La chaleur spécifique divisée par la température est exprimée en millijoules par mole et par kelvin carré. Elle a été obtenue après avoir soustrait de la capacité calorifique mesurée la contribution des addenda calorimétriques. Les addenda proviennent du nanocalorimètre; sa capacité calorifique a été mesurée au préalable en absence d'échantillon. La courbe présentée sur la figure III-1 comporte une anomalie de chaleur spécifique visible autour de  $T^2=0.5 \text{ K}^2$ . C'est la signature de la transition métal-ODSIC. Au-dessus de l'anomalie on voit que la chaleur spécifique totale de l'échantillon divisée par la température obéit à la relation classique qui caractérise les métaux simples à basse température :

$$\frac{C}{T} = \mathbf{g} + \mathbf{b} T^2 \quad (\text{III-2})$$

Le coefficient  $\mathbf{g}$  est relié à la chaleur spécifique électronique  $C_{él}$  par la relation linéaire:

$$C_{él} = \mathbf{g}T \quad (\text{III-3})$$

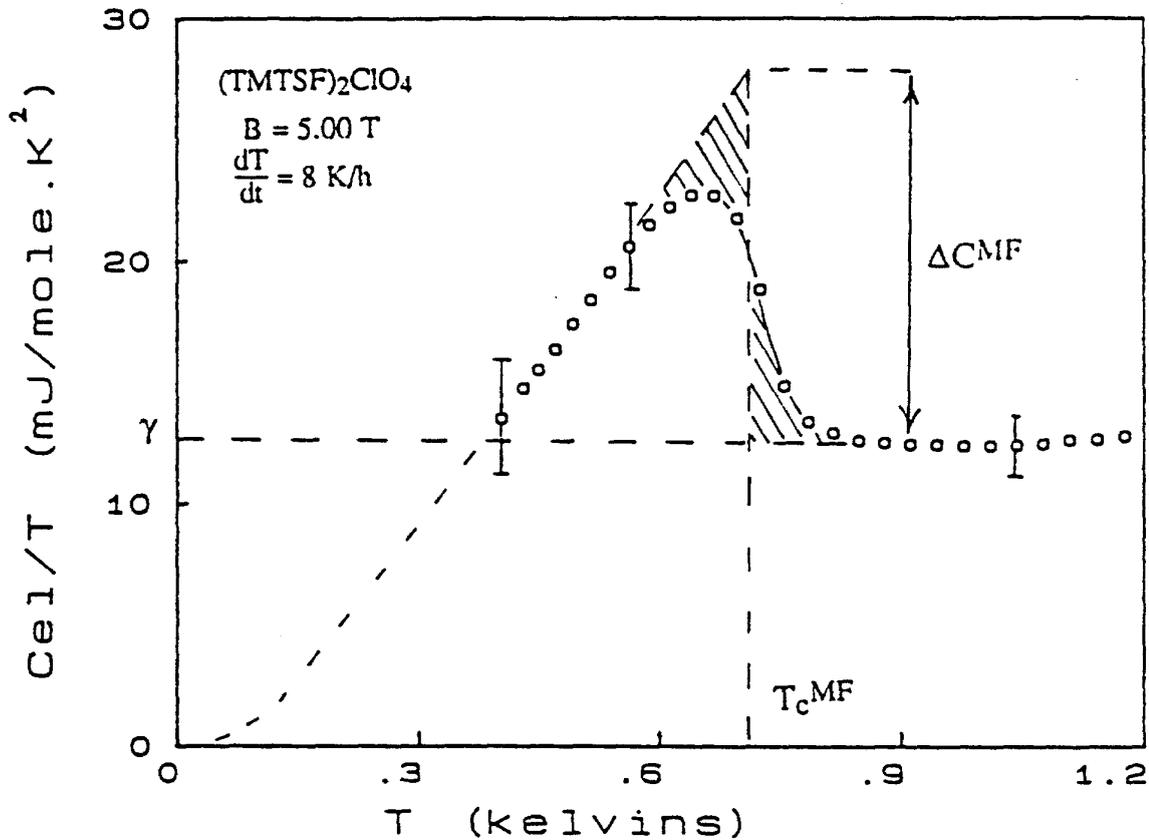


Figure III-2

Transition métal-ODSIC à 5 T : tracé  $C_{el}/T$  vs  $T$

La chaleur spécifique électronique molaire est tracée dans un diagramme  $\frac{C_{el}}{T}$  vs  $T$ . La contribution électronique à la chaleur spécifique est obtenue en soustrayant la contribution due au réseau de la chaleur spécifique totale de l'échantillon. Celui-ci a été refroidi à 8 K/h entre 34 K et 10 K. Le champ magnétique de la mesure est  $B=5$  teslas. Les valeurs absolues comportent des barres d'erreur importantes mais la précision relative vaut localement mieux que 1% (noter en particulier la valeur du coefficient  $\gamma$ , qui varie de ce fait de 15 %, pour nos différents champs de mesures). Le saut de chaleur spécifique décrit la transition métal-ODSIC. La valeur du saut "équivalent champ-moyen"  $\Delta C^{MF}$  est obtenue en égalisant les aires hachurées de part et d'autre de la température critique "champ moyen",  $T_c^{MF}$ . Ces aires représentent l'entropie des fluctuations critiques.

La connaissance de  $g$  permet de déterminer directement la densité d'états au niveau de Fermi,  $N(E_F)$ . Pour cela on utilise la relation universelle :

$$N(E_F) = 3g/2\pi^2k \frac{2}{B} \quad (\text{III-4})$$

$N(E_F)$  est un paramètre qui intervient dans la plupart des propriétés électroniques. Le coefficient  $\mathbf{b}$  de la relation (III-2) est relié à la chaleur spécifique due au réseau  $C_{rés}$  par la relation:

$$C_{rés} = \mathbf{b} T^3 \quad (\text{III-5})$$

La relation (III-2) montre aussi l'intérêt principal d'un diagramme  $\frac{C}{T}$  vs  $T^2$ : dans la partie métallique, la pente est donnée par le coefficient  $\mathbf{b}$  et l'ordonnée à l'origine n'est autre que  $\mathbf{g}$ . Sur la figure III-1, nous présentons la chaleur spécifique molaire d'un échantillon de  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ , dans un diagramme  $C/T$  fonction du carré de la température ( $C/T$  vs  $T^2$ ), pour un champ magnétique fixe  $B = 5$  teslas. Nous trouvons à partir de la figure III-1 les valeurs suivantes :

$$\mathbf{b} = 18 \pm 1 \text{ mJ/mole.K}^4 \text{ et } \mathbf{g} = 13 \pm 1 \text{ mJ/mole.K}^2.$$

On trace couramment la chaleur spécifique électronique dans un diagramme  $\frac{C_{él}}{T}$  vs  $T$ , comme présenté sur la figure III-2. La relation thermodynamique (III-1) montre en effet qu'un élément de surface d'un tel diagramme est homogène à une entropie. Un diagramme  $\frac{C_{él}}{T}$  vs  $T$  est aussi très pratique pour déterminer avec précision la température critique  $T_c$  et le saut de chaleur spécifique  $\mathbf{DC}$  au passage d'une transition du second ordre. Pour cela, on considère la courbe idéale attendue dans le cadre de la théorie champ moyen pour un échantillon homogène, qui subirait une transition du second ordre caractérisée par un saut vertical de chaleur spécifique à la température critique. Avec cette procédure, on peut vérifier que hors de la zone critique, le principe de conservation de l'entropie au passage d'une transition du second ordre est bien respecté en comparant les surfaces situées de part et d'autre de la ligne verticale et délimitées par la courbe réelle et la courbe idéale. C'est ainsi que pour la courbe de la figure III-2, nous obtenons  $T_c = 0.70 \pm 0.05 \text{ K}$  et  $\mathbf{DC} = 15 \pm 1 \text{ mJ/mole.K}^2$ .

La figure III-2 montre la courbe qui correspond au champ  $B = 5.0 \text{ T}$ , pour un échantillon refroidi à  $8 \text{ K/h}$ . La figure III-3 montre une série de courbes obtenues après plusieurs états de trempe et pour le même champ magnétique. Ces différentes courbes et toutes celles qui seront présentées dans ce travail ont été obtenues à l'aide d'une correction systématique de  $\frac{C_{éch}}{T}$  (voir le Chapitre II).

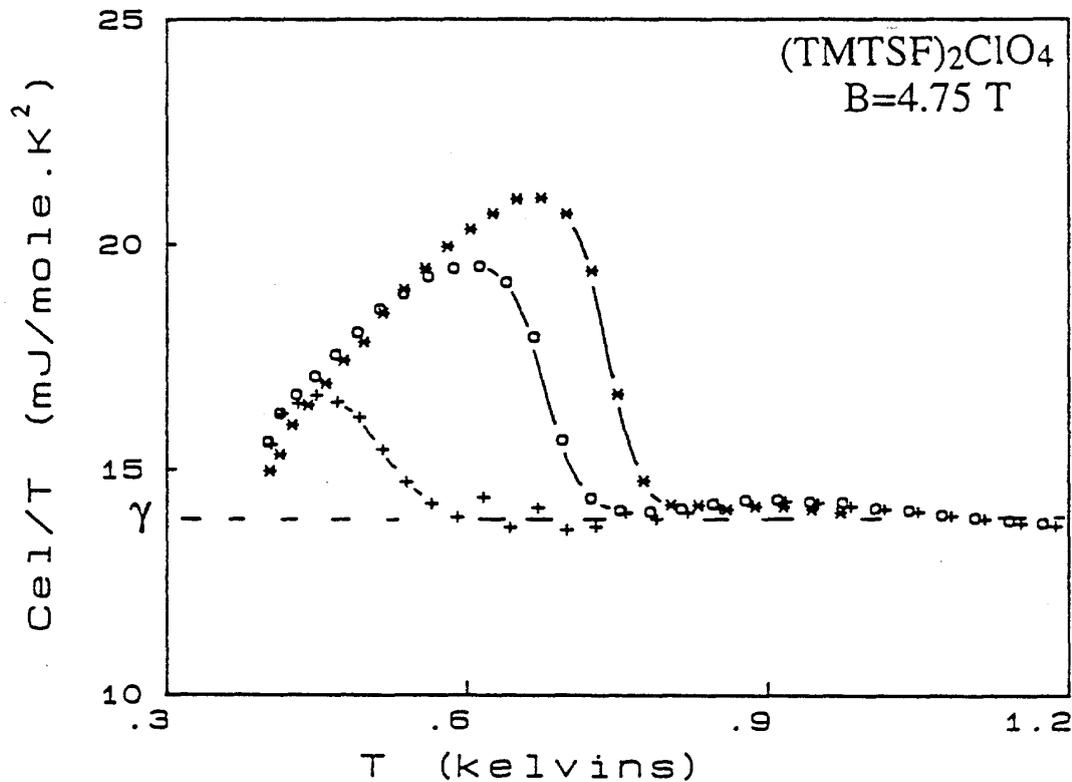


Figure III-3

Effet de la vitesse de trempe sur la transition métal-ODSIC

La chaleur spécifique électronique molaire mesurée au champ  $B = 4.75$  teslas, est tracée dans un diagramme  $\frac{C_{el}}{T}$  vs  $T$ , pour trois vitesses de refroidissement :  $\frac{dT}{dt} = 1.4$  (\*), 8 (o), et 90 (+) kelvins par heure. Noter la décroissance rapide de la température critique  $T_c$  à chaque transition lorsque la vitesse de refroidissement augmente, ainsi que la décroissance encore plus rapide du saut de chaleur spécifique  $\Delta C$  à la transition métal-ODSIC. Ne pas prêter attention à l'oscillation de faible amplitude de la chaleur spécifique au-dessus de la transition, dans l'état métallique normal; elle est d'origine instrumentale. Noter par contre la très bonne reproductibilité des mesures au-dessus de  $T_c$ .

Les courbes ont été obtenues avec des barres d'erreur importantes, qui ne sont représentées que sur la figure III-2. L'incertitude sur la chaleur spécifique électronique atteint 20% de  $C_{éch}$  à basse température, ce qui limite la précision sur la valeur absolue. Celle-ci est fiable à 15 % près et est compatible avec les résultats antérieurs [7,8,9]. Comme nous l'avons

signalé au Chapitre II, la détermination de la chaleur spécifique en fonction de la température dépend beaucoup de la pente du thermomètre de l'échantillon. L'approximation inhérente au calcul numérique de la pente du thermomètre et les oscillations de la pente qui sont liées au degré du polynôme du "fit" constituent les principales causes de ces erreurs. Malgré tout, du fait de la faible dispersion, on peut estimer la résolution à mieux que 1% de  $\frac{C_{éch}}{T}$ . Les parties basse température des courbes sont certainement plus fiables que les barres d'erreur, comme en atteste la bonne cohérence interne de l'évolution de l'entropie électronique sur chacune des courbes. En effet, en extrapolant la courbe de la figure III-2 à basse température on observe la continuité de l'entropie à la transition : on peut le voir géométriquement à l'égalité entre les aires comprises entre la droite horizontale (caractéristique de l'état métallique normal) et la courbe en dessous de la transition. Cette continuité de l'entropie est le signe d'une transition du second ordre.

D'autre part la valeur trouvée du coefficient  $g$  est cohérente avec les précédentes déterminations expérimentales, dans une marge de 15 %. Par ailleurs, la reproductibilité des courbes de la figure III-3 dans la partie métallique est frappante (quelques ‰).

En conclusion les mesures de chaleur spécifique sont bien adaptées à la description de la transition de phase du second ordre métal-ODSIC au voisinage de la température critique. De manière générale, dans le cas d'un diagramme de phase qui comporte la température en ordonnée et le champ magnétique en abscisse, les mesures en champ fixe permettent de bien décrire les lignes de transitions horizontales, tandis que les mesures en champ variable permettent comme on va le voir de bien décrire les lignes de transitions verticales.

- **L'effet magnétocalorique** est relié directement aux degrés de liberté magnétiques. C'est ce que montre la relation de Maxwell-Weiss qui marque l'égalité entre l'effet magnétocalorique et la dérivée partielle de l'entropie par rapport au champ magnétique [10]:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_B = \left(\frac{\partial S}{\partial B}\right)_T \quad (\text{III-6})$$

L'expérience a montré que l'effet magnétocalorique est mieux adapté que la chaleur spécifique à l'étude des transitions du premier ordre entre phases ODSIC adjacentes, pour une température très inférieure à la température critique de la transition métal-ODSIC [5].

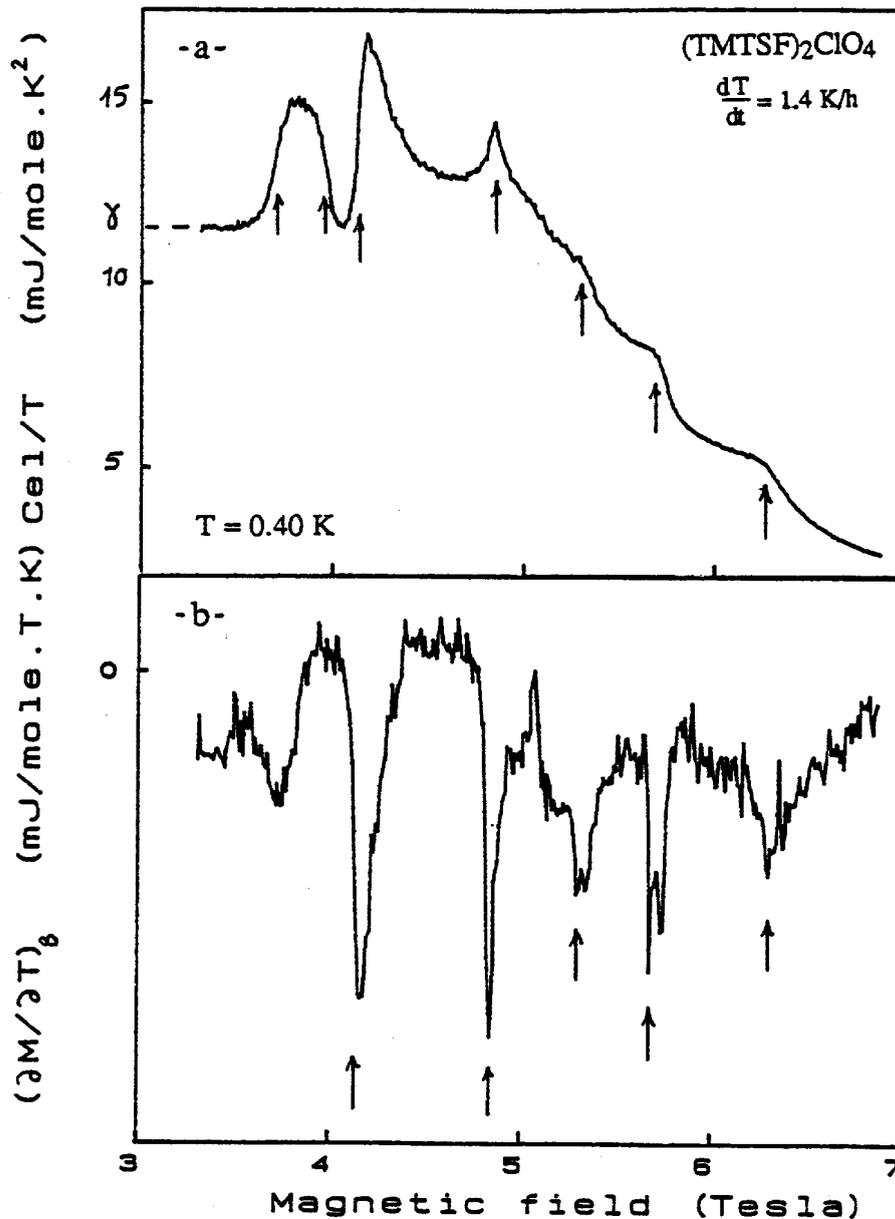


Figure III-4

Mesures simultanées de  $C_e/T$  et  $\partial M/\partial T$  vs  $B$

La chaleur spécifique électronique divisée par la température,  $C_e/T$ , et le coefficient isochamp de l'aimantation  $(\partial M/\partial T)_B$ , sont représentés en fonction du champ magnétique entre 3 et 7 teslas. Les deux quantités ont été mesurées simultanément, à une température moyenne fixée à 0.40 K, dans l'état de trempe  $dT/dt = 1.4$  kelvins par heure. La vitesse de balayage du champ est  $dB/dt = 3$  milliteslas par seconde. Les transitions de phases entre sous-phases ODSIC sont marquées par les flèches verticales. Noter les anomalies "foisonnantes" sur courbe  $(\partial M/\partial T)_B$  vs  $B$ , caractérisées par des doublets. Le rapport signal sur bruit de ce balayage ne permet cependant pas de reproduire la totalité de la structure arborescente [4-6].

