



**HAL**  
open science

# Coexistence onde de densité de charge / Supraconductivité dans $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$

Wafa Kaddour

► **To cite this version:**

Wafa Kaddour. Coexistence onde de densité de charge / Supraconductivité dans  $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ . Autre [cond-mat.other]. Université Paris Sud - Paris XI; Université de Tunis El-Manar. Faculté des Sciences de Tunis (Tunisie), 2013. Français. NNT : 2013PA112213 . tel-00881509

**HAL Id: tel-00881509**

**<https://theses.hal.science/tel-00881509v1>**

Submitted on 8 Nov 2013

**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.

## UNIVERSITE PARIS-SUD

ÉCOLE DOCTORALE : *Physique de la région parisienne*  
*Laboratoire de Physique du Solide-UMR8502 Université Paris Sud Orsay, France*  
*Laboratoire de Physique de la Matière Condensée-Université de Tunis El Manar,*  
*Faculté des Sciences de Tunis, Tunisie*

**DISCIPLINE** *Physique des solides*

### THÈSE DE DOCTORAT

soutenue le 11/10/2013

par

**Wafa KADDOUR**

# Coexistence Onde de Densité de Charge / Supraconductivité dans $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$

**Directeur de thèse :**

Claude PASQUIER

Professeur (LPS, Université Paris Sud Orsay, France)

**Co-directeur de thèse :**

Samia CHARFI-KADDOUR

Professeur (LPMC, FST El Manar, Tunisie)

#### Composition du jury :

*Président du jury :*

Jean Paul POUGET

D. R. Emérite (LPS, Université Paris Sud Orsay, France)

*Rapporteurs :*

Cyril PROUST

D.R. CNRS (LNCMI,-Toulouse)

Claude BOURBONNAIS

Professeur (Université de Sherbrooke, FSQ, Canada)

*Examineurs :*

Najah MLIKI

Professeur (LPMC, FST El Manar, Tunisie)

# **Thèse de Doctorat de l'Université Paris Sud**

*préparée aux :*

Laboratoire de Physique du Solide - UMR8502 Université Paris Sud Orsay.  
Laboratoire de Physique de La Matière Condensée - Université de Tunis El Manar Faculté des  
Sciences de Tunis.

Présentée par :

**Wafa Kaddour**

Pour obtenir le titre de :

Docteur de l'Université Paris Sud.

*Spécialité* : Physique des solides.

## **Coexistence Onde de Densité de Charge / Supraconductivité dans $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$**

*Soutenue le 11 Octobre 2013 devant le jury composé de :*

- Cyril Proust (Rapporteur)
- Claude Bourbonnais(Rapporteur)
- Jean Paul Pouget (Président de Jury)
- Najeh Mliki (Examineur)
- Claude Pasquier (Directeur de thèse)
- Samia Charfi-Kaddour (Directrice de thèse)





# Remerciements

L'ensemble du travail de recherche présenté dans ce mémoire a été réalisé en cotutelle entre le Laboratoire de Physique des Solides à Orsay, dans le groupe des Conducteurs Moléculaires et Hautes Pressions, et le Laboratoire de Physique de la Matière Condensée à Tunis, dans le groupe des Supraconducteurs. Je tiens à remercier Mmes Dominique Chandesris et Najoua Kammoune de m'avoir accueillie dans leurs laboratoires respectifs.

Mrs Claude Bourbonnais et Cyril Proust ont accepté de juger mon travail de thèse. Ils ont témoigné un grand intérêt pour mon travail, leurs commentaires ont permis d'améliorer le manuscrit, je leur en suis infiniment reconnaissante.

Je voudrais exprimer ma gratitude à Jean-Paul Pouget pour toutes les discussions enrichissantes que nous avons partagés et le grand apport qu'il a donné à mes travaux de recherche. Je voudrais aussi le remercier d'avoir accepté de présider le jury de thèse.

Je remercie Mme Najah Mliki d'avoir accepté de faire partie du jury de thèse.

Je voudrais remercier les deux directeurs de cette thèse, Mr Claude Pasquier et Mme Samia Charfi-Kaddour. Je tiens à remercier Claude Pasquier pour sa constante présence tout au long de cette thèse et ses difficultés. Il a toujours montré un grand enthousiasme pour le sujet et m'a fait profiter de ses grandes connaissances scientifiques. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance. Un grand merci à Samia Charfi-Kaddour pour avoir veillé sur moi pendant cette thèse et qui a été une source d'inspiration permanente. Elle a su me motiver et me guider durant toutes les épreuves. Je lui serai toujours reconnaissante.

Je tiens à remercier Pascale Auban-Senzier pour sa constante présence tout au long de cette thèse, d'avoir préparé avec soin tous les échantillons mesurés et de m'avoir appris les techniques expérimentales.

Hélène Raffy m'a communiqué sa sagesse et différentes connaissances scientifiques. Je la remercie d'avoir accepté de me guider au cours des mesures de susceptibilité magnétique (SQUID).

Un grand merci à Miguel Monteverde qui a rendu mon séjour au LPS très agréable grâce à sa joyeuse humeur. Il m'a aussi été d'une grande aide pour mieux comprendre les techniques expérimentales et la cryogénie.

J'ai eu le plaisir de partager d'agréables moments avec Imen sfar qui m'a communiqué ses secrets pour bien vivre l'expérience de la cotutelle. Basma Bellefi et Sonia Hadda m'ont transmis leurs rigueurs scientifiques. Merci à lui et à Fabien Navarin pour leur joie communicative et pour leur compréhension pendant la dernière année de thèse.

Je remercie Enric Canadell et son équipe pour avoir réalisé le calcul de la structure de bandes du  $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$  qui nous a permis de mieux cerner les propriétés de notre composé.

Merci à Lydie Valade de nous avoir fourni des échantillons d'excellente qualité.

Un immense merci à Pascale Diener pour toutes les discussions enrichissantes et constructives qu'on a partagé ensemble. Elle m'a été d'un grand soutien pendant les difficiles moments de la rédaction.

Un grand merci à tous les membres du Laboratoire de Physique des Solides pour tous les agréables moments partagés ensemble et l'aide qu'ils m'ont donnée à un moment ou à un autre durant les trois années et demi de thèse : Farah Attouchi, Nadia Hannechi, Yoan Texier, Edouard Pinsolle, Bastien Dassonneville, Mélanie Decraene, Véronique Thieulart, Marie-France Mariotto, Sabine Hoarau, Sophie Tourlet, Jean-Pierre Dalac, Gilles Guillier, Michel Héritier, Martine Delor, Aoutef Tastouri, Chuan Li, Céline Epaulé, Céline Doubrovsky, Pascale Foury-Leylekian, David Le Bolloc'h, Julien Gabelli, Charis Quay, Pawel Wzietek, Pascal Simon, Christophe Poulard, Gilles Abramovici, Brigitte Pansu, Frédéric Bouquet...

Je serai toujours reconnaissante pour mes amis et famille qui m'ont soutenue et aidée à surmonter les difficultés de la thèse. Merci à mes parents, Hmida et Jalila, qui ont toujours cru en moi et couverte d'amour, mes frères, Wacef et Walid, qui m'ont appris à aller plus loin et vouloir plus et mes belles soeurs, Chiraz et Sheima pour leurs conseils judicieux. Merci à mes tantes, oncles, cousins et grande famille. Une pensée spéciale pour Inès sans qui la dernière année de thèse aurait été invivable. Pour Mohammed et Maha, merci pour tout, sans vous je ne sais pas comment j'aurais fait. Merci à mes amis pour tous les mots d'amour : Hejer, Yosri, Jihane, Rym, Yosra, Abir, Hela, Abdelhamid, Hélène, Malik, Inès, Elisabeth, Lilia...

# Table des matières

<b>Remerciements</b>	<b>3</b>
<b>Introduction</b>	<b>9</b>
<b>1 Généralités sur les états onde de densité de charge et supraconductivité</b>	<b>11</b>
1.1 Qu'est ce que la supraconductivité ?	11
1.1.1 L'effet Meissner	11
1.1.2 La théorie de Ginzburg et Landau	13
1.1.3 La théorie BCS	13
1.1.4 L'effet Josephson	14
1.1.5 Classifications des différents types de SC	15
1.2 L'onde de densité de charge	16
1.3 Les matériaux supraconducteurs	19
1.3.1 Les cuprates	19
1.3.2 Les chalogogénures	21
1.3.3 Les pnictides	22
1.4 Les conducteurs moléculaires	23
1.4.1 Les $(TM)_2X$	24
1.4.2 Le TTF-TCNQ	25
1.5 Le TTF[Ni(dmit) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> , état de l'art	27
1.5.1 Structure cristalline et interactions dans TTF[Ni(dmit) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	27
1.5.2 Le TTF[Ni(dmit) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> dans la littérature.	31
1.5.3 Composés à base de l'anion M(dmit) <sub>2</sub>	35