En effet, au passage des transitions ODSIC-ODSIC l'effet magnétocalorique  $(\partial M/\partial T)_B$  présente une anomalie en forme de saut, tandis que la chaleur spécifique  $C_{el}/T$  mesurée simultanément présente un pic dont l'amplitude décroît en général très rapidement avec la température, au fur et à mesure que la température descend loin de la température critique. On peut le constater sur les courbes types de la figure III-4, obtenues à la température fixe  $T=0.40$  K dans un état de trempe à 1.4 K/h : les transitions entre sous-phases sont indiquées par les flèches verticales ; les anomalies de la chaleur spécifique au-dessus de  $B=5$  T sont réduites à cette température à de simples changements de pente (figure III-4-a), alors que le coefficient magnétocalorique présente des anomalies très marquées (figure III-4-b). En outre, ce dernier permet de mettre en évidence le foisonnement des lignes de transition [4,5,6]. Le foisonnement se manifeste par exemple sur la figure III-4-b par des anomalies en forme de doublets ; deux d'entre eux sont clairement visibles entre 5 et 6 teslas (figure III-4-b).

De même que pour un diagramme  $\frac{C}{T}$  vs  $T$ , l'élément de surface d'un diagramme  $\frac{\partial M}{\partial T}$  vs  $B$  est homogène à une entropie. On peut par ailleurs tirer profit des mesures simultanées de la chaleur spécifique et de l'effet magnétocalorique pour analyser les anomalies doubles observées sur certaines courbes de chaleur spécifique en champ fixe, et vérifier ainsi la cohérence de ces dernières avec le reste du diagramme de phase.

L'effet magnétocalorique et la chaleur spécifique mesurées simultanément fournissent ainsi des données complémentaires indispensables à une étude thermodynamique des phases onde de densité de spin induites par le champ magnétique.

## **III-2- Réétranche partielle et point tétracritique**

### **III-2-a- Description de la réétranche à l'aide de mesures**

#### **$C_B$ et $(\partial M/\partial T)_B$ vs $B$**

La figure III-5a présente des courbes de la chaleur spécifique électronique divisée par la température  $\frac{C_{el}}{T}$  en fonction du champ magnétique  $B$ , et mesurées à température fixée.

La courbe marquée par des croix (x) correspond à la température de 0.61K. La courbe

indiquée par des cercles (o) a été obtenue à la température de 0.70K. L'ordonnée à l'origine (à gauche sur la figure) est le paramètre  $g$  qui caractérise la phase métallique.

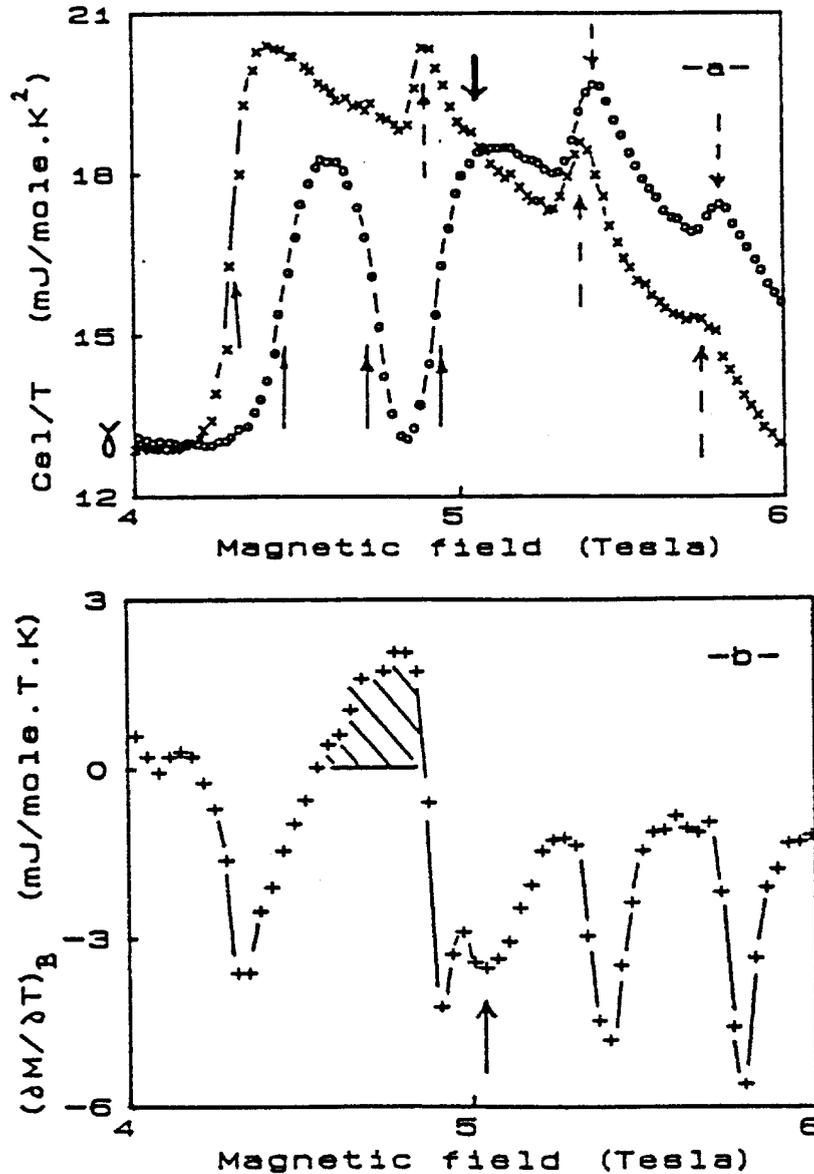


Figure III-5

Réentrance partielle de la phase métallique

Chaleur spécifique électronique  $\frac{C_{el}}{T}$  (-a-) et effet magnétocalorique  $(\partial M / \partial T)_B$  (-b-), en valeurs molaires, tracés en fonction du champ magnétique. L'échantillon est refroidi à 1.4 K/h entre 34 K et 10 K. Les symboles \*, o et + correspondent respectivement aux températures : 0.61 K, 0.70 K et 0.62 K [12].

Sur ces deux courbes, les anomalies indiquées par des flèches tiretées sont la signature de la cascade des transitions de phase du premier ordre entre phases onde de densité de spin voisines. Ces anomalies en forme de pics correspondent aux sauts de l'aimantation observés par Naughton et al. [11]. Les sauts qui sont indiqués par les flèches fines continues dirigées vers le haut caractérisent les transitions de phase du second ordre entre le métal et l'onde de densité de spin induite par le champ magnétique. La courbe des mesures effectuées à 0.61 K ne présente qu'un seul saut. Sur l'autre courbe, obtenue à la température de 0.70 K, on peut distinguer trois sauts: deux montées séparées par une descente. Au cours de la descente la chaleur spécifique diminue jusqu'à atteindre la valeur de  $\gamma$  caractérisant l'état métallique. Il s'agit clairement d'une réentrance partielle de la phase métallique à l'intérieur des phases onde de densité de spin.

Cette manifestation de la réentrance est aussi confirmée par la courbe de l'effet magnétocalorique présenté sur la figure III-5b. Cette courbe a été établie dans un état de trempe de même vitesse 1.4 K/h. La température correspondante est de 0.62K. L'effet magnétocalorique, en ordonnée, est exprimé en millijoules par mole, par Tesla et par Kelvin (mJ/mole.T.K). Sur la courbe on observe des sauts et des pics. Ces anomalies correspondent aux transitions de phases entre des états onde de densité de spin adjacents. L'aire de chaque anomalie représente la variation d'entropie au passage dans une sous-phase. Cette entropie est négative, ce qui montre que l'entropie du système électronique diminue d'un état ordonné à l'autre. Une exception est fournie par la zone hachurée: elle correspond à une variation d'entropie positive. C'est le signe que la température critique de la transition métal-onde de densité de spin atteint une valeur maximale à l'intérieur d'une phase onde de densité de spin avant de décroître vers le point de réentrance partielle.

### III-2-b- Description par des mesures $C_B$ vs $T$

Grâce à la possibilité que nous offre notre dispositif expérimental de réaliser aussi des mesures de chaleur spécifique en champ fixe, nous pouvons suivre directement l'évolution de la température critique de la transition métal-ODSIC en fonction du champ magnétique au voisinage du point de réentrance partielle.

Sur la figure III-6 nous présentons par exemple un ensemble de courbes  $\frac{C_{\text{él}}}{T}$  vs  $T$  pour une série de cinq champs allant de 4 à 5.5 teslas, dans un état de trempe  $\frac{dT}{dt} = 1.4$  K/h. Par souci de clarté, les barres d'erreurs ne sont pas indiquées. Les astérisques (\*), les cercles

(o), les plus (+), les croix (x) et les cercles pleins (•), correspondent respectivement à  $B=4, 4.75, 4.90, 5.0$  et  $5.5$  teslas.

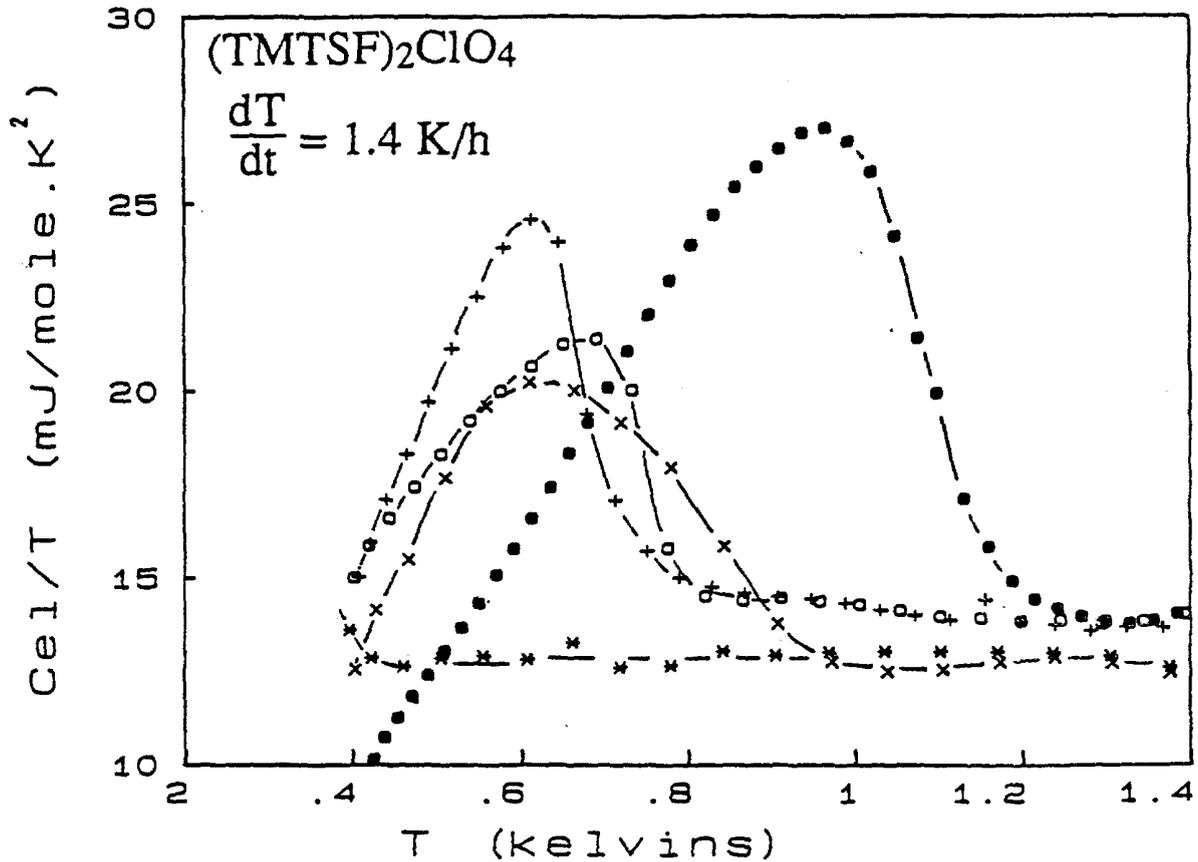


Figure III-6

Variation non monotone de la température critique à la transition métal-ODSIC

La chaleur spécifique électronique molaire du  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ , obtenue à la vitesse de trempe  $\frac{dT}{dt} = 1.4 \text{ K/h}$ , est présentée dans un diagramme  $\frac{C_{\text{él}}}{T}$  vs  $T$  pour cinq champs magnétiques :  $4.0$  (\*),  $4.75$  (o),  $4.90$  (+),  $5.0$  (x) et  $5.5$  (•) teslas. La transition à  $4 \text{ T}$  est à peine décrite, car la température critique de la transition métal-ODSIC à ce champ est inférieure à  $0.4 \text{ K}$ , notre limite expérimentale; on distingue néanmoins le début de l'anomalie. L'anomalie très large à  $5 \text{ T}$  correspond à deux transitions de  $T_c$  très proches. De  $4$  à  $4.75$  teslas, la température critique augmente de  $<0.4$  à  $0.75 \text{ K}$ , avant de redescendre aux alentours de  $0.65 \text{ K}$  à  $B=4.90 \text{ T}$ . Elle augmente ensuite aux champs plus forts. Cette variation non monotone de  $T_c$  correspond à la réentrance partielle de la phase métallique.

La transition à  $B = 4$  T (courbe (\*)) est à peine décrite, car la température critique de la transition métal-ODSIC à ce champ est inférieure à 0.4 K, notre limite expérimentale; on distingue néanmoins le début de l'anomalie. La température critique augmente jusqu'à environ 0.75 K à  $B=4.75$  T (o), avant de redescendre aux alentours de 0.65 K à  $B=4.90$  T (+). Elle augmente ensuite aux champs plus forts : 5.0 T (x) et 5.5 T (●). Cette variation non monotone de  $T_c$  avec le champ magnétique correspond à la réentrée partielle de la phase métallique entre deux sous-phases ODSIC.

### III-2-c- Existence d'un point tétracritique

Le diagramme des phases de la figure III-7 résume une partie des mesures que nous avons effectuées sur l'échantillon de 2 mg de  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  refroidi à une vitesse de 1.4 K/h. Le point de réentrée partielle est indiqué par une flèche. Il est en bon accord avec les mesures précédentes [8,6,12].

Toutefois, le point de réentrée partielle possède une structure plus complexe qu'on ne le pensait, comme on peut le voir de façon indépendante sur les figures III-5a, III-5b et III-6 :

**-1-** Tout d'abord, l'anomalie de la courbe correspondant au champ  $B=5$  teslas est plus large que les autres : Elle s'étend sur environ 0.5 kelvin (courbe (x), figure III-6). Ceci nous suggère d'interpréter ce phénomène comme la superposition de deux transitions de phase très rapprochées : Une transition métal-ODSIC et une transition entre deux sous-phases ODSIC. La détermination des températures critiques correspondantes n'est pas facile. Néanmoins elles peuvent être estimées de façon indépendante à l'aide des courbes de chaleur spécifique et de l'effet magnéto-calorique, obtenues en balayant le champ magnétique (figures III-5a et -5b). Nous trouvons ainsi pour la transition métal-ODSIC une température critique  $T_{c1}=0.8 \pm 0.1$  K, et pour la transition entre les deux phases ODS :  $T_{c2}= 0.6 \pm 0.1$  K. Les deux points critiques correspondants sont indiqués par les deux croix cerclées portées à 5 teslas sur le diagramme de phases de la figure III-7. Le point à plus basse température (5, 0.65) 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 [6,12] ; – et enfin, comme on va le voir par la suite, elle disparaît lorsque le désordre augmente.

Cette ligne apparaît comme une quatrième ligne de transition au voisinage du point de réentrée partielle, en plus des deux segments de ligne métal-ODSIC, et du segment entre

deux sous-phases. Comme nous le verrons par la suite, elle atteste l'existence d'un point tétracritique.

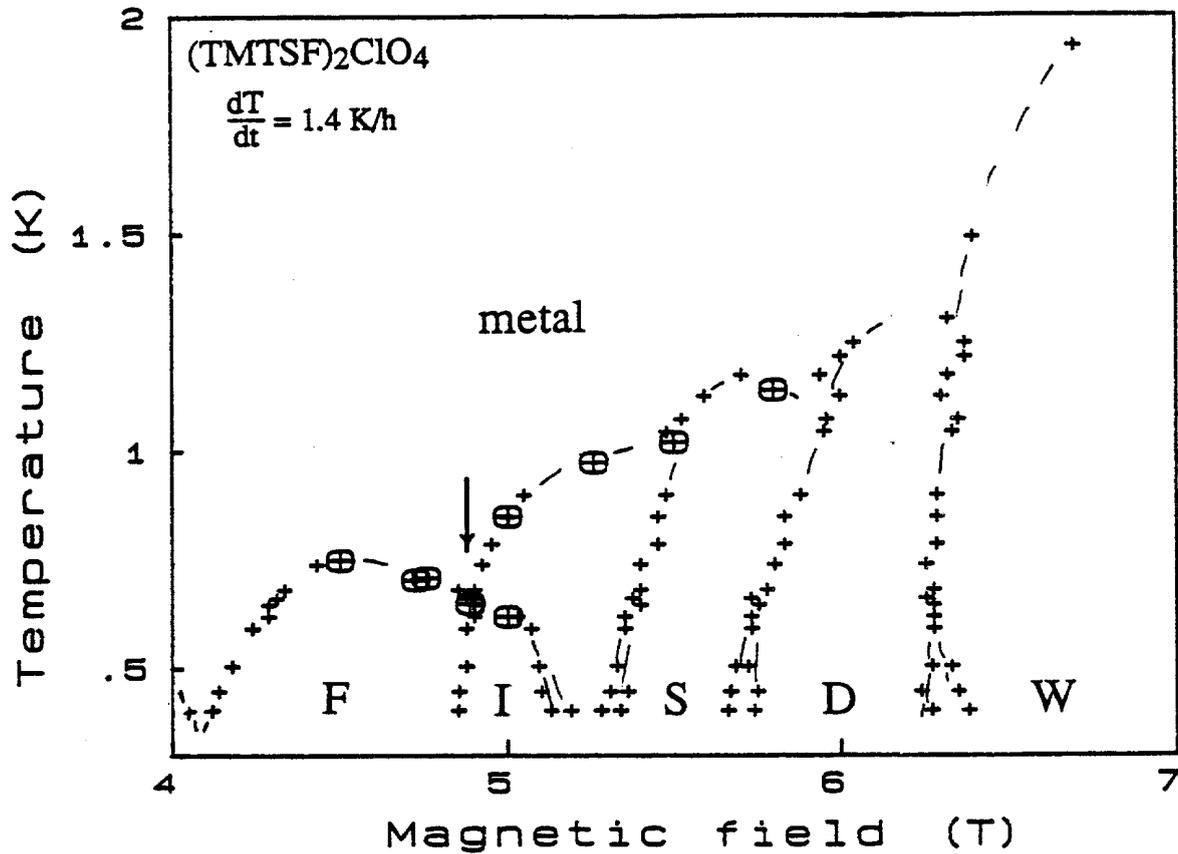


Figure III-7

Le point tétracritique

Le diagramme de phases arborescent du  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  est présenté dans le domaine des bas champs (entre 4 et 7 teslas). La vitesse de trempe est  $1.4\text{K/h}$ . 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, si bien qu'on peut le baptiser "tétracritique".