<b>2</b>	<b>Méthodes expérimentales</b>	<b>37</b>
2.1	Les échantillons . . . . .	37
2.1.1	Présentation des échantillons . . . . .	37
2.1.2	Contacts électriques . . . . .	38
2.2	Mesures expérimentales . . . . .	40
2.2.1	Transport électrique . . . . .	40
2.2.2	Mesure de Pouvoir thermoélectrique . . . . .	41
2.2.3	Mesure de conductivité thermique . . . . .	44
2.3	Techniques de pression . . . . .	46
2.4	Cryogénie . . . . .	47
<b>3</b>	<b>Onde de densité de charge dans le TTF[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub></b>	<b>51</b>
3.1	Introduction . . . . .	51
3.2	Structure de bandes du TTF[Ni(dmit) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> . . . . .	52
3.2.1	Approche de Hückel . . . . .	52
3.2.2	Approche Hückel étendue . . . . .	54
3.2.3	Approche DFT . . . . .	56
3.3	Transport électrique . . . . .	62
3.3.1	Résistivité longitudinale $\rho_{\parallel}$ . . . . .	62
3.3.2	Résistivité transverse $\rho_{\perp}$ . . . . .	72
3.4	Pouvoir thermoélectrique . . . . .	80
3.4.1	Résultats . . . . .	80
3.4.2	Analyse et discussion des résultats . . . . .	86
3.4.3	Coefficient de transport $K_1$ . . . . .	92
3.4.4	Conductivité thermique . . . . .	94
3.5	Conclusion et discussion : diagramme de phase (T,P) . . . . .	99

<b>4</b>	<b>L'état supraconducteur dans TTF[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub></b>	<b>105</b>
4.1	Supraconductivité de TTF[Ni(dmit) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> révélée par mesures de résistivité longitudinale. . . . .	105
4.1.1	Variation de $\rho_{\parallel}$ en champ magnétique nul . . . . .	105
4.1.2	Variation de $\rho_{\parallel}$ en présence d'un champ magnétique H . . . . .	111
4.2	Transport non linéaire dans TTF[Ni(dmit) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> . . . . .	116
4.2.1	Caractéristique V(I) et courant critique . . . . .	116
4.2.2	Conductance différentielle . . . . .	118
4.3	Conclusion : interaction supraconductivité et onde de densité de charge, diagramme de phase . . . . .	121
<b>A</b>	<b>Théorie de transport électrique et thermique, Théorie d'Onsager</b>	<b>129</b>
A.1	Généralités . . . . .	129
A.2	Applications aux effets thermoélectriques . . . . .	130
A.3	Conduction électrique . . . . .	132
A.4	L'effet Seebeck . . . . .	132
A.4.1	Approche simple . . . . .	132
A.4.2	Pouvoir thermoélectrique (PTE) . . . . .	133
A.5	Conductivité thermique . . . . .	135
A.5.1	Conductivité thermique électronique . . . . .	135
A.5.2	Conductivité thermique des phonons . . . . .	136



# Introduction

La supraconductivité dans les systèmes de basse dimensionnalité reste un domaine très riche où il reste beaucoup à comprendre. Dans les supraconducteurs à haute température critique (cuprates), la phase supraconductrice apparaît proche d'un état isolant de Mott lié aux corrélations électroniques et antiferromagnétique. La transition d'un état à l'autre s'effectue par dopage. La température critique des composés moléculaires est au plus de l'ordre de 10K dans les composés quasi bidimensionnels et de l'ordre de 1 Kelvin dans les composés quasi unidimensionnels tels que les célèbres  $(\text{TMTTF})_2\text{X}$  et  $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ . Dans ces systèmes, la supraconductivité est proche d'une phase magnétique onde de densité de spin avec coexistence des deux états dans une région du diagramme de phase température-pression. Même si la température critique est basse, il existe de nombreuses preuves expérimentales que cette supraconductivité est non conventionnelle et n'a pas pour origine le couplage électron-phonon. Il existe d'autres composés organiques ou inorganiques où l'état fondamental duquel émerge la supraconductivité est un état isolant non magnétique, une onde de densité de charge. Ainsi, en appliquant la pression sur 1T-TaS<sub>2</sub> et de nombreux autres chalcogenides, ou dans TTF[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> ou le composé à base de perylène Per<sub>2</sub>[Au(mnt)<sub>2</sub>], l'état onde de densité de charge disparaît et est remplacé par un état supraconducteur à basse température. Dans ces composés, il semble que la supraconductivité soit liée au couplage électron-phonon, mais le gap supraconducteur n'est vraisemblablement pas nécessairement isotrope.