-2- Les mesures à température fixée montrées sur la figure III-5 apportent une confirmation à l'existence de cette quatrième ligne. Elle correspond à l'anomalie secondaire en forme de pic arrondi, indiqué par une flèche sur la figure III-5b (courbe  $(\partial M/\partial T)_B$  vs B). Elle se traduit également par une anomalie de faible amplitude sur les courbes  $\frac{C_{el}}{T}$  vs B : À peine visible, elle est indiquée par la flèche grasse orientée vers le bas de la figure III-5a.

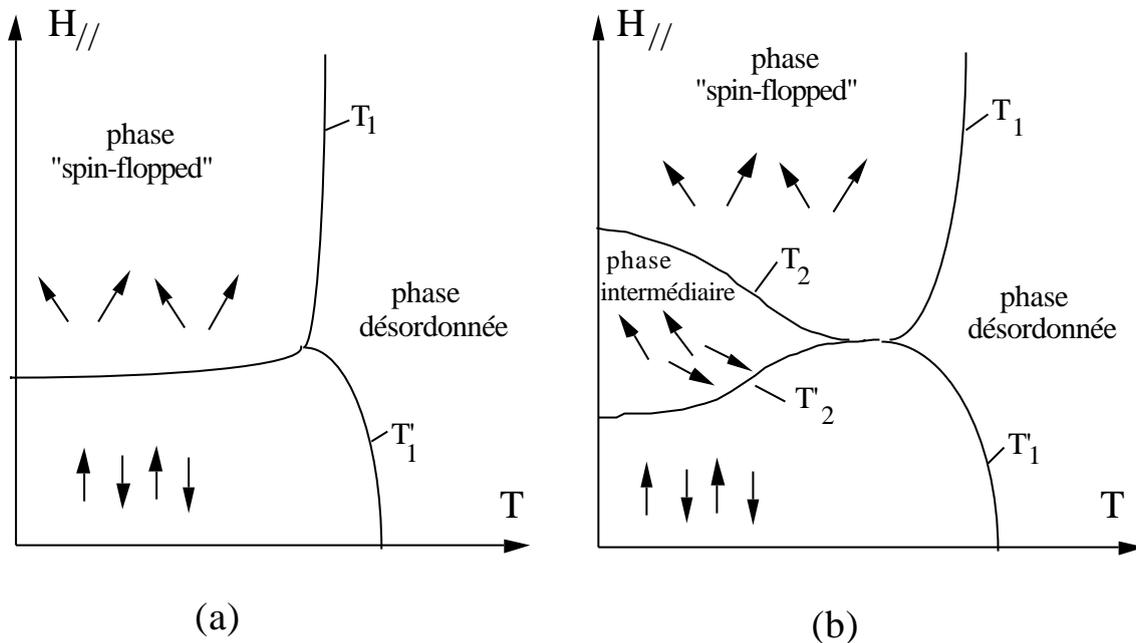


Figure III-8

Diagramme de phases théorique d'un antiferromagnétique anisotrope

Le champ magnétique  $H_{//}$  est orienté selon l'axe de facile aimantation. Le diagramme (a) décrit un point bicritique et une ligne de retournement des spins ("spin-flop"), qui sépare la phase antiferromagnétique ("AF") de la phase "spin-flopped" ("SF"). Le diagramme (b) présente un point tetracritique (caractérisé par le rencontre de quatre lignes de transition), ainsi qu'une phase "intermédiaire" (d'après Bruce et Aharony [14]).

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 [13], nous pouvons appeler un tel point critique qui sépare quatre phases différentes un point "tetracritique".

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.

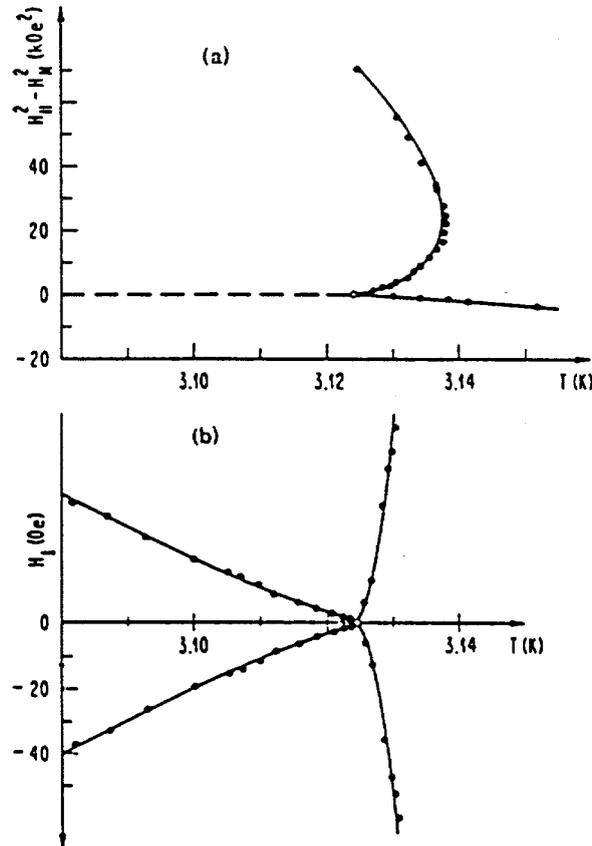


Figure III-9

Diagramme de phases expérimental de la perovskite GdAlO<sub>3</sub>

Les transitions de phase dans le GdAlO<sub>3</sub>, qui séparent les phases paramagnétique, antiferromagnétique, "spin-flopped" et "intermédiaire", sont décrites près du point multicritique. Ce dernier est indiqué par un cercle vide. Les lignes continues sont les meilleurs fits des données. – Le diagramme (a) montre le comportement bicritique dans le plan ( $H_{\parallel}, T$ ). La ligne brisée décrit la ligne de retournement des spins. – Le diagramme (b) décrit le comportement tétracritique dans le plan qui passe par le point multicritique et qui est parallèle au plan ( $H_{\perp}, T$ ) (d'après Rohrer et Gerber [18,19]).

### III-2-d- Cas des antiferromagnétiques anisotropes

À la suite d'une prédiction théorique de Bruce et Aharony (figure III-8) [14], des points tétracritiques analogues à celui que nous observons ont été mis en évidence dans des composés antiferromagnétiques anisotropes [15] : comme par exemple les pérovskites

$\text{LaAlO}_3$  [16],  $\text{RbMnF}_3$  [17] et  $\text{GdAlO}_3$  (figure III-9) [18,19]; comme le  $\text{CoBr}_2 \cdot 6(0.48\text{D}_2\text{O}, 0.52\text{H}_2\text{O})$  [20]; ou comme le  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [21].

Dans ces composés, on observe soit une phase "intermédiaire" entre une phase AF (antiferromagnétique) et une phase SF ("spin-flop"), soit un comportement tétracritique lorsque une composante perpendiculaire  $H_\perp$  est superposée à un champ parallèle  $H_\parallel = H_b$  (dans  $\text{GdAlO}_3$ ).

Lorsque les composés ne présentent pas d'anisotropie uniaxiale, le point tétracritique apparaît à  $H=0$ , et seules deux des quatre lignes critiques peuvent être observées. Mais en appliquant une contrainte le long de l'axe facile d'aimantation on peut déplacer les deux lignes invisibles vers une région  $H^2=0$  observable, comme par exemple dans le  $\text{RbMnF}_3$  [17].

Par analogie avec les antiferromagnétiques anisotropes, un point tétracritique a été par ailleurs étudié théoriquement par Liu et Fisher dans le cadre de l'étude de la phase "suprasolide" de l'hélium-4 [22]. Cette phase "intermédiaire" n'a pas été observée expérimentalement. Elle séparerait la phase solide de la phase suprafluide, cette fois dans un diagramme pression-température.

Nos résultats ne sont pas sans présenter des ressemblances avec ces systèmes physiques, toutefois il convient de souligner que le point tétracritique que nous observons dans les phases ODSIC apparaît à un champ fini dans un diagramme  $(T, B)$ , et non pas de part et d'autre de l'axe des champs : Il n'est pas nécessaire d'appliquer une composante  $H_\perp$  (comme dans le  $\text{GdAlO}_3$ ), ni d'exercer une contrainte (comme dans le  $\text{RbMnF}_3$ ). De ce point de vue la situation du  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  est exemplaire.

Le modèle standard des phases ODSIC que nous avons présenté au chapitre I 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 analogue à celui de la figure III-8a.

### III-2-e- Un modèle champ-moyen des points tétracritiques

Lebed' a développé un modèle pour rendre compte du foisonnement, dans lequel il prédit une série de points tétracritiques du type de celui que nous observons [23]. Pour arriver à ce résultat, il utilise une description théorique analogue à celle des phases "intermédiaires" citées précédemment [14,22] : Il fait appel à la théorie de Landau des transitions de phases du second ordre où les deux paramètres d'ordre de deux phases voisines sont couplés biquadratiquement [22,24].

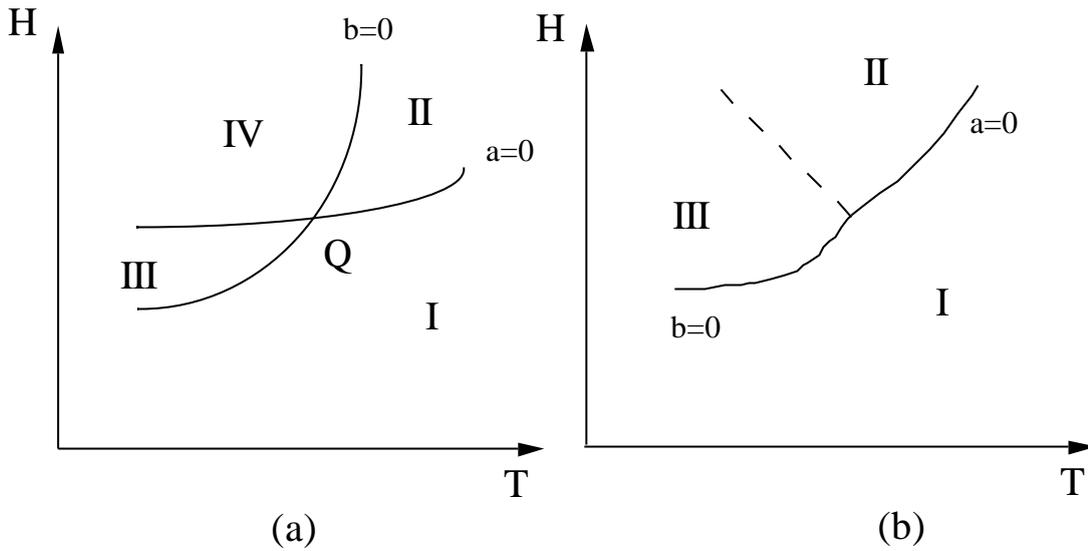


Figure III-10

Diagramme des instabilités pour deux paramètres d'ordre couplés

Dans le cadre de la théorie de Landau des transitions de phases, on peut décrire très simplement le cas d'un système à deux paramètres d'ordre  $\Delta_1$  et  $\Delta_2$ .

– Lorsque ceux-ci ne sont pas couplés, le diagramme de la figure (a) est découpé en quatre quadrants, séparés par les deux courbes :  $a=0$  (pour  $\Delta_1$ ) et  $b=0$  (pour  $\Delta_2$ ), qui décrivent les conditions d'apparition des états ordonnés (voir le texte pour la définition des coefficients du développement de Landau,  $a$  et  $b$ ). Ces deux courbes se croisent en un point  $Q$  du diagramme  $H$ - $T$ . La phase I est la phase désordonnée de haute symétrie ( $a>0, b>0$ ). Les phases II et III correspondent respectivement aux ordres : ( $\Delta_1 \neq 0 ; \Delta_2 = 0$ ) et ( $\Delta_1 = 0 ; \Delta_2 \neq 0$ ). La phase IV est une phase intermédiaire correspondant à la superposition des deux paramètres d'ordre.

– Lorsque les paramètres d'ordre  $\Delta_1$  et  $\Delta_2$  sont couplés, le résultat dépend du signe et de la force du couplage  $d$ . On peut avoir : - soit la situation de la figure (a), si  $d > 0$ ; - soit une phase IV qui s'étend en partie dans les 2<sup>ème</sup> et 3<sup>ème</sup> quadrants, si  $d < 0$  (les deux ordres se favorisent mutuellement par le couplage); - soit enfin la situation de la figure (b), dans laquelle la phase IV disparaît, pour  $d > (ec)^{1/2}$ ; les deux phases II et III sont alors séparées par une ligne de transition du premier ordre.

Ce résultat peut se décrire très simplement en écrivant le développement de Landau de l'enthalpie libre  $DG$  en fonction de deux paramètres d'ordre couplés,  $D_1$  et  $D_2$ :

$$DG = aD_1^2 + bD_2^2 + cD_1^4 + 2dD_1^2D_2^2 + eD_2^4 \quad (\text{III-7})$$

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

Appelons I la phase de plus haute symétrie dans laquelle  $D_1 = D_2 = 0$ . La ligne de transition séparant la phase I de la phase II, dans laquelle l'état d'équilibre est défini par  $D_1 \neq 0$  mais  $D_2 = 0$ , est définie par la relation:

$$a(H_1, T_1) = 0 \quad (\text{III-8})$$

dans le cas d'une transition continue. Le coefficient  $a(H, T)$  est supposé changer de signe au passage de la courbe définie par la relation (III-8), qui décrit une transition continue, c'est-à-dire une ligne de points lambda, à condition que  $c(H, T) > 0$ , qui assure la stabilité du système dans son voisinage.

De même la limite entre la phase I et la phase III (définie par  $D_1 = 0$  et  $D_2 \neq 0$ ), est décrite par la relation:

$$b(H_2, T_2) = 0 \quad (\text{III-9})$$

tandis que la condition  $e > 0$  assure la stabilité du système lorsque  $b(H, T)$  change de signe en traversant la ligne de transition.

Si les deux lignes lambda découlant des relations (III-8) et (III-9) se croisent au point Q, alors le plan  $(H, T)$  peut se diviser (localement) en quatre quadrants. Deux situations peuvent alors se présenter, selon que le terme de couplage  $d$  du développement de Landau (III-7) est nul ou non nul.

- Dans le cas où les paramètres d'ordre ne sont pas couplés ( $d=0$ ), les quatre quadrants sont décrits sur la figure III-10a:

- 1<sup>er</sup> quadrant:  $a > 0, b > 0$ ; la phase I désordonnée est manifestement la plus stable;
- 2<sup>ème</sup> quadrant:  $a < 0, b > 0$ ; la phase II devrait être la plus stable;
- 3<sup>ème</sup> quadrant:  $a > 0, b < 0$ ; la phase III devrait être la plus stable;
- 4<sup>ème</sup> quadrant:  $a < 0, b < 0$ ; une phase IV dite "intermédiaire", avec  $D_1 \neq 0$  et  $D_2 \neq 0$ , peut apparaître.

- Dans la cas où  $d$  ne s'annule pas, la condition de stabilité nécessite d'avoir  $c > 0$ ,  $e > 0$  et  $d > -(ec)^{1/2}$ ; par ailleurs la situation ci-dessus peut changer, car la condition de minimisation de  $DG$  conduit aux équations:

$$a + 2cD_1^2 + 2dD_2^2 = 0 \quad (\text{III-10})$$

$$b + 2dD_1^2 + 2eD_2^2 = 0 \quad (\text{III-11})$$

en plus des solutions du cas  $d=0$ : phase I:  $D_1=0, D_2=0$  ; phase II:  $D_1^2=-\frac{a}{2c}, D_2=0$  ; phase III:  $D_1=0, D_2=-\frac{b}{2e}$ . Si bien que l'enthalpie libre pour la nouvelle phase "intermédiaire" s'écrit:

$$\begin{aligned} DG_{IV} &= DG_{II} - \frac{1}{4} \frac{(ad - bc)^2}{ce - d^2} \\ &= DG_{III} - \frac{1}{4} \frac{(ae - bd)^2}{ce - d^2} \end{aligned} \quad (\text{III-12})$$

qui montre de toute évidence que la nouvelle phase ne peut être stable par rapport aux phases II et III que si la condition suivante est remplie au voisinage du point Q:

$$d^2 < ce \quad (\text{III-13})$$

De plus il faut vérifier que les solutions des équations de minimisation (III-10) et (III-11) sont positives, ce qui conduit aux conditions:

$$a < \frac{bd}{e}, \quad b < \frac{ad}{c} \quad (\text{III-14})$$

Pourvu que la condition (III-13) soit satisfaite, ces inégalités définissent toujours un segment du plan  $(H,T)$  qui près du point Q est délimité par les lignes:

$$a = \frac{cb}{d} < 0 \quad (\text{III-15})$$

et:

$$b = \frac{ea}{d} < 0. \quad (\text{III-16})$$

En association avec l'équation (III-12), on voit que les relations (III-15) et (III-16) définissent des lignes de transition du second ordre entre la phase intermédiaire IV et les phases II et III, respectivement.

Quand  $d>0$ , alors la phase IV occupe entièrement le 4ème quadrant défini par  $a<0$  et  $b<0$ . Quand  $d<0$ , la phase intermédiaire s'étend en partie dans les 2<sup>ème</sup> et 3<sup>ème</sup> quadrants, où les phases II et III apparaissent lorsque  $d=0$ .

La relation (III-13) donne la condition d'existence de la phase intermédiaire IV au voisinage du point Q. Si elle cesse d'être vérifiée, lorsque  $d > (ec)^{1/2}$ , la phase IV disparaît.

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 ( $a, b < 0$ ), à une frontière définie par la relation (figure III-10b):

$$a = b \left( \frac{c}{e} \right)^{1/2} < 0 . \quad (\text{III-17})$$

Cette présentation est la plus simple qui permette de décrire un point tétracritique défini par la superposition de deux paramètres d'ordre couplés [22]. Une version un peu plus complète en est donnée par Imry [24]. 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 incapables de prédire correctement les pentes des lignes de transition au voisinage de points multicritiques.

Pour aller plus avant, il faut faire appel aux techniques du groupe de renormalisation. Ce dernier est à la base du modèle de Bruce et Aharony [14], qui a conduit aux diagrammes de phase de la figure III-8. On peut notamment remarquer l'allure des lignes de transition au voisinage du point tétracritique, d'une part sur les prédictions théoriques (figure III-8a), et d'autre part sur le diagramme expérimental du  $\text{GdAlO}_3$  qui présente clairement un point de rebroussement (figure III-9).

### III-2-f- Le modèle de Lebed' du diagramme arborescent

Lebed' décrit le diagramme arborescent du  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  [4,5] à l'aide d'une description qui est en substance la même que la précédente [23]. Il considère que les deux paramètres d'ordre  $\mathbf{D}_{n_0}$  et  $\mathbf{D}_{n_0+1}$  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 (III-7) :

$$\begin{aligned} DG = \mathbf{a} & \left[ (T-T_{n_0}) |\mathbf{D}_{n_0}|^2 J_{n_0}^2(\mathbf{I}) + (T-T_{n_0+1}) |\mathbf{D}_{n_0+1}|^2 J_{n_0+1}^2(\mathbf{I}) \right] + \\ & \mathbf{b} \left[ 6 |\mathbf{D}_{n_0}|^4 J_{n_0}^4(\mathbf{I}) + 6 |\mathbf{D}_{n_0+1}|^4 J_{n_0+1}^4(\mathbf{I}) \right. \\ & \left. + 8 |\mathbf{D}_{n_0}|^2 |\mathbf{D}_{n_0+1}|^2 J_{n_0}^2(\mathbf{I}) J_{n_0+1}^2(\mathbf{I}) \right] \end{aligned} \quad (\text{III-18})$$

où les coefficients sans dimension  $\mathbf{a}$  et  $\mathbf{b}$  sont identiques pour chaque phase et sont sans influence sur le diagramme de phase; où les  $J_n(\mathbf{I})$  sont des fonctions de Bessel du n-ième

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  $n_0+1$ .

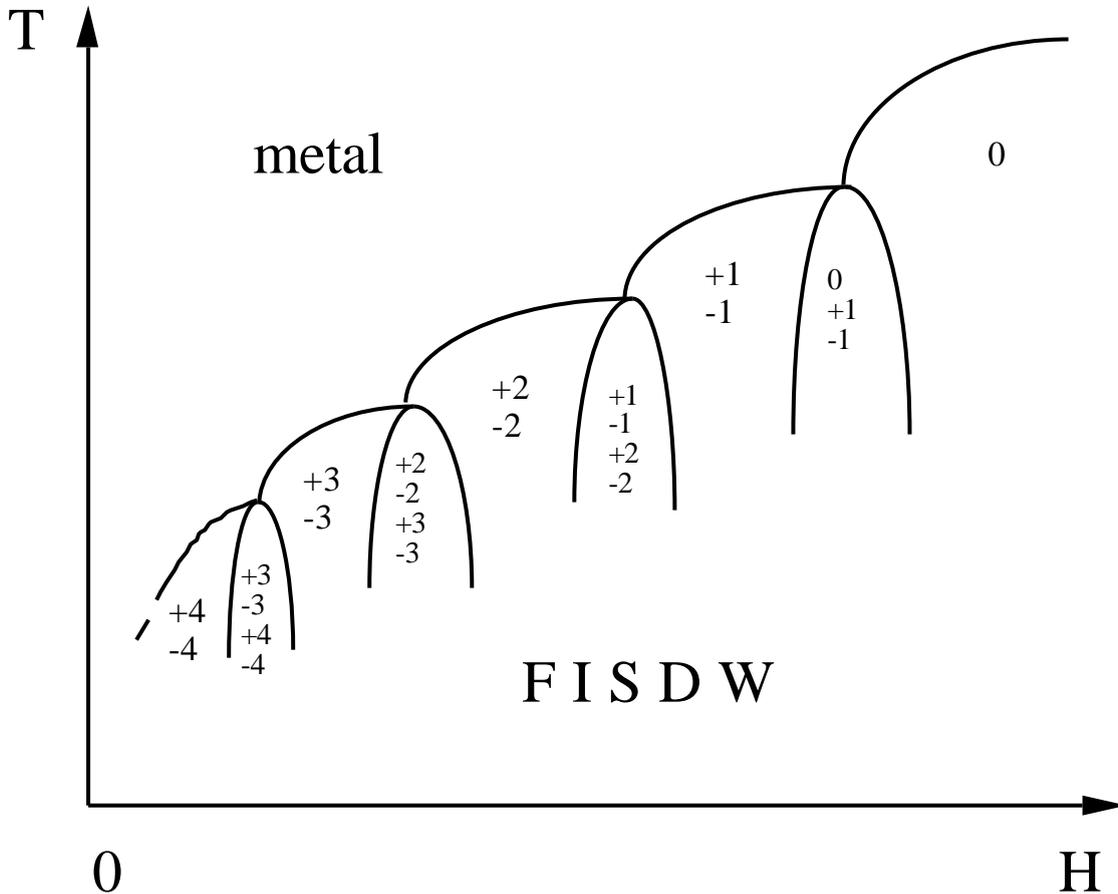


Figure III-11

Diagramme de phases théorique de Lebed'

*Ce diagramme de phases a été obtenu par Lebed' dans le cadre de la théorie de Landau des transitions de phases. Son modèle champ moyen suppose que les paramètres d'ordre de deux phases ODSIC voisines sont couplés biquadratiquement. Le résultat est 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  $n$  et  $n-1$  est décrite par l'ensemble des nombres  $\pm n$  et  $\pm(n-1)$  [23].*

Le résultat du modèle est porté sur la figure III-11. Il prédit une succession de points tétracritiques et de phases "intermédiaire". Chacune de celles-ci correspond à la superposition de deux paramètres d'ordre ODS adjacents, et est caractérisée par quatre nombres quantiques :  $n_0$ ,  $-n_0$ ,  $n_0+1$  et  $-(n_0+1)$ .

Le modèle prédit également les valeurs des pentes des lignes de transition "intermédiaires" au voisinage de chaque point tétracritique. Il définit un "angle d'ouverture", défini par les inégalités :

$$\frac{2}{3}(T_{n_0+1} - T) < (T_{n_0} - T) < \frac{3}{2}(T_{n_0+1} - T) \quad (\text{III-19})$$

Le cas  $n_0=0$  étant traité à part à cause d'effets de commensurabilité :

$$(T_1 - T) < (T_0 - T) < \frac{3}{2}(T_1 - T) \quad (\text{III-20})$$

Ces valeurs sont cependant obtenues dans le cadre de l'approximation champ moyen et ne peuvent donc pas être comparées directement aux résultats expérimentaux.

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", de façon analogue aux pérovskites, mais il ne prévoit pas l'arborescence des lignes de transition observées au fur et à mesure que la température décroît.

### III-2-g- La prédiction de Yakovenko pour l'effet Hall

Dans le modèle théorique qu'il a proposé pour expliquer l'effet Hall quantifié dans les conducteurs organiques Q-1D [25,26], Yakovenko a fait une prédiction concernant les phases "intermédiaires". Selon lui la conductivité de Hall  $\mathbf{s}_{xy}$  ne doit pas varier à l'intérieur d'une phase "intermédiaire", parce qu'elle prend la valeur correspondant à la sous-phase ODSIC dont le paramètre d'ordre est dominant. Ce résultat est obtenu dans le cadre du modèle "en interaction" présenté au Chapitre I. La phase intermédiaire est caractérisée par un paramètre d'ordre complexe:

$$\mathbf{D}(k_y) = \sum_j \mathbf{D}_j \exp(-iL_j k_y) \quad (\text{III-21})$$

où  $j$  est l'indice d'une sous-phase ODSIC, caractérisée par le nombre quantique entier  $L_j$ , et par  $\mathbf{D}_j$ , la largeur du "gap" partiel au niveau de Fermi. La conduction  $\mathbf{s}_{xy}$  est un invariant

topologique des fonctions d'onde électroniques selon Thouless [27]. Cette propriété implique la relation de quantification :

$$s_{xy} = \frac{L_m e^2}{h} \quad (\text{III-22})$$

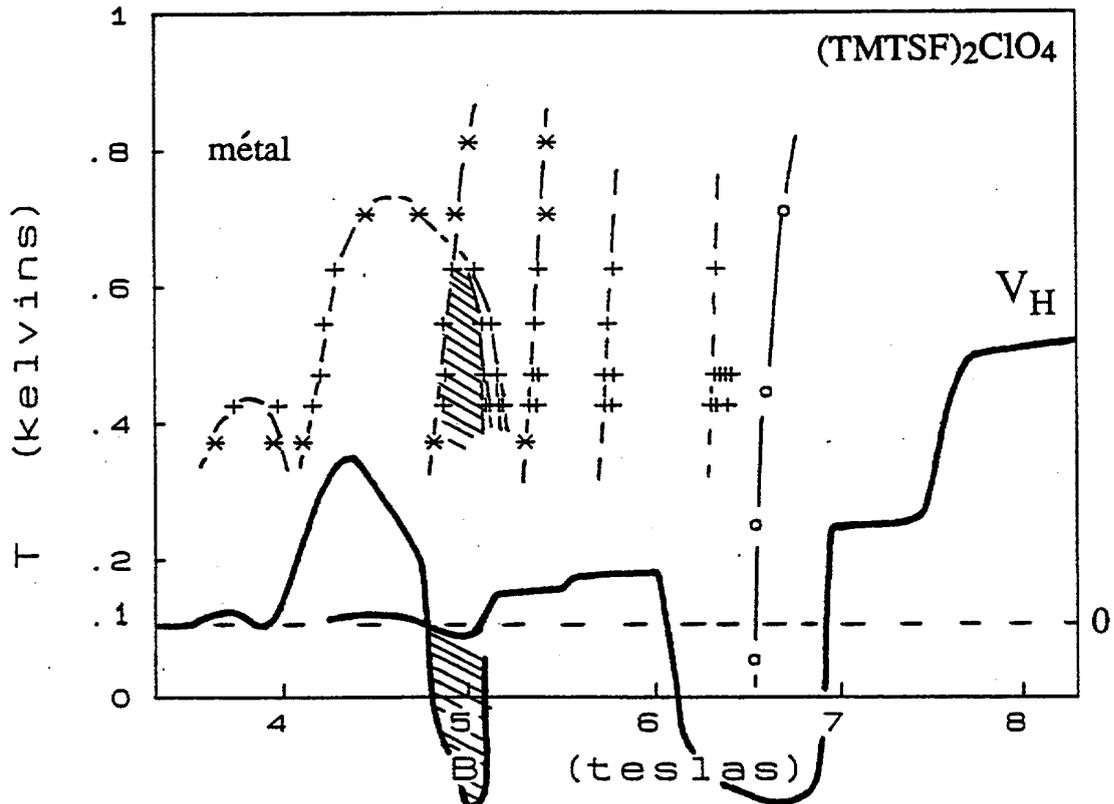


Figure III-12

Prédiction sur l'effet Hall du modèle de superposition des paramètres d'ordre

Le diagramme de phases du  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  que nous déterminons à 1.4 K/h est présenté avec des symboles + et \*; une courbe d'effet Hall négatif obtenu par Ribault dans le même composé à 0.1 K et pour une vitesse de trempe de 0.4 K/h est indiquée par des traits continus (la première partie de la courbe est reproduite grossie 30 fois) [2]. 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" [25,26].

où le nombre quantique  $L_m$  vérifie l'inégalité :

$$\sum_{i \neq m} |\Delta_i| < |\Delta_m|, \quad (\text{III-23})$$

qui traduit la domination de la phase ODSIC de nombre quantique  $L_m$  sur les autres. En conséquence, selon Yakovenko, 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.

Sur la figure III-12, nous présentons les mesures de la tension de Hall effectuées par Ribault à 0.1 K et 0.4 K/h [2], vis-à-vis du diagramme de phases que nous avons obtenu par nos mesures calorimétriques à 1.4 K/h. Il apparaît que dans la phase "intermédiaire" en dessous du "point tétracritique", 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 de Yakovenko sur l'effet Hall dans les phases intermédiaires. 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 bien spécifié. Il faut ajouter que la situation expérimentale est compliquée par la présence de la bande interdite de mise en ordre des anions, dans le  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ , qui s'ouvre au niveau de Fermi dans la région de meilleur emboîtement. Selon Yakovenko, la prédiction devrait toutefois rester valide dans le cas du composé  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ , qui ne subit pas de mise en ordre.

### **III-3- Étude de l'influence du désordre des anions sur la transition métal-ODSIC**

#### **III-3-a- Effet du désordre sur le point tétracritique**

Sur les figures III-3, III-13 et III-14 nous présentons la chaleur spécifique électronique dans des diagrammes  $\frac{C_{\text{él}}}{T}$  vs  $T$ , pour quatre états de trempe différents :

$\frac{dT}{dt} = 1.4$  (o), 8 (\*) , 90 (+) et 300 (x) kelvins par heure, et pour des champs fixes de 4.75, 5 et 4.5 teslas respectivement.

Intéressons nous d'abord à l'anomalie double de la chaleur spécifique observée à 5 teslas dans l'état de trempe 1.4 K/h (figure III-6). La courbe est reportée sur la figure III-13, avec les courbes obtenues pour les trois autres états de trempe. Il apparaît clairement qu'au-dessus de 8 K/h l'anomalie devient simple (courbes o, + et x). Cela signifie que la quatrième ligne aboutissant au point tétracritique disparaît lorsque le désordre devient trop important. Le point tétracritique devient donc tricritique (dans la terminologie de Griffiths ; bicritique selon la terminologie habituelle). Cette surprenante évolution sera discutée plus en détail au paragraphe III-3-d.

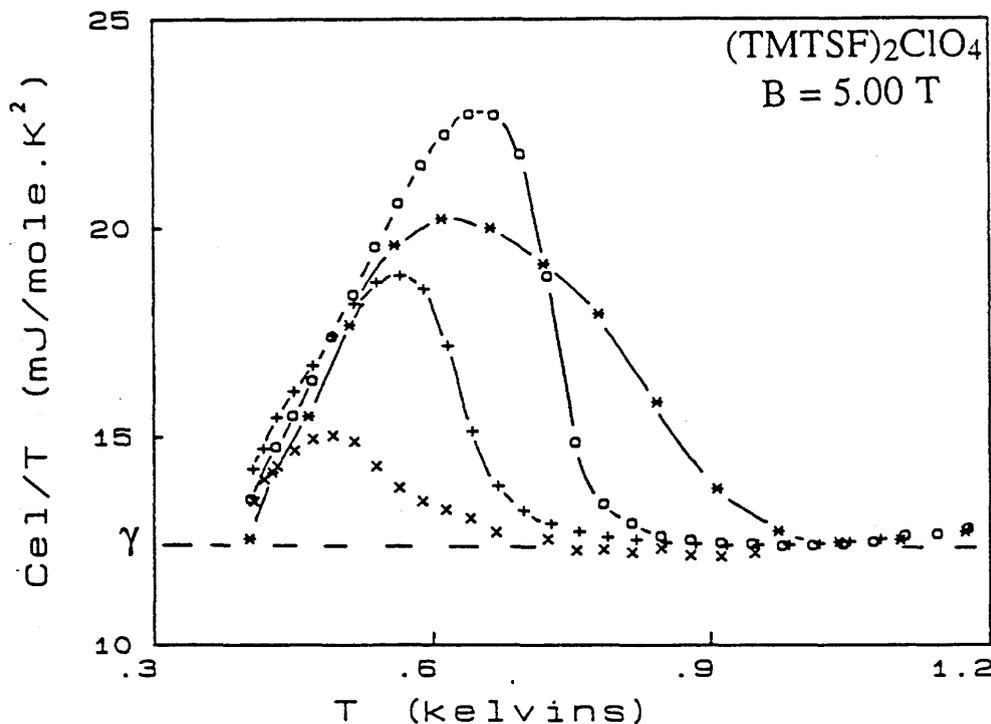


Figure III-13  
Dépairage à  $B=5$  T

La chaleur spécifique électronique molaire mesurée au champ  $B=5$  teslas, est tracée dans un diagramme  $\frac{C_{el}}{T}$  vs  $T$ , pour quatre vitesses de refroidissement :  $\frac{dT}{dt} = 1.4$  (\*), 8 (o), 90 (+), et 300 (x) kelvins par heure. (Ne pas prêter attention à l'oscillation de faible amplitude de la chaleur spécifique au-dessus de la transition, dans l'état métallique normal; elle est d'origine instrumentale). L'anomalie associée à la transition à  $B=5$  T est élargie du fait de la proximité de deux sous-phases ODSIC; l'anomalie est en fait double et la hauteur du saut  $\Delta C$  ne peut pas être calculée.

### III-3-b- Dépairage induit par le désordre non magnétique

Les courbes présentées sur les figures III-3, -13 et -14 fournissent l'évolution de trois paramètres qui servent à caractériser l'effet du désordre sur les paires électron-trou condensées dans l'état ODS. Il s'agit de la température critique  $T_C$ , du saut de la chaleur spécifique  $DC$  à la transition, et de la densité d'états au niveau de Fermi  $N(E_F)$ .

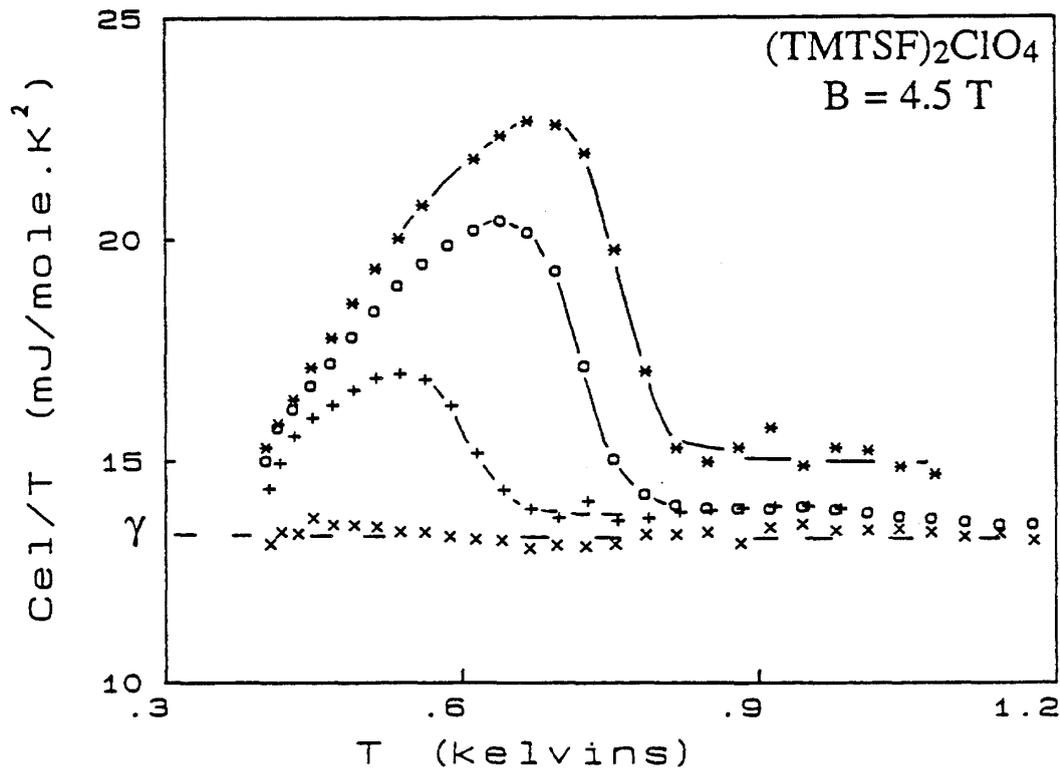


Figure III-14

Dépairage à B=4.5 T

La chaleur spécifique électronique molaire mesurée au champ  $B = 4.5$  teslas, est tracée dans un diagramme  $\frac{C_{él}}{T}$  vs  $T$ , pour quatre vitesses de refroidissement :  $\frac{dT}{dt} = 1.4$  (\*), 8 (o), 90 (+), et 300 (x) kelvins par heure. Le saut de chaleur spécifique  $\Delta C$  à la transition métal-ODSIC décroît rapidement lorsque la vitesse de trempe augmente, et devient indécélable à 300 K/h. (Ne pas prêter attention à la dispersion des  $\gamma$ , d'origine instrumentale).