L'étude de la compétition entre onde de densité de charge et supraconductivité est un domaine déjà très ancien où beaucoup a été fait dans les chalcogenides. Par contre, dans les composés moléculaires, une étude approfondie n'a pas été vraiment entreprise. L'objet de cette thèse est d'approfondir cette compréhension dans un composé original : le TTF[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>.

Au cours de cette thèse, nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés de TTF[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> sous l'effet de la température et de la pression. Ce composé est un conducteur moléculaire quasi-1D ayant un riche diagramme de phase Pression-Température qui a été étudié essentiellement à la fin des années 80. Ce composé devient supraconducteur sous une pression hydrostatique de 7kbar avec une température critique  $T_c = 1.6\text{K}$  [1]. L'état fondamental de ce

composé est un état d'onde de densité de charge suivi par une phase supraconductrice qui apparaît sous l'effet d'une pression hydrostatique. Dans cette thèse nous nous sommes proposés de revisiter le diagramme de phase Pression-Température de  $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$  en étudiant ses propriétés en fonction de la pression et de la température avec un nouveau regard et différentes techniques expérimentales.

Le plan suivi dans cette thèse est le suivant : nous allons commencer dans le chapitre 1 par une introduction générale à la supraconductivité et ses propriétés les plus importantes, l'onde de densité de charge et ses caractéristiques. Nous présenterons également les composés les plus importants qui présentent des similitudes avec notre composé. Dans le chapitre 2, nous présenterons les différentes techniques de mesures utilisées au cours de cette thèse pour étudier les propriétés du  $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$  sous pression et en fonction de la température. Au cours du chapitre 3, nous présenterons tout d'abord la structure de bandes revisitée récemment par DFT puis les résultats expérimentaux obtenus liés aux états métalliques et onde de densité de charge et leur évolution en fonction de la pression. Nous discuterons à l'aide d'un premier diagramme de phase Température -Pression des différentes hypothèses de l'évolution de la structure de bandes et de la surface de Fermi de ce composé. Enfin, dans le chapitre 4, nous présenterons les résultats sur l'état supraconducteur qui apparaît à basse température et enfin le diagramme de phase final du  $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ .



# Chapitre 1

## Généralités sur les états onde de densité de charge et supraconductivité

Dans ce chapitre, nous commencerons par une brève présentation de la supraconductivité et de l'état d'onde de densité de charge dans différents matériaux. Il s'en suivra une discussion sur la coexistence entre la supraconductivité et l'état d'onde de densité de charge dans certains composés et nous finirons par une présentation du composé étudié dans cette thèse, le  $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ .

### 1.1 Qu'est ce que la supraconductivité ?

La supraconductivité a été découverte en 1911 par Kamerlingh Onnes dans le mercure. Dans un composé supraconducteur (SC), la résistivité s'annule à une température dite critique et notée  $T_c$ , signature de la transition de l'état métallique vers l'état SC. L'état SC est caractérisé par d'autres propriétés, tels que l'effet Meissner ou la quantification du flux magnétique. Dans la suite, nous allons brièvement présenter les propriétés caractéristiques de la supraconductivité.

#### 1.1.1 L'effet Meissner

Sous l'effet d'un champ magnétique extérieur, un composé SC est le siège de courants superficiels qui rendent le SC parfaitement diamagnétique. En d'autres termes, le champ magnétique est expulsé à l'extérieur du SC. En réalité, le champ magnétique décroît exponentiellement à l'intérieur d'un SC sur une longueur caractéristique  $\lambda$  dite longueur de