La température critique la plus élevée est obtenue quand l'échantillon est refroidi à 1.4 K/h. Au fur et à mesure que la vitesse de trempe augmente, la température critique diminue. A 300K/h la réduction atteint environ 30%.

Le saut de chaleur spécifique varie dans le même sens que la température critique : Le saut le plus élevé correspond à la température critique la plus élevée. A 300K/h et 5 teslas, il vaut moins de 10% de la valeur dans l'état ordonné (figure III-13). A 300K/h et 4.5 T, la température critique de la transition s'abaisse au point de se situer en-dehors de notre gamme expérimentale :  $T_c < 0.4$  K (figure III-14).

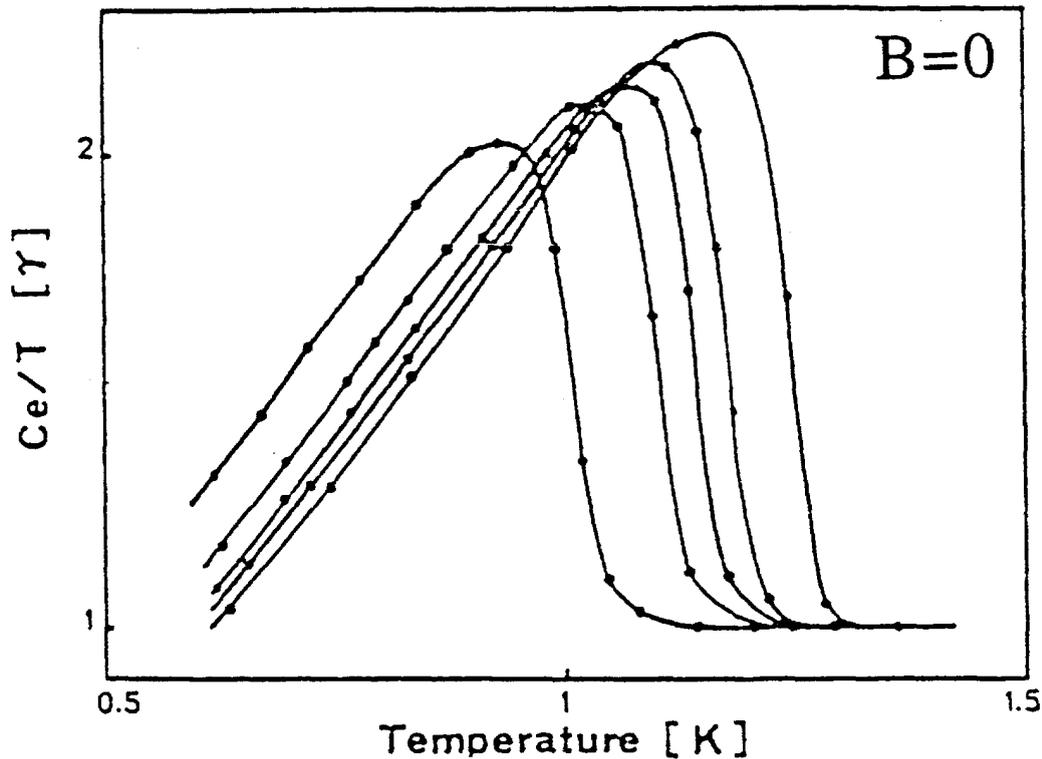


Figure III-15

Influence du désordre non magnétique sur l'état supraconducteur du  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ .

La transition métal-supraconducteur à  $B=0$  est présentée dans un diagramme  $\frac{C_{él}}{T}$  vs  $T$ , pour cinq vitesses de refroidissement :  $\frac{dT}{dt} = 3, 12, 35, 85$  et  $325$  kelvins par heure. (La température critique ainsi que le saut de la chaleur spécifique décroissent de façon monotone de 3 à 325 K/h) [28].

Du fait des limitations de notre résolution expérimentale, nous ne sommes pas en mesure de déterminer l'évolution de la densité d'états au niveau de Fermi dans l'état normal,  $N(E_F)$ , en fonction du champ magnétique. Cependant, des mesures antérieures n'ont trouvé aucune variation de  $N(E_F)$  en fonction du champ [7,8]. Par contre, les courbes des figures

III-3 et III-13 dans la partie métallique montrent clairement que le  $g$  et donc  $N(E_F)$ , ne changent pas en fonction de la vitesse de trempe (dans la limite de la résolution expérimentale : quelques %).

Ces différents effets rappellent ceux qui sont observés dans l'état supraconducteur du même composé. Sur la figure III-15 nous avons rapporté les courbes de chaleur spécifique électronique (tracées dans un diagramme  $\frac{C_{él}}{T}$  vs  $T$ ), décrivant à champ nul l'influence de la vitesse de trempe sur la transition métal-supraconducteur du  $(TMTSF)_2ClO_4$  [28]. Quatre des cinq vitesses de trempe utilisées au cours de cette étude sont comparables aux nôtres : 3, 12, 35, 85 et 325 K/h, à comparer à 1.4, 8, 90 et 300 K/h.

-1- On peut tout d'abord constater que le désordre produit un effet dans le même sens pour la supraconductivité et pour l'onde de densité de spin induite par le champ magnétique : Plus le désordre est grand, plus la température critique est basse, et plus le saut de la chaleur spécifique normalisé  $DC/gT_c$  à la transition est petit.

-2- La deuxième constatation est que l'effet est beaucoup plus important dans le cas de l'ODS. 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, contre une baisse  $DT_c \approx 25\%$  et une diminution de seulement 20% de  $DC$  pour la transition métal-supraconducteur.

Ces comportements induits par le désordre des anions sur l'état supraconducteur organique et sur l'ODSIC rappellent le dépairage des paires de Cooper par les impuretés magnétiques dans les supraconducteurs conventionnels de type BCS. On peut ainsi interpréter l'action du désordre des anions sur l'ODSIC comme un effet de dépairage : Il s'agit de la brisure ("pair-breaking") des paires électron-électron dans le cas de la supraconductivité, et de paires électron-trou dans le cas de l'ODSIC.

Dans le cas des supraconducteurs "sales", il est bien connu depuis Abrikosov et Gorkov [29] que les impuretés magnétiques agissent sur les paires de Cooper de la même manière qu'un champ magnétique. Ces deux perturbations produisent un effet "antisymétrique" sur les deux membres d'une même paire, réduisant sa stabilité :

— Dans le cas d'un champ magnétique externe, l'hamiltonien contient un terme cinétique  $\frac{1}{2m} (\vec{p}\vec{A} + \vec{A}\vec{p})$ , qui change de signe quand l'impulsion passe de  $\vec{p}$  à  $-\vec{p}$  (le potentiel vecteur du champ,  $\vec{A}$ , est une fonction explicite des coordonnées d'espace, si bien qu'il ne commute pas avec l'opérateur impulsion  $\vec{p}$ ).

— Dans le cas d'une impureté magnétique de spin  $\vec{S}_i$  agissant sur un électron de spin  $\vec{S}_e$ , l'interaction peut être décrite à l'aide d'un terme  $J \vec{S}_e \cdot \vec{S}_i$ , où  $J$  est une constante d'échange effectif.

Comme une paire de Cooper est constituée (dans le cas du couplage singulet) de deux électrons ( $p_F \uparrow; -p_F \downarrow$ ), c'est-à-dire de vitesses et de spins opposés, on voit bien que les deux perturbations agissent en sens opposé sur les électrons de la paire. On dit que les interactions magnétiques en jeu dans les deux cas brisent la symétrie par renversement du temps du système électronique : en effet, l'impulsion de même que le spin changent de signe lorsque la flèche du temps est inversée. La raison physique est simplement que les deux interactions dépendent explicitement de la "vitesse" de l'électron ( $\frac{d\vec{r}}{dt}$  pour la force de Lorentz,  $\vec{S}$  pour l'interaction d'échange).

L'effet d'un champ magnétique externe ou des impuretés magnétique est donc de détruire le condensat supraconducteur.

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 [30] cet effet résulterait de l'anisotropie de la bande interdite, selon les mécanismes d'échange interchaîne ou d'emboîtement antiferro-magnétique développés par Bourbonnais et Caron [31] ;

– Abrikosov [32] 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, c'est-à-dire du terme de diffusion vers l'arrière  $g_I$  dans la terminologie de la "g-ologie" (voir le chapitre I) : le dépairage se produirait ou non selon que  $g_I$  est positif (ST) ou négatif (SS).

La conclusion des deux modèles est la suivante : 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.

Avant d'aborder les modèles théoriques qui ont été proposés pour décrire l'action du désordre non-magnétique sur l'ODSIC, nous allons comparer le comportement de cette dernière avec le dépairage universel.

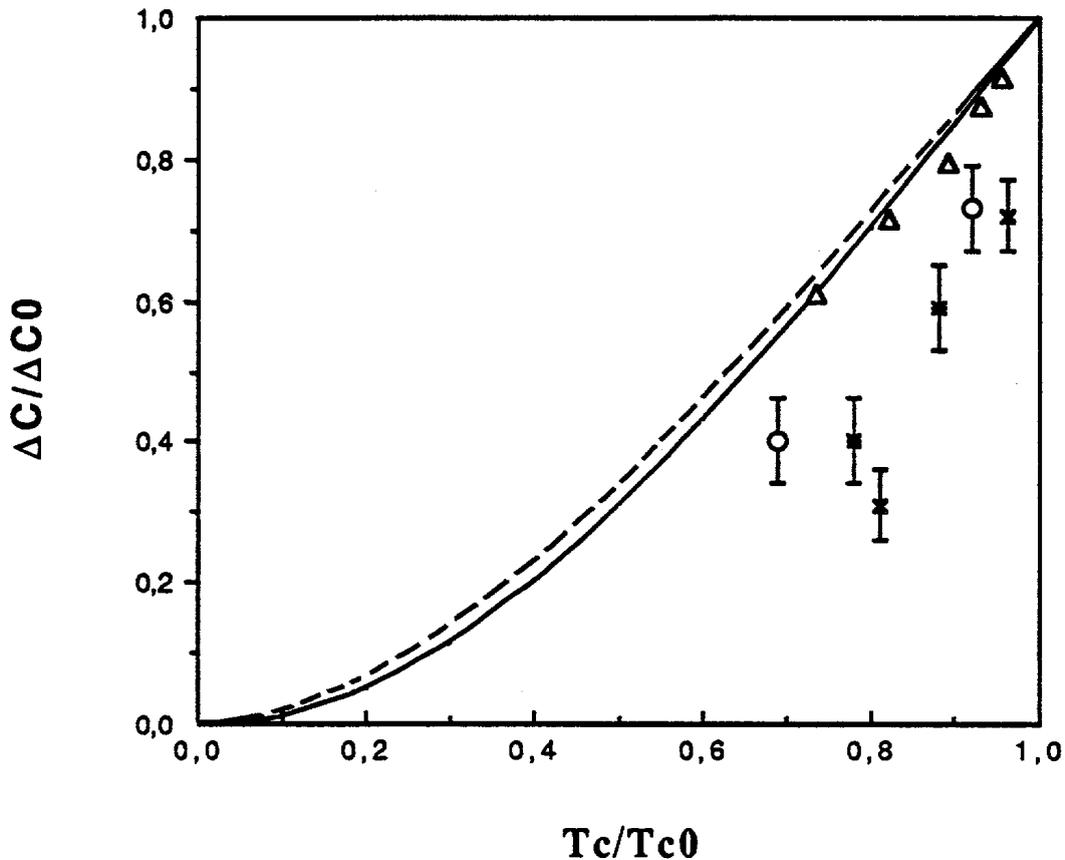


Figure III-16

Dépairage universel

Le saut de la chaleur spécifique à la transition métal-supraconducteur est présenté en coordonnées réduites  $\Delta C(T_c) / \Delta C(T_{c0})$  en fonction de la température réduite  $T_c / T_{c0}$ .

– La courbe en traits interrompus est une courbe universelle calculée par Skalski et al. [29] dans le cas des supraconducteurs conventionnels en présence d'impuretés magnétiques;

– La courbe en traits continus a été obtenue par Suzumura et Schulz dans le cas d'un supraconducteur anisotrope [30];

– Les triangles décrivent l'effet de la vitesse de trempe sur la transition supraconductrice du  $(TMTSF)_2ClO_4$  en champ magnétique nul [28];

– Les croix, les cercles et les astérisques correspondent au dépairage que nous observons dans l'état ODSIC du  $(TMTSF)_2ClO_4$ , aux champs  $B=4.5$  (x), 4.75 (o) et 5.0 (\*) teslas.

La température critique  $T_{c0}$  et le saut  $\Delta C(T_{c0})$  sont déterminés dans l'état le plus ordonné (à la vitesse 1.4 K/h).

### III-3-c- ODSIC et dépairage universel

L'effet du désordre des anions sur les ODSIC peut être quantifié à l'aide d'un diagramme universel : il s'agit de la courbe qui représente le saut de la chaleur spécifique à la transition métal-supraconducteur en coordonnées réduites  $DC(T_c)/DC(T_{c0})$  en fonction de la température réduite  $T_c/T_{c0}$  (où les quantités  $T_{c0}$  et  $DC(T_{c0})$  sont déterminées dans l'état le plus ordonné). Sur la figure III-16 nous avons rassemblé les données relatives aux différents cas évoqués ci-dessus :

- La courbe en traits interrompus a été calculée par Skalski et coll. [33] dans le cas des supraconducteurs conventionnels en présence d'impuretés magnétiques.

- La courbe continue a été obtenue par Suzumura et Schulz [30] dans le cas des supraconducteurs organiques quasi-unidimensionnels en présence d'impuretés non magnétiques. Les triangles représentent les données de Pesty et coll. [28] sur la transition supraconductrice du  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  recuit en champ nul .

- Les courbes formées par les croix (x), les cercles (o) et les astérisques (\*) montrent nos résultats sur l'ODSIC respectivement pour  $B= 4.5, 4.75$  et  $5$  teslas.

On note un écart des courbes correspondantes à l'ODSIC par rapport au comportement universel et la variation de cet écart avec le champ magnétique. De plus cette variation n'est pas monotone avec le champ : à  $B = 4.5$  et  $5$  teslas, on constate un fort éloignement par rapport au comportement universel, alors qu'à  $B = 4.75$  teslas l'écart au comportement universel est moins prononcé.

### III-3-d- Effet du désordre des anions sur le diagramme des phases

La figure III-17 présente les diagrammes de phases bas-champ ( $B$  inférieur à 7 teslas ) que nous avons établis lorsque l'échantillon est préparé dans les états de trempe  $\frac{dT}{dt}=1.4, 8$  et  $90$  K/h. Le diagramme correspondant à  $1.4$  K/h a déjà été présenté sur la figure III-7. C'est en vue de le comparer aux diagrammes des deux autres états de trempe que nous l'avons reproduit une nouvelle fois. Dans le domaine des températures explorées et à la limite de notre résolution expérimentale, nous observons plusieurs effets :

- 1- Il apparaît clairement que le point "tétracritique" disparaît quand le désordre des anions augmente ;

- 2- Les lignes foisonnantes disparaissent également quand le désordre augmente ;

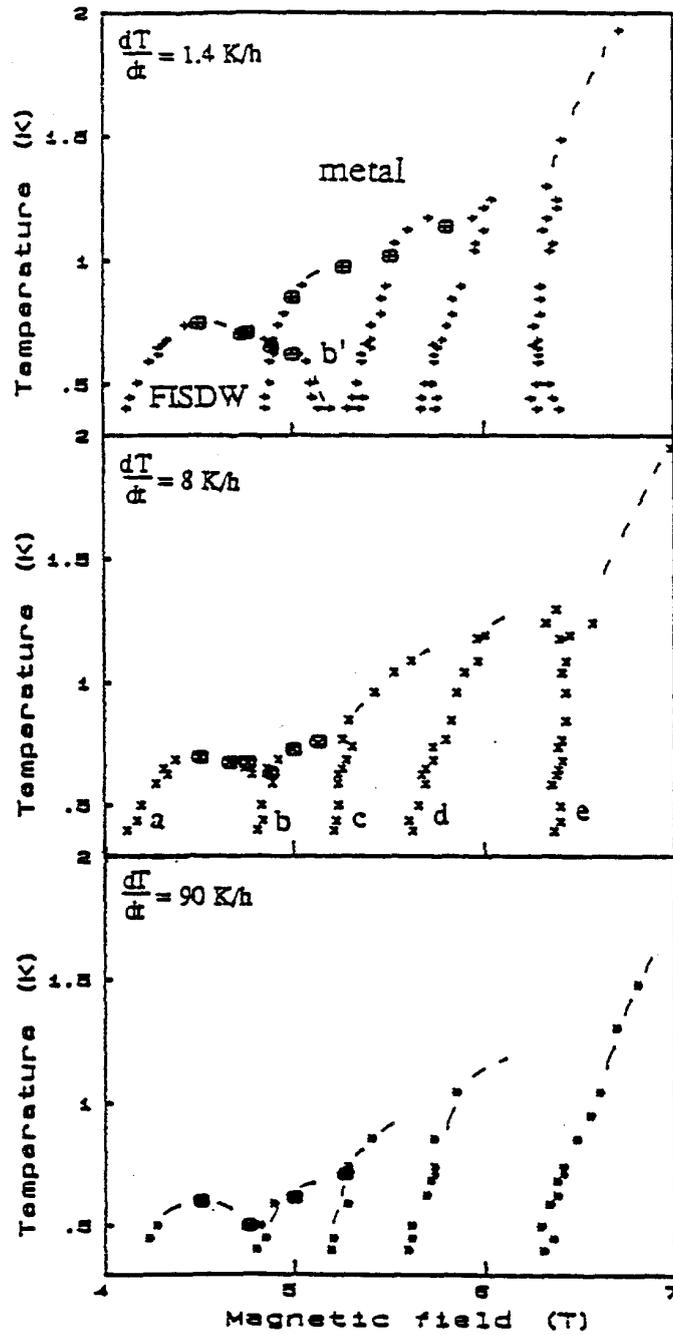


Figure III-17

Diagrammes des phases ODSIC pour les vitesses de trempe  $\frac{dT}{dt} = 1.4$  (+), 8 (x) et 90 (\*) kelvins par heure. FISDW est mis pour Field-Induced Spin density Wave (ODSIC).

-3- À champ fixe la température critique la plus élevée correspond à l'état le plus ordonné. Comme nous l'avons déjà souligné au paragraphe III-3-b, cette chute des  $T_c$  dépend du champ.

-4- Les réentrances partielles ne sont presque pas affectées par la mise en ordre des anions. On peut comprendre facilement ce phénomène : en effet, les fluctuations critiques dans le voisinage de la compétition entre sous-phases limitent le libre parcours moyen bien au-dessous de la valeur autorisée par le désordre du réseau cristallin ; ce dernier produit donc dans la zone de réentrance un effet beaucoup moins sensible qu'au beau milieu d'une sous-phase donnée ; la même interprétation est sans doute valide pour l'effet de non-monotonie évoquée dans le point -3- : l'effet de dépairage doit être moins important au voisinage des zones à fortes fluctuations critiques.

-5- À première vue la situation expérimentale paraît confuse concernant le décalage des lignes critiques. Plusieurs classes de comportements sont observés :

- dans la limite de notre résolution expérimentale les lignes (a) et (b) ne se décalent pas ;
- les lignes (c) et (d) se décalent vers les bas champs quand la vitesse de trempe augmente de 1.4 à 8 K/h, mais de 8 à 90 K/h, aucun décalage n'est décelable ;
- contrairement aux autres lignes, la ligne (e) se décale vers les forts champs. On observe aussi que ce décalage s'accompagne d'un changement de pente, ce qui signifie que la vitesse de variation du paramètre d'ordre avec la température augmente lorsque le désordre augmente.

Un examen plus minutieux des diagrammes de la figure III-7 montre que lorsque la ligne critique "intermédiaire" (b') apparaît, elle "repousse" les lignes (c) et (d) vers les forts champs. Autrement dit, celles-ci "relaxent" vers les bas-champ lorsque la ligne (b') disparaît. Tout se passe comme si pour les deux lignes (c) et (d) 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 d'une indication supplémentaire de l'existence de la quatrième ligne (la ligne (b')), et donc : de l'existence du point "tétracritique".

Dans le cadre de la théorie de Landau présentée au paragraphe III-2-e, la disparition du point "tétracritique" peut être interprétée phénoménologiquement. Elle résulterait de la variation de la constante de couplage des paramètres d'ordre des 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.

### **III-4- Les modèles de l'effet du désordre sur l'ODSIC**

Deux modèles théoriques ont étudié l'action du désordre sur l'onde de densité de spin induite par le champ magnétique. L'un a été développé par Chang et Maki : il est basé sur l'étude de la diffusion des quasi-particules par des impuretés non magnétiques [34]. L'autre, proposé par Lebed' et Bak [35], décrit l'effet sur l'ODS de l'ouverture d'une bande interdite dans le spectre d'énergie de quasi-particules dans la direction transverse, du fait de la mise en ordre des anions  $\text{ClO}_4$ .

#### **III-4-a- Effet de la diffusion des quasi-particules sur les ODSIC**

Il est maintenant bien établi qu'il existe une analogie formelle entre la description théorique des supraconducteurs conventionnels et celle des ODSIC dans les sels de Bechgaard . Dans les deux cas les propriétés macroscopiques ont pour origine un condensat de paires de particules dans un seul état quantique: dans les supraconducteurs conventionnels, il s'agit de paires électron-électron et dans les états onde de densité on a affaire à des paires électron-trou. D'un point de vue théorique les fonctions de Green qui décrivent les ODSIC [36,37,38] sont similaires à celles qui décrivent les supraconducteurs BCS [39]. En partant de cette analogie, Chang et Maki (CM) ont étudié l'effet de la diffusion des quasi-particules sur les ODSIC dans les sels de Bechgaard [34]. Ils traitent les effets de la diffusion des quasi-particules dans le cadre d'un modèle d'impuretés réparties de façon aléatoire. La relation de dispersion utilisée pour décrire le spectre de quasi particules, en l'absence d'impuretés et sous champ magnétique, est :

$$E(p)=v(p_1 - p_F) - 2t_b \cos[b(p_2 - eBx)] - 2t'_b \cos[2b(p_2 - eBx)] \quad (\text{III-24})$$

avec  $t'_b = -\frac{1}{4} t_b^2 \cos ap_F / t_a \sin^2 ap_F$  et  $v = 2t_a \sin ap_F$

C'est une relation de dispersion de type "liaisons fortes" à deux dimensions. Elle est linéarisée suivant la direction longitudinale (voir chapitre I paragraphe I-4-a). Le champ magnétique uniforme  $\vec{B}$  est appliqué perpendiculairement aux plans conducteurs  $(a,b)$ . Il est décrit dans la jauge de Landau à l'aide du potentiel vecteur  $\vec{A}=(0,xB,0)$ . Il est bien connu qu'en mécanique quantique, le champ magnétique introduit un déphasage dans les fonctions d'onde d'une particule chargée du fait de la substitution de Landau-Peierls [40] :

$$\vec{k} = \frac{\vec{p}}{\hbar} \rightarrow i\vec{\nabla} - \frac{e\vec{A}}{\hbar} \quad (\text{III-25})$$

qui exprime que l'impulsion de la particule n'est plus simplement égale à la quantité de mouvement, à cause de l'impulsion du champ. Le calcul de la fonction de Green en présence des impuretés non magnétiques à partir de la relation de dispersion présentée ci-dessus est assez long et nous ne le reproduisons pas ici. Toutefois il nous semble important de préciser les deux principales approximations qui sont faites : il s'agit de l'approximation champ moyen et de l'approximation à une seule bande interdite [36,37].

Chang et Maki analysent les effets de la diffusion par les impuretés de manière analogue au cas des supraconducteurs conventionnels en présence d'impuretés magnétique, traité par Abrikosov et Gorkov [29]. Dans la limite de diffusion faible, CM ont calculé les grandeurs thermodynamiques qui caractérisent les ODSIC en présence d'impuretés non magnétiques : la température critique de la transition, la densité d'états au niveau de Fermi, ou bien le paramètre de bande interdite. 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 [34]. Incidemment le comportement ainsi attendu est identique à celui du même composé dans l'état supraconducteur à champ nul [28].

Avant de comparer nos résultats expérimentaux avec la conclusion de Chang et Maki, il est utile de rappeler la nature du désordre que nous avons étudié. Il ne s'agit pas d'impuretés introduits par dopage ou par alliage. Il s'agit plutôt de défauts caractérisés par la taille des domaines ordonnés dans l'échantillon, comme les études structurales de Pouget et coll [1] l'ont montré.

En résumé, les résultats présentés dans ce mémoire montrent :

- d'une part, que la température critique et le saut de chaleur spécifique décroissent quand la vitesse de trempe augmente, c'est-à-dire lorsque le désordre augmente ; ce comportement est en accord qualitatif avec la prédiction de CM ;

- mais que d'autre part l'évolution de ces deux grandeurs en fonction du taux de désordre s'écarte fortement du dépairage universel. De plus elle dépend du champ magnétique appliqué, qui plus est de manière non monotone.

### III-4-b- Modèle de dépairage de paires électron-trou par la mise en ordre des anions

Lebed' et Bak (LB) ont développé un modèle théorique 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 [41,42,43]. Dans leur modèle, ils proposent un mécanisme de destruction des paires électron-trou, qui est directement relié à la mise en ordre des anions [35] : la transition de mise en ordre rend en effet les chaînes conductrices voisines non équivalentes. Il en résulte une nouvelle périodicité dans le plan le plus conducteur suivant la direction  $b$ . Cette périodicité introduit de nouvelles réflexions de Bragg, ce qui entraîne l'ouverture d'une bande interdite dans la direction transverse. Selon LB la réentrée de l'état métallique dans la phase ODSIC et les oscillations rapides observées dans le composé  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  à fort champ peuvent être interprétées comme des conséquences de cette nouvelle bande interdite. La présence de la bande interdite  $\Delta$  modifie le spectre des énergies électroniques, qui peut être décrit par la relation de dispersion suivante :

$$\mathbf{e}_{1,2} = \pm v_F(p_x \pm p_F) \pm [4tb^2 \cos^2(p_y b) + D^2]^{1/2} + 2t_c \cos(p_z c^*) \quad (\text{III-26})$$

Le premier terme correspond au mouvement des électrons le long des chaînes vers la droite (nappe '+' de la surface de Fermi) ou vers gauche (nappe '-'). Le second terme traduit la possibilité des électrons de sauter d'une chaîne à l'autre; ce terme décrit le doublement de la périodicité suivant la direction  $b$ . Le dernier terme décrit la probabilité de saut dans la direction perpendiculaire au plan  $(a,b)$ . La figure III-18 représente la surface de Fermi qui découle de la relation (III-26). Malgré l'ouverture de la bande interdite du fait de la mise en ordre des anions, le caractère métallique du système ne s'altère pas en dessous de la température de mise en ordre, car il n'altère pas la surface de Fermi 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 au vecteur d'onde  $(1/2, 1/2, 1/2)$ ).

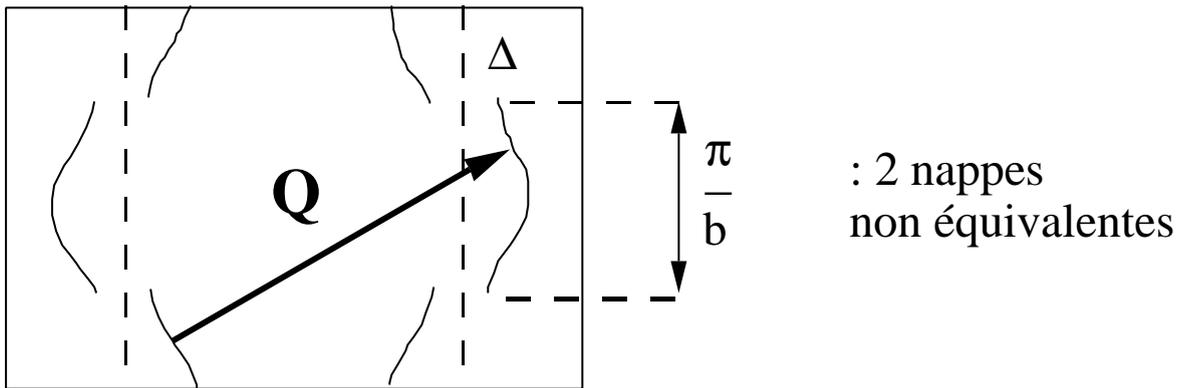


Figure III-18

Effet de la mise en ordre des anions sur l'emboîtement de la surface de fermi

La mise en ordre des anions  $\text{ClO}_4^-$  dans le  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  se traduit par le doublement de la période cristalline dans la direction  $b$  (la direction de juxtaposition des chaînes TMTSF). Cette nouvelle périodicité conduit dans l'espace réciproque à l'ouverture d'une bande interdite de largeur  $\Delta$  dans la direction  $k_b$ . Le résultat au niveau de Fermi est qu'il existe toujours un vecteur d'emboîtement  $\vec{Q}$ , mais que la surface de Fermi est constituée de deux nappes non équivalentes. Lebed' et Bak ont évalué l'influence de cette altération sur la stabilité de l'onde de densité de spin ; leur résultat est que la présence de la bande interdite  $\Delta$  doit déstabiliser l'ODS [32]. C'est le contraire que nous observons : la température critique est d'autant plus élevée que les anions sont mieux ordonnés (aux vitesses de refroidissement les plus lentes), c'est-à-dire que la bande interdite  $\Delta$  est plus grande.

Par contre, selon LB, la bande interdite de mise en ordre du  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  ne détruit pas l'emboîtement des deux nappes de la surface de Fermi au vecteur d'onde  $\vec{Q}_1 = (2k_F, \pi/b, \pi/c)$ , responsable de l'instabilité onde de densité de spin. Néanmoins la bande interdite détruit les paires électron-trou par le mécanisme suivant. En présence de  $\mathbf{D}$ , les chaînes conductrices voisines ne sont plus équivalentes. Il existe deux types de fonctions d'ondes: les fonctions (+) qui présentent leurs maxima sur les chaînes paires, et les fonctions (-) dont les maxima sont situés sur les chaînes impaires. L'instabilité onde de densité de spin de vecteur d'onde  $\vec{Q}_1 = (2k_F, \pi/b, \pi/c)$  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  $\mathbf{D}$  est plus grande, c'est-à-dire lorsque l'échantillon est de mieux en mieux ordonné.

Naughton et coll. [44] ont rapporté qu'à fort champ (au-dessus de 15 teslas), l'aimantation change de signe quand l'échantillon est lentement refroidi, et qu'au contraire, lorsque celui-ci est trempé rapidement, aucun changement de signe n'est observé. Dans le premier cas, on observe une réentrée de l'état métallique au-dessus de 27 teslas, alors que dans le dernier cas elle n'a pas lieu. Ceci veut dire que, dans ce domaine de champ magnétique, l'ordre des anions déstabilise l'ODSIC comme le prédit le modèle de Lebed' et Bak [35].

Nous observons exactement le contraire entre 3 et 7 teslas : plus le désordre des anions augmente, plus la température critique diminue.

Nous en déduisons que la bande interdite ne serait pas directement responsable de la chute de la température critique.

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 :

- en champ nul, la mise en ordre déstabilise l'état onde de densité de spin au profit d'un état supraconducteur [45-47] ;
- 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 ;
- au-dessus de 15 teslas, à l'inverse la mise en ordre favorise la réentrée métallique, et donc déstabilise l'ODSIC [44].

Dans le cadre du modèle "standard" des ODSIC 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.

### **III-5- Discussion du rôle du libre parcours moyen électronique.**

Nous allons tenter de donner une description cohérente des résultats que nous avons obtenus, en terme de variation du libre parcours moyen électronique.

Pour cela nous allons d'abord rappeler quelques données structurales, qui sont relatives au changement de la texture de l'échantillon, et à la variation de la taille moyenne des domaines ordonnés dans l'échantillon lorsque la vitesse de refroidissement varie [1] :

– Lorsque celle-ci est lente (en dessous de 10 kelvins par heure environ), l'échantillon est ordonné à 100 %, mais il se présente sous la forme d'un ensemble de domaines ordonnés séparés par des "joints de grains" ; leur taille moyenne peut être estimée à quelques milliers d'angströms au maximum : l'ordre à longue distance "monocristallin" n'est jamais atteint, même à la vitesse de 1 K/h [1] ; ces joints de grains ont pour effet de limiter le libre parcours moyen électronique ;

– Pour des vitesses de refroidissement supérieures à quelques dizaines de kelvins par heure, le désordre change de nature : les domaines ordonnés sont dilués dans une matrice désordonnée. La proportion d'échantillon ordonné décroît quasi-linéairement avec la vitesse de trempe : de 100 % à 40 % entre  $\frac{dT}{dt} = 1$  et 350 kelvins par heure [1] ;

– De plus, lorsque la vitesse de refroidissement augmente, la taille des domaines décroît quasi exponentiellement : de quelques milliers d'Å pour des vitesses inférieures à 2 kelvins par heure, elle tombe à quelques centaines d'Å autour de la dizaine de K/h [1].

La variation quasi exponentielle de la taille moyenne des domaines ordonnés entraîne une variation similaire du libre parcours moyen électronique. Cela nous permet de décrire l'effet du désordre de la façon suivante :

-a- Lorsque le refroidissement de l'échantillon est suffisamment lent, (en dessous de 2 kelvins par heure), le libre parcours moyen électronique prend une valeur supérieure 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 [2,3], l'arborescence du diagramme de phase [4-6], et le point "tétracritique". Ces différentes observations expérimentales résulteraient du fait que les paires électron-trou ont alors une longueur de cohérence qui permet au vecteur d'onde de l'ODSIC d'explorer une condition de quantification complexe. Cela pourrait être une condition de quantification fractionnaire, satisfaite selon le mécanisme d'emboîtement d'ordre élevé de la surface de Fermi, comme l'a proposé Héritier [48].

-b- Au-dessus d'une vitesse de refroidissement de 2 kelvins par heure, 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, partant du théorème d'Anderson [49], qui établit que les impuretés non magnétiques n'influencent pas les propriétés thermodynamiques des supraconducteurs sales, et des travaux de De Gennes et Sarma [50], qui ont établi que le rôle du libre parcours moyen électronique consiste essentiellement à renormaliser les interactions, 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.



## Conclusion

Nous avons présenté une étude détaillée de l'effet de la mise en ordre des anions sur les phases onde de densité de spin induites par le champ magnétique (ODSIC), dans le conducteur organique  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ . Les domaines prospectés en température et en champ magnétique s'étendent respectivement de 0.4 à 2 kelvins et de 3 à 7 teslas.

Le taux de désordre est contrôlé par la vitesse de refroidissement de l'échantillon au passage de la transition de mise en ordre des anions à 24 kelvins. L'échantillon a été préparé dans quatre états de trempe, qui correspondent aux vitesses de refroidissement de 1.4, 8, 90 et 300 kelvins par heure.

À l'aide des mesures de la chaleur spécifique à champ fixe d'une part, et à l'aide des mesures simultanées de l'effet magnétocalorique et de la chaleur spécifique en champ variable d'autre part, deux résultats principaux ont été obtenus.

– Premièrement, un nouveau comportement critique a été observé sur la ligne de transition qui sépare le métal et les phases ODSIC. Il s'agit d'un point du diagramme de phases température-champ où deux lignes de transitions ODSIC-ODSIC rencontrent deux lignes de transition métal-ODSIC ; à ce point est associé l'une des réentrances partielles de l'état métallique dans les phases ODSIC. En utilisant la terminologie de Griffiths, appliquée aux pérovskites antiferromagnétiques anisotropes, nous l'avons appelé point "tétracritique". Lorsque le désordre augmente, la criticité de ce point diminue. Il devient bicritique. Le point "tétracritique" peut être interprété comme résultant de la superposition de deux sous-phases ODSIC adjacentes. Nous proposons de décrire l'évolution de sa criticité comme une conséquence de la variation du libre parcours moyen électronique.