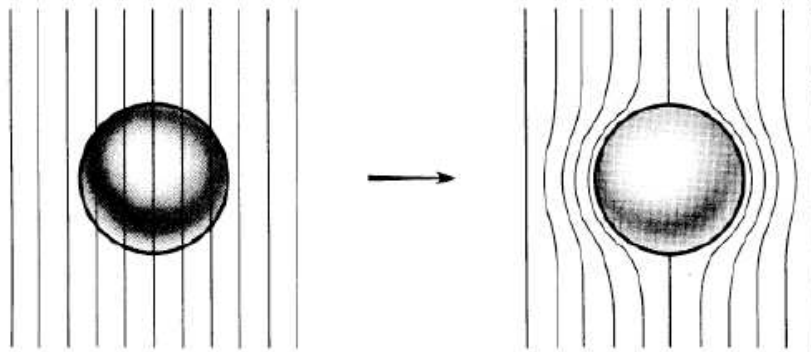


FIGURE 1.1: Effet Meissner dans une sphère supraconductrice. A gauche, la sphère est dans l'état métallique, à droite, la sphère est dans l'état supraconducteur.

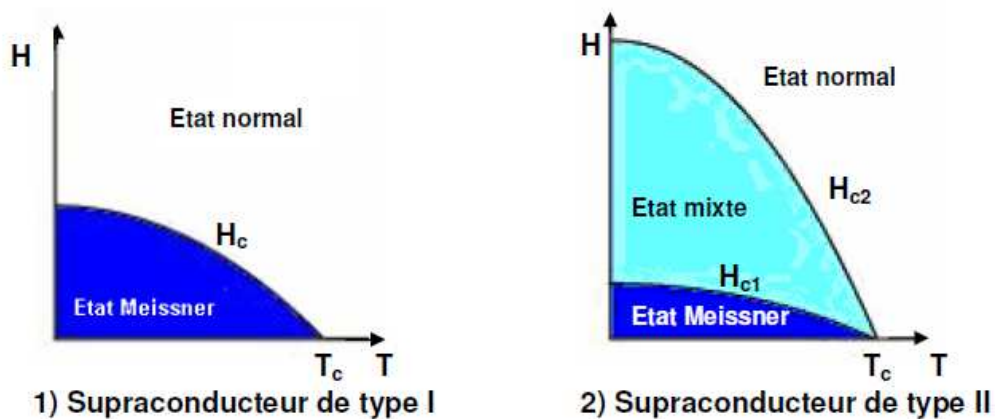


FIGURE 1.2: Diagramme de phase (champ magnétique, température) : à gauche, un SC de type I et à droite un SC de type II

pénétration de London. Pour mettre en évidence l'état supraconducteur, on doit observer non seulement la chute de la résistivité mais aussi l'effet Meissner (figure 1.1).

Cependant, un champ magnétique  $H_c$ , dit champ magnétique critique, peut ramener le SC vers son état normal. Il existe deux types de SC. Un SC de type I retrouve son état normal quand on lui applique un champ magnétique  $H > H_c$ . Lorsqu'on applique, à un SC de type II, il existe un champ magnétique  $H_{c1} < H < H_{c2}$  où le SC devient partiellement diamagnétique. Il est dans un état mixte où existent des régions normales entourées de tourbillons de paires supraconductrices SC, appelées vortex.

- $H_{c1}$  est dit champ magnétique critique de première pénétration.
- $H_{c2}$  est dit champ magnétique critique supérieur. Si le champ magnétique  $H$  appliqué est supérieur à  $H_{c2}$ , la SC est détruite (figure 1.2).

### 1.1.2 La théorie de Ginzburg et Landau

La théorie de Ginzburg et Landau (G-L) est la première approche phénoménologique et macroscopique de la supraconductivité. Basée sur la théorie des transitions de phase de Landau, elle décrit la transition SC.

Dans cette approche, l'état SC est considéré comme un condensat d'électrons appariés, sans friction. Ces électrons sont décrits par une fonction d'onde macroscopique  $\psi(1,2)$  qui s'annule pour  $T > T_c$ . Cette fonction d'onde complexe est le paramètre d'ordre de la phase SC ayant une amplitude et une phase bien définies, cette dernière décrit la cohérence de phase de toutes les paires électrons SC.

Au voisinage de la transition SC, l'amplitude du paramètre d'ordre  $\psi(1,2)$  varie peu spatialement et l'énergie libre peut donc être développée en puissance de ce dernier.

On définit le paramètre  $\kappa$  de G-L par :  $\kappa = \lambda/\xi$ .  $\xi$  est dite longueur de corrélation et représente la longueur caractéristique des variations du paramètre d'ordre, définie par  $\xi = \xi_0/\sqrt{1 - T/T_c}$  où  $\xi_0 = \xi(T = 0)$  est la longueur de cohérence.