– Deuxièmement, nous avons observé dans l'état Onde de Densité de Spin un dépairage des paires électron-trou, induit par le désordre des anions. Celui-ci entraîne une diminution de la température critique ainsi que du saut de la chaleur spécifique à la transition du second ordre métal-ODSIC. Qualitativement, ces effets sont analogues à ceux observés dans les supraconducteurs conventionnels en présence d'impuretés magnétiques, ainsi que dans le même supraconducteur organique en présence de désordre non magnétique. Quantitativement, le dépairage des paires électron-trou dans les ODSIC s'écarte fortement du comportement universel. De plus l'écart varie avec le champ magnétique, et il n'est pas monotone en fonction du champ.

Par ailleurs, les mesures que nous avons réalisées montrent que la mise en ordre des anions n'influence pas directement les réentrances partielles de l'état métallique dans les phases ODSIC entre 3 et 7 teslas. Ceci permet de penser qu'au premier ordre, dans ce domaine de champs magnétiques, la bande interdite ouverte dans le spectre d'énergie du fait de la mise en ordre des anions, ne serait pas responsable des réentrances partielles.



## Références bibliographiques

### Références du Chapitre I

- [1] W.A. Little, Phys. Rev. 134 (1964) A1416.
- [2] D. Jérôme et H.J. Schulz, Adv. Phys. 31 (1982) 299.
- [3] G. Grüner, Rev. Mod. Phys. 60 (1988) 1129.
- [4] P. Monceau, J. Richard et M. Renard, Phys. Rev. Lett. 45 (1980) 43.
- [5] P. Grüner et A. Zettl, Phys. Rep. B19 (1979) 3970.
- [6] P.A. Lee et T.M. Rice, Phys. Rev. B19 (1979) 3970.
- [7] K. Bechgaard, C.S. Jacobsen, K. Mortensen, H.J. Pedersen et N. Thorup, Solid St. Commun. 33 (1980) 1119.
- [8] D. Jérôme, A. Mazaud, M. Ribault et K. Bechgaard, J. Phys. Lett. (Paris) 41 (1980) L95.
- [9] K. Bechgaard, K. Carneiro, M. Olsen, F. Rasmussen et C.S. Jacobsen, Phys. Rev. Lett. 46 (1981) 852.
- [10] P.M. Grant J. Physique 44 Colloq. (1983) C3-847.
- [11] L. Ducasse, M. Abderraba, J. Hoarau, M. Pesquer, B. Gallois et J. Gaultier, J. Phys. C19 (1986) 3805.
- [12] L. Landau et E. Lifshitz, Statistical Physics (Pergamon, 1980), 206.
- [13] P.C. Hohenberg, Phys. Rev. 158 (1967) 383.
- [14] N.D. Mermin et H. Wagner, Phys. Rev. Lett. 17 (1966) 1133.
- [15] N.D. Mermin, Phys. Rev. 176 (1968) 250.
- [16] A.W. Overhauser, Phys. Rev. Lett. 4 (1960) 462.
- [17] W. Kohn, Phys. Rev. Lett. 2 (1959) 393.
- [18] W.N. Lomer, Proc. Phys. Soc. 80 (1962) 489.
- [19] R.E. Peierls, "Quantum Theory of Solids" (Oxford University Press, London, 1955) p.108.
- [20] H. Fröhlich, Proc. Roy. Soc. 223 (1954) A296.
- [21] J. Bardeen, L.N. Cooper et J.R. Schrieffer, Phys. Rev. 108 (1957) 1175.
- [22] B. Horovitz, H. Gutfreund et M. Weger, Phys. Rev. B12 (1975) 3174.
- [23] N. Thorup, G. Ringdorf, H. Soling et K. Bechgaard, Acta Cryst. B37 (1982) 2805.
- [24] J.-P. Pouget, in "Low Dimensional Conductors and Superconductors", Eds D. Jérôme et L.G. Caron (NATO-ASI, Plenum Press) 155 (1986) 17.
- [25] J.-P. Pouget, G. Shirane, K. Bechgaard et J.M. Favre, Phys. Rev. B27 (1983) 5203.
- [26] P. Garoche, R. Brusetti et K. Bechgaard, Phys. Rev. Lett., 49 (1982) 1346.
- [27] T. Takahashi, D. Jérôme et K. Bechgaard, J. Phys. (Paris) Lett. 43 (1982) L-565.
- [28] S. Tomic, D. Jérôme, P. Monod et K. Bechgaard, J. Phys. (Paris) Lett. 43 (1982) L-839.
- [29] R. Moret, J.-P. Pouget, S. Ravy et R. Comès, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 119 (1985) 257.

- [30] T. Ishiguro, K. Murata, K. Kajimura, N. Kinoshita, H. Tokumoto, T. Ukashi, H. Anzai et G. Saito, *J. Phys. Colloq.* 44 (1983) C3-831.
- [31] S. Tomic, D. Jérôme, P. Monod et K. Bechgaard, *J. Phys. Colloq.* 44 (1983) C3-1083.
- [32] J. Solyom, *Adv. Phys.* 28 (1979) 201.
- [33] B. Horovitz, *Solid St; Commun.* 19 (1976) 1001.
- [34] F. Creuzet, Thèse d'Etat (Orsay, 1987).
- [35] J.F. Kwak, J.E. Shirber, R.L. Greene et E.M. Engler, *Phys. Rev. Lett.* 46 (1981) 1296.
- [36] P. Garoche, R. Brusetti D. Jérôme et K. Bechgaard, *J. Phys (Paris) Lett.* 43 (1982) L147.
- [37] H. Schwenk, S.S.P. Parkin, R. Schumaker, R.L. Greene et D. Schweitzer, *Phys. Rev. Lett.* 56 (1986) 667.
- [38] M. Ribault, D. Jérôme, J. Tuchendler, C. Weyl et K. Bechgaard, *J. Phys. (Paris) Lett.* 44 (1983) L953.
- [39] 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 (1983) 2333
- [40] M. Ribault, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 119 (1985) 91.
- [41] J.F. Kwak, J.E. Schirber, P.M. Chaikin, J.M. Williams et H.H. Wang, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 125 (1985) 375.
- [42] B. Piveteau, L. Brossard, F. Creuzet, D. Jérôme, R.C. Lacoé, A. Moradpour et M. Ribault, *J. Phys.* C19 (1986) 4483
- [43] K. Von Klitzing, G. Dorda et M. Pepper, *Phys. Rev. Lett.* 45 (1980) 494.
- [44] Pour une revue, consulter : "The Quantum Hall Effect" éds R.E. Prange et S.M. Girvin (Springer-Verlag, Berlin, 1987).
- [45] F. Pesty, P. Garoche et K. Bechgaard, *Phys. Rev. Lett.* 55 (1985) 2495.
- [46] M.J. Naughton, J.S. Brooks, L.Y. Chiang, R.V. Chamberlin et P.M. Chaikin, *Phys. Rev. Lett.* 56 (1985) 969.
- [47] J.P. Ulmet, A. Khmou, P. Auban et L. Bachere, *Sol. State Commun.* 58 (1986) 753.
- [48] T. Osada, N. Miura et G. Saito, *Physica* 143B (1986) 403.
- [49] X. Yan, M.J. Naughton, R.V. Chamberlin, S.Y. Hsu, L.Y. Chiang, J.S. Brooks et P.M. Chaikin, *Phys. Rev.* B36 (1987) 1799.
- [50] 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 (1988) 621.
- [51] R.V. Chamberlin, M.J. Naughton, L.Y. Chiang, X. Yan, S.-Y. Hsu et P.M. Chaikin, *Phys. Rev. Lett.* 60 (1988) 1189.
- [52] 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 (1990) 2054.
- [53] R.C. Yu, M.J. Naughton, R. Upasani et P.M. Chaikin, *Phys. Rev. Lett.* 65 (1990) 2458.90
- [54] F. Pesty et P. Garoche, *Fizika* 21-Suppl. 3 (1989) 40.
- [55] F. Tsobnang, F. Pesty, P. Garoche et M. Héritier, *Syn. Metals* 42 (1991) 1707.

- [56] G.Faini, F. Pesty et P. Garoche, J. Physique 49 (1988) Colloq. C8-807.
- [57] F. Pesty, P. Garoche et M. Héritier, in G. Saito et S. Kagoshima (éds.), "The Physics and Chemistry of Organic Conductors", (Springer Proceedings in Physics) Vol.51 (1990) p.87.
- [58] L.P. Gor'kov et A.G. Lebed', J. Phys. (Paris) Lett. 45 (1984) L-433.
- [59] M. Héritier, G. Montambaux et P. Lederer, J. Phys. (Paris) Lett. 45 (1984) L943, et *ibid* 46 (1985) L-831.
- [60] P.M. Chaikin, Phys. Rev. B31 (1985) 4770.
- [61] K. Yamaji, Syn. Metals 13 (1986) 29.
- [62] M.Ya. Azbel, P. Bak et P.M. Chaikin, Phys. Rev. A34 (1986) 1392.
- [63] A. Virosztek, L. Chen et K. Maki, Phys. Rev. B34 (1986) 3371.
- [64] G. Montambaux, M. Héritier et P. Lederer, Phys. Rev. Lett. 55 (1985) 2078.
- [65] D.Poilblanc, M. Héritier, G. Montambaux et P. Lederer, J. Phys. C19 (1986) L321.
- [66] R.E. Peierls, Z. Phys. 80 (1933) 763.
- [67] M. Ya Azbel, Zh. Eksp. Teor. Fiz. 46 (1964) 939 [Sov. Phys. JETP 19 (1964) 634].
- [68] D.R. Hofstadter, Phys. Rev. B34 (1976) 2239.
- [69] R.B. Laughlin, Phys. Rev. B23 (1981) 5652.
- [70] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics (Wiley,1953).
- [71] R.V. Chamberlin, M.J. Naughton, X. Yan, L.Y. Chiang, S.Y. Hsu et P.M. Chaikin, Phys. Rev. Lett. 60 (1988) 1189.
- [72] W. Kang et D. Jérôme, J. Phys. I 1 (1991) 449.
- [73] K. Machida et Y. Hori, à paraître dans: Phys. Rev. Lett. Comment.
- [74] V.M. Yakovenko, Zh. Eksp. Teor. Fiz. 93 (1987) 627 (Sov. Phys. JETP 66 (1987) 355).
- [75] V.M. Yakovenko, Phys. Rev. Lett. 61 (1988) 2276.
- [76] V.M. Yakovenko, Fizika 21-Suppl. 3 (1989) 44.
- [77] M. Héritier, in "Low Dimensional Conductors and Superconductors", Eds D. Jérôme et L.G. Caron (NATO-ASI, Plenum Press) 155 (1986) 243.
- [78] M. Héritier, F. Pesty et P. Garoche, in: M.D.Cotinho-Filho et S.M. Rezende (éds.) "New Trends in Magnetism", (World Scientific, 1990) p.158.
- [79] F. Pesty, P. Garoche et M. Héritier, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 173 (1990) 205.
- [80] K. Machida et M. Nakano, J. Phys. Soc. Jpn. 59 (1990) 4223.
- [81] V.M. Yakovenko, Syn. Metals 43 (1991) 3389.
- [82] V.M. Yakovenko, Phys.Rev. B43 (1991) 11353.
- [83] A.G. Lebed', JETP Lett. 51 (1990) 663 [Pis'ma v Zh.Eksp.Teor.Fiz., 51 (1990) 583].
- [84] W. Kang, S.T. Hannahs, L.Y. Chiang, R. Upasani et P.M. Chaikin, Phys. Rev. Lett. 65 (1990) 2812.

## Références du Chapitre II

- [1] E.S.R. Gopal, "Specific Heats at low Temperature" (Heywood, London, 1966).
- [2] P.F. Sullivan et G. Seidel, Phys. Rev. 173 (1968) 679.
- [3] P. Manuel et J.J. Veyssié, Rev. Gén. Therm. Fr. 171 (1976) 231.
- [4] F. Pesty, P. Garoche et M. Héritier, Material Research Society Symposium Proceedings 173 (1990) 205.
- [5] P. Weiss et A. Piccard, C.R. Hebd. Séan. Acad. Sci. Paris 166 (1918) 352.
- [6] Thèse F. Pesty (Orsay, 1985).
- [7] G.Faini, F. Pesty et P. Garoche, J. Physique 49 (1988) Colloq. C8-807.
- [8] F. Pesty, P. garoche et A. Moradpour, Mol. Crys. Liq. Cryst. 119 (1985) 251.

## Références du Chapitre III

- [1] J.P. Pouget, S. Kagoshima, T. Tamegai, Y. Nogami, K. Kubo, T. Takijama et K. Bechgaard, J. Phys. Soc. Jpn 59 (1990) 2036.
- [2] M. Ribault, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 119 (1985) 91.
- [3] M. Ribault, in "Low Dimensional Conductors ans Superconductors", Eds D. Jérôme et L.G. Caron (NATO-ASI, Plenum Press) 155 (1986) 199.
- [4] G.Faini, F. Pesty et P. Garoche, J. Physique 49 (1988) Colloq. C8-807.
- [5] F. Pesty, P. Garoche et M. Héritier, in G. Saito et S. Kagoshima (éds.), "The Physics and Chemistry of Organic Conductors", (Springer Proceedings in Physics) Vol.51 (1990) p.87.
- [6] F. Pesty et P. Garoche, Fizika (Zagreb) 21-Suppl. 3 (1989) 40.
- [7] P. Garoche, R. Brusetti D. Jérôme et K. Bechgaard, J. Phys (Paris) Lett. 43 (1982) L147
- [8] F. Pesty, P. Garoche et K. Bechgaard, Phys. Rev. Lett. 55 (1985) 2495.
- [9] 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 (1990) 2054.
- [10] P. Weiss et A. Piccard, C.R. Hebd. Séan. Acad. Sci. Paris 166 (1918) 352.
- [11] M.J. Naughton, J.S. Brooks, L.Y. Chiang, R.V. Chamberlin et P.M. Chaikin, Phys. Rev. Lett. 56 (1985) 969.
- [12] F. Tsobnang, F. Pesty, P. Garoche et M. Héritier, Syn. Metals 42 (1991) 1707.
- [13] R.B. Griffiths, Phys. Rev. B7 (1973) 545.
- [14] A.D. Bruce et A. Aharony, Phys. Rev. B11 (1975) 478.

- [15] Y. Shapira, in R. Pynn et A. Skeltorp (eds.), "Multicritical phenomena", (NATO-ASI, Plenum Press) 106 (1984) p.35.
- [16] K.A. Müller, W. Berlinger, J.E. Drumheller et J.G. Bednorz, in R. Pynn et A. Skeltorp (eds.), "Multicritical phenomena", (NATO-ASI, Plenum Press) 106 (1984) p.143.
- [17] Y. Shapira, J. Appl. Phys. 52 (1981) 1926.
- [18] H. Rohrer et Ch. Gerber, Phys. Rev. Lett. 38 (1977) 909.
- [19] H. Rohrer et Ch. Gerber, J. Appl. Phys. 49 (1978) 1341.
- [20] J.J.A. Basten, W.J.M. deJonge et E. Frikkee, Phys. Rev. B21 (1980) 4090.
- [21] Y. Shapira et C.C. Becerra, Phys. Rev. B16 (1977) 4920.
- [22] K.-S. Liu et M.E. Fisher, J.Low Temp.Phys., 10 (1973) 655.
- [23] A.G. Lebed', JETP Lett. 51 (1990) 663[Pis'ma v Zh.Eksp.Teor.Fiz., 51 (1990) 583.
- [24] V. Imry, J. Phys. C8 (1975) 567.
- [25] V.M. Yakovenko, Syn. Metals 43 (1991) 3389.
- [26] V.M. Yakovenko, Phys.Rev. B43 (1991) 11353.
- [27] D. J. Thouless, in "The Quantum Hall Effect", Éd's R.E. Prange et S. M. Girvin, (Springer, 1987) p.101.
- [28] F. Pesty, K. Wang et P. Garoche, Syn. Metals 27 (1988) B137.
- [29] A.A. Abrikosov et L.P. Gorkov, Sov. Phys. JETP 12 (1961) 1243.
- [30] Y. Suzumura et H.J. Schulz, Phys. Rev. 39 (1989) 11398.
- [31] C. Bourbonnais et L.G. Caron, Physica B 143 (1986) 451
- [32] A.A. Abrikosov, J. Low Temp. Phys. 53 (1983) 359.
- [33] S. Skalski, O. Betbeder-Matibet et P.R. Weiss, Phys. Rev. 136 (1964) A1500.
- [34] S.R. Shang et K. Maki, J. Low Temp. Phys. 66 (1987) 357.
- [35] A.G. Lebed' et P. Bak, Phys. Rev. B40 (1989) 11433.
- [36] A. Virosztek, L. Chen et K. Maki, Phys. Rev. B34 (1986) 3371.
- [37] K. Maki. Phys. Rev. B33 (1986) 4826.
- [38] D. Poilblanc, M. Héritier, G. Montambaux et P. Lederer, J. Phys. C19 (1986) L321.
- [39] L.P. Gor'kov, Sov. Phys. JETP 7 (1958) 505.
- [40] R.E. Peierls, Z. Phys. 80 (1933) 763.
- [41] 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 (1983) 2333.
- [42] H. Schwenk, S.S.P. Parkin, R. Schumaker, R.L. Greene et D. Schweitzer, Phys. Rev. Lett. 56 (1986) 667.
- [43] X. Yan, M.J. Naughton, R.V. Chamberlin, S.Y. Hsu, L.Y. Chiang, J.S. Brooks et P.M. Chaikin, Phys. Rev. B36 (1987) 1799.
- [44] 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 (1988) 621.
- [45] P. Garoche, R. Brusetti et K. Bechgaard, Phys. Rev. Lett., 49 (1982) 1346.

- [46] T. Takahashi, D. Jérôme et K. Bechgaard, *J. Phys. (Paris) Lett.* 43 (1982) L-565.
- [47] S. Tomic, D. Jérôme, P. Monod et K. Bechgaard, *J. Phys. (Paris) Lett.* 43 (1982) L-839.
- [48] M. Héritier, in "Low Dimensional Conductors and Superconductors", Eds D. Jérôme et L.G. Caron (NATO-ASI, Plenum Press) 155 (1986) 243.
- [49] P.W. Anderson, *J. Phys. Chem. Solids* 11 (1959) 26.
- [50] P.G. de Gennes et G. Sarma, *J. Appl. Phys.* 34 (1963) 1380.

# Annexe : Alimentation de l'aimant supraconducteur

## Légende des figures :

### **Figure A1** : *Ponts de Graëtz pour le redressement du courant triphasé*

Le générateur de courant de l'aimant supraconducteur est alimenté en courant triphasé 380 volts. Le redressement est assuré par deux ponts de Graëtz. Chaque pont est constitué de six diodes de puissance ; chacun d'eux est capable de délivrer un courant de 50 ampères sous 13 volts. Chaque paire de diodes est reliée à l'une des trois phases, et munie d'un dispositif de déparasitage *RC*. L'intérêt d'un tel montage, comparé au redressement double alternance monophasé, est que l'ondulation résiduelle (à la fréquence de 300 Hertz) est réduite à quelques %, grâce au filtre *LC* disposé en sortie. Ce point est très important dans l'optique de réaliser une alimentation à faible bruit en technologie linéaire.

### **Figure A2** : *Régulation de la tension en série avec le régulateur de courant*

Le régulateur de courant (100 ampères et 4 volts maximum) est monté en aval d'un régulateur de tension (100 ampères sous 8 volts). Ce montage permet d'alimenter le régulateur de courant avec une tension : – dépourvue d'ondulation résiduelle (moins de 0.1 ‰), – et limitée à une valeur ajustable. Chaque ballast est constitué d'une rampe de six transistors darlington (PMD19K pour la régulation de la tension, PMD18K pour le courant), montés en parallèle. La thermalisation des ballasts est assurée par une circulation d'eau à travers les plaques en cuivre supportant les boîtiers des darlington. Le signal de référence du régulateur de courant est élaborée par le système de commande.

### **Figure A3** : *Système de commande*

La commande de l'alimentation est assurée par :

- une carte GESPAC pour la partie banalisée (microprocesseur, mémoires, entrées-sorties, etc.)
- et une carte électronique baptisée "RAMPE" que nous avons développée pour la partie spécifique.

Le programme de gestion est implanté en mémoire morte dans la carte GESPAC. Celle-ci communique avec le micro-ordinateur de pilotage des expériences par une liaison série RS-232C. A partir des paramètres fournis par le micro-ordinateur, la carte à microprocesseur calcule la table des tensions de référence. Ensuite celles-ci sont envoyées suivant la vitesse de balayage demandée à la carte "RAMPE". Cette dernière effectue la série d'opérations suivantes :

- une conversion numérique-analogique de la tension demandée ;
- un décalage de +10 V suivi d'une division par 2, afin de transformer la tension de sortie bipolaire du convertisseur numérique-analogique en une tension unipolaire exigée par le régulateur de courant ;
- un lissage qui permet d'améliorer les performances de la conversion numérique-analogique ;
- et enfin, une adaptation d'impédance pour attaquer le régulateur.

Afin de ne pas dépasser le courant maximal que peut supporter l'aimant supraconducteur, la carte "RAMPE" comprend aussi un dispositif de limitation de la tension de référence. Celui-ci est constituée d'un comparateur à fenêtre ainsi que d'une bascule. Lorsque le dépassement est détecté, un signal d'interruption est envoyé à la carte GESPAC. Pour reprendre un balayage, il faut soit envoyer une commande à la carte GESPAC via le micro-ordinateur, soit remettre manuellement la sortie de la bascule à zéro volt (par l'intermédiaire d'un interrupteur).

Grâce à un comparateur à fenêtre et à une bascule D, le condensateur de lissage du signal de référence est automatiquement court-circuité lorsque la tension aux bornes de l'aimant dépasse les limites haute ou basse autorisées par l'aimant supraconducteur. Par exemple, cette situation se produit lorsque la bobine transite de l'état supraconducteur à l'état normal : le terme d'usage pour désigner cette situation est le "quench".

Le signal qui court-circuite le condensateur de lissage sert aussi à générer une interruption de la carte GESPAC. La routine de traitement de cette interruption est chargée d'arrêter la rampe et de remettre à zéro le signal de référence. Après l'exécution de ces opérations, la carte GESPAC attend pour repartir : – soit que le micro-ordinateur lui envoie un signal de lecture de l'état du système, – soit que l'interrupteur de reset manuel soit actionné. Ceci permet à l'opérateur d'identifier la cause de l'arrêt, et d'y remédier avant de continuer.

Les aimants supraconducteurs sont généralement équipés d'un interrupteur supraconducteur appelé "switch". Ce dernier permet de bloquer un courant permanent. La carte "RAMPE" contient aussi le circuit permettant de chauffer le "switch". Ce circuit peut être commandé manuellement ou par logiciel. Dans les deux cas, par mesure de sécurité, l'opération doit être autorisée manuellement.

Enfin la carte "RAMPE" comporte les circuits d'interface entre la carte GESPAC et le pupitre de l'opérateur.

Pour terminer, il est important de souligner qu'il faut séparer les circuits logiques et les circuits analogiques. C'est indispensable pour protéger le signal de référence des bruits parasites qui proviennent de la commutation des circuits logiques.

**Figure A4** : *Dispositif de protection contre les surtensions*

En cas de surtension accidentelle à ses bornes l'aimant supraconducteur est protégé par un système constitué de thyristors de puissance, de diodes Zener, de diodes simples et de résistances. Ces différents composants sont montés de façon à assurer une protection contre les surtensions positives ou négatives. Les limites ( $-7\text{ V}$  et  $+7\text{ V}$ ) dans les deux sens sont fixées par les diodes Zener. Les diodes simples associées à ces dernières assurent la compensation des dérives thermiques. Lorsque une limite est dépassée, un courant circule dans la diode Zener correspondante. Ceci entraîne la conduction du thyristor, d'où le court-circuit de la charge. Signalons que pendant ce temps l'autre dispositif monté sur la carte "RAMPE" permet d'arrêter le système et de signaler à l'opérateur que le système a disjoncté.

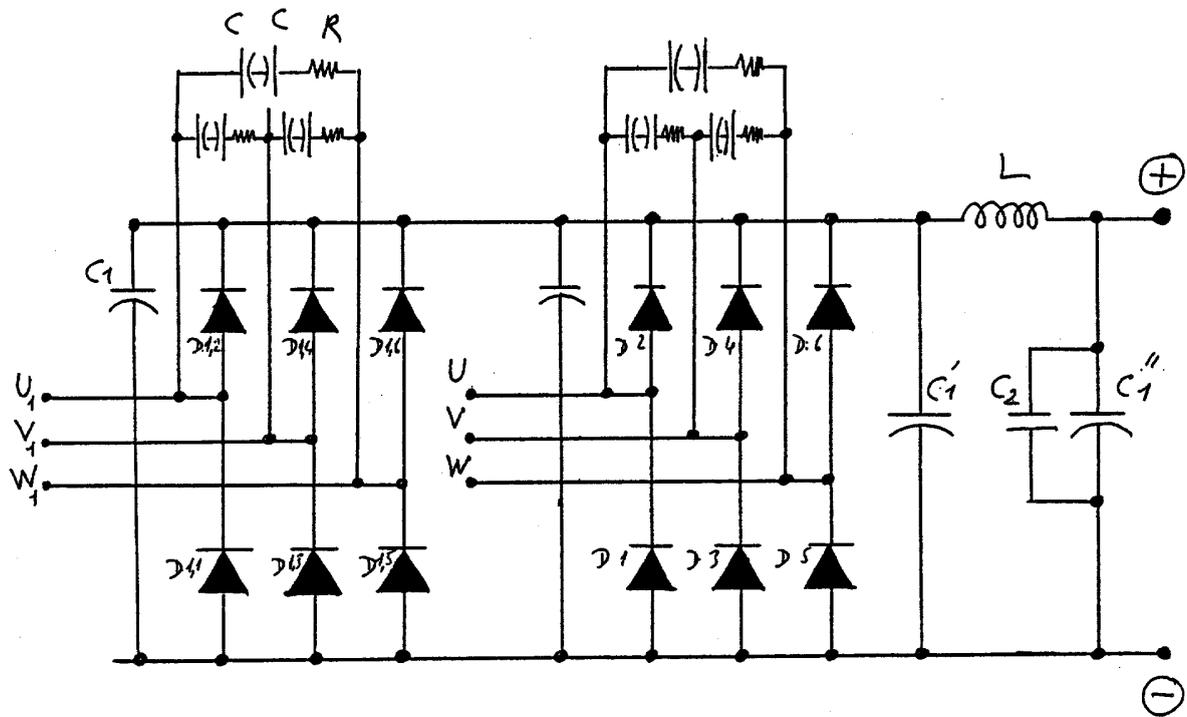


Figure A1 : Ponts de Graëtz pour le redressement du courant triphasé

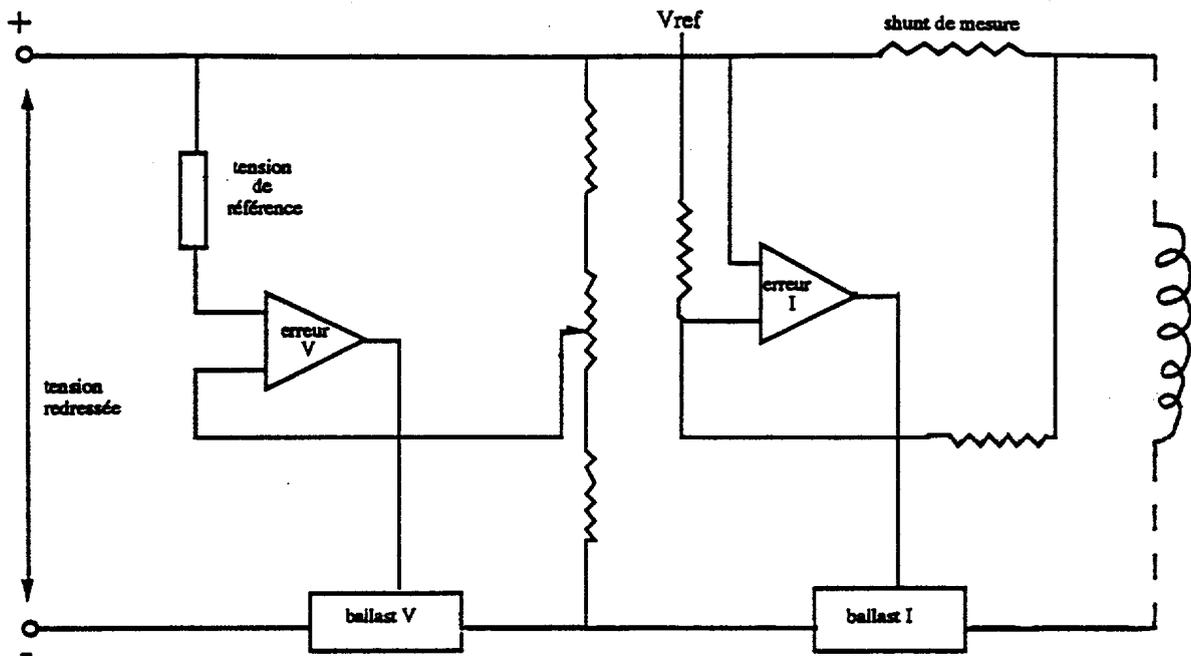
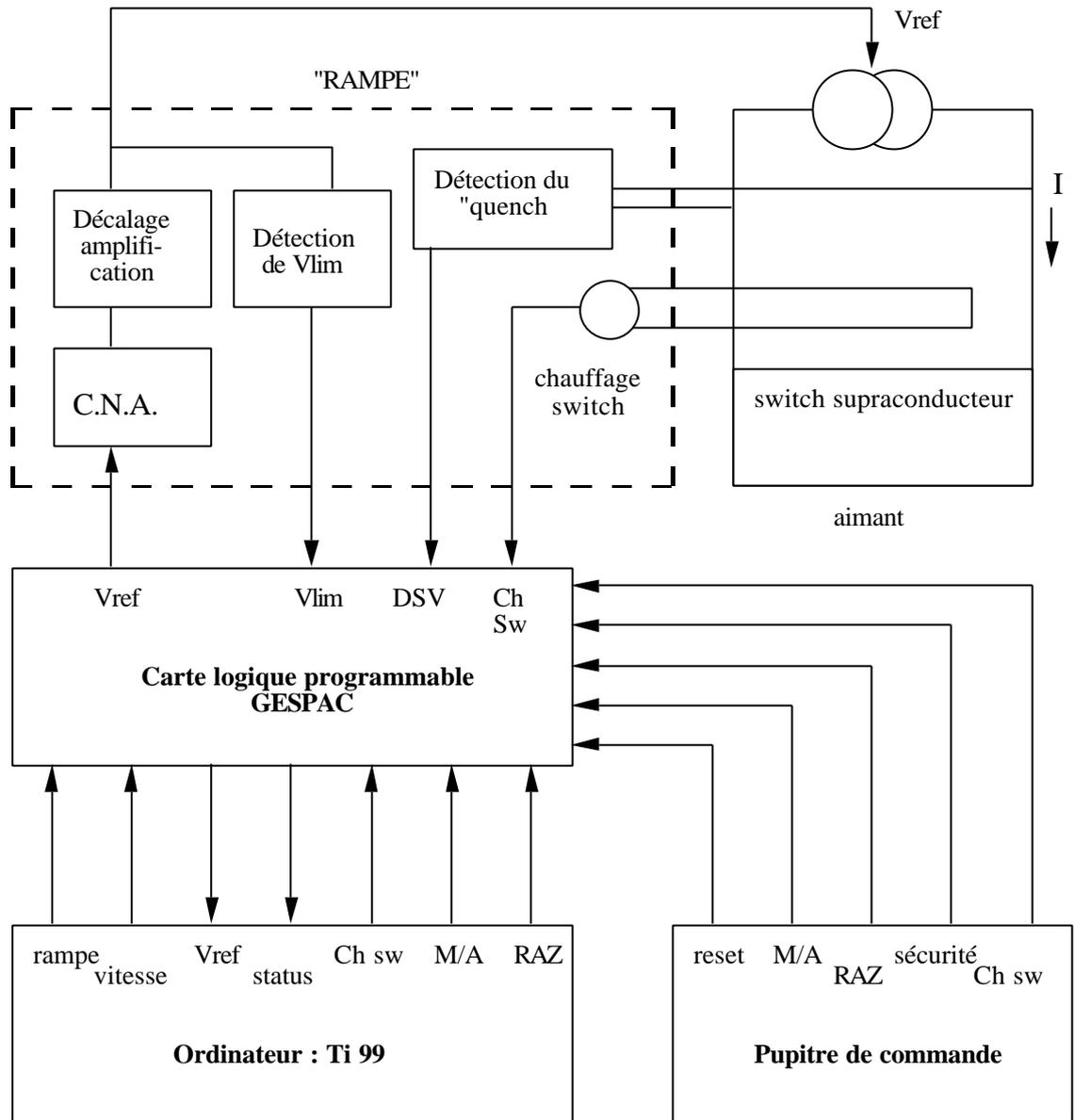


Figure A2 : Régulation de la tension en série avec le régulateur de courant



**Figure A3 :** *Système de commande*

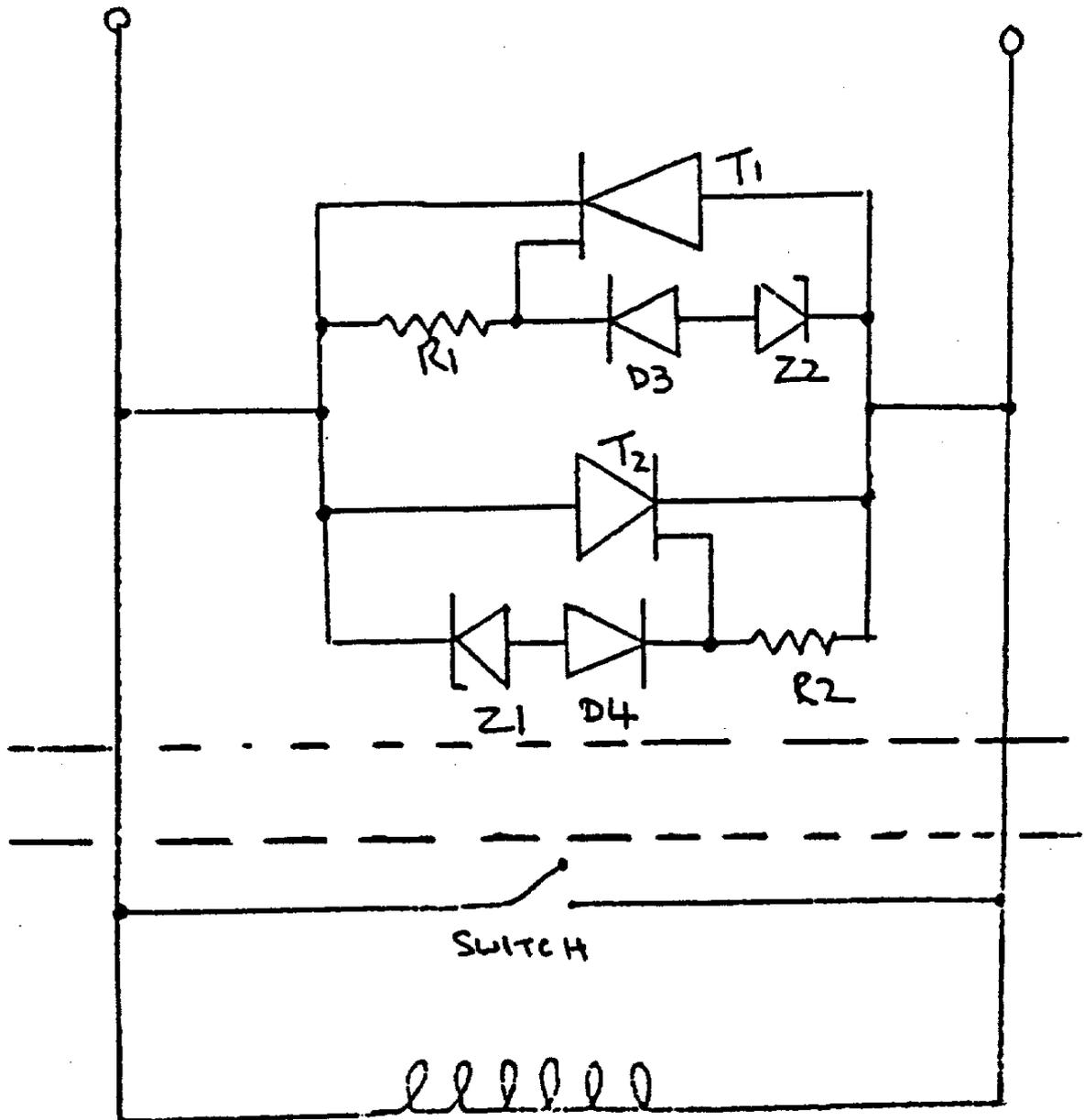


Figure A4 : Dispositif de protection contre les surtensions