La théorie de G-L reste valide dans la limite des petites variations du paramètre d'ordre, c'est-à-dire qu'elle ne l'est plus dans le régime des fortes fluctuations [2].

### 1.1.3 La théorie BCS

La théorie BCS, élaborée par les trois physiciens Bardeen, Cooper et Schrieffer en 1957, est la première théorie microscopique expliquant le mécanisme qui induit la SC. Cette théorie s'applique aux supraconducteurs conventionnels [3].

La théorie BCS s'inspire de la théorie de Cooper établie en 1956 [4] selon laquelle deux électrons proches de la surface de Fermi et dont l'énergie  $|\varepsilon_k| - \varepsilon_F < \hbar\omega_D$ , où  $\omega_D$  est la pulsation de Debye et  $E_F$  est l'énergie de Fermi, et de vecteurs d'onde  $\{\vec{k} \uparrow; -\vec{k} \downarrow\}$  peuvent avoir une interaction effective attractive à travers les phonons du réseau cristallin et former une paire de Cooper. Il en résulte l'ouverture d'un gap  $\Delta$  dans le spectre des énergies. Dans une approximation de champ moyen et de couplage électron-phonon faible, on montre que le gap SC à température nulle vérifie :  $\Delta_0 = 1.76 * k_B T_c$ .

On note également que la longueur de cohérence à température nulle est donnée par :  $\xi_0 = \hbar v_F / \pi \Delta_0$ , où  $v_F$  est la vitesse de Fermi et la longueur de pénétration à température nulle est :  $\lambda_0 = \sqrt{(mc^2 / 4\pi n_s e^2)}$ , où  $m$  est la masse des électrons,  $n_s$  est la densité de porteurs,  $c$  la vitesse de la lumière et  $e$  la charge de l'électron.

La théorie BCS prévoit une  $T_{c,max}$  entre 30 et 40 K pour les composés supraconducteurs. Cependant, la découverte des SC à haute température critique est la preuve que d'autres mécanismes, autres que l'interaction électron-phonon, peuvent être responsables de l'apparition de la SC.

### 1.1.4 L'effet Josephson

L'effet Josephson a été prédit en 1962 par B. D. Josephson [5] et observé pour la première fois expérimentalement par P. W. Anderson et J. M. Rowell en 1963 [6]. Cet effet est caractérisé par l'apparition spontanée d'un courant électrique dans une jonction SIS (Supraconducteur-Isolant-Supraconducteur) ou SNS (Supraconducteur-Normal-Supraconducteur). Ce courant est dû au passage de paires appariés (paires de Cooper) à travers la barrière. Bien évidemment, l'effet Josephson a été observé dans d'autres structures, comme dans le cas de deux supraconducteurs séparés par une région dont la largeur est plus petite que la longueur de cohérence, ou dans le cas d'une supraconductivité affaiblie par le désordre (cas des supraconducteurs à haute température critique où existent des joints de grains).

Dans le cas d'un matériau supraconducteur conventionnel de type BCS contenant des jonctions, c'est-à-dire des régions SC séparées par des régions isolantes ou métalliques, Josephson a établi une relation entre le maximum du courant supraconducteur,  $I_0$ , et la résistance normale,  $R_N$ , de la région isolante ou métallique :  $R_N I_0 = \pi \Delta / 2e$  [5], où  $\Delta$  est le gap SC à la température considérée.

Dans le cas d'une jonction SNS, existent deux effets : l'effet de proximité direct, caractérisé par la réduction de la densité de paires de Cooper coté supraconducteur de la jonction, et l'effet de proximité inverse, caractérisé par l'extension des propriétés du supraconducteur dans le métal. Le mécanisme qui contrôle l'effet de proximité, et donc le transport des électrons pour les énergies inférieures à l'énergie du gap supraconducteur, entre le supraconducteur et le métal est appelé réflexion d'Andreev [7]. Lorsqu'un électron dont l'énergie est inférieure à celle du gap supraconducteur arrive à l'interface d'un métal normal et d'un supraconducteur, alors l'électron ne pouvant pénétrer dans la région supraconductrice va être réfléchi sous la forme d'un trou d'énergie et de spin opposés à ceux de l'électron. La réflexion d'Andreev permet de convertir un courant d'électrons dans un métal normal en un super-courant de paires de Cooper dans le supraconducteur.

L'étude de l'effet Josephson s'avère être un très bon moyen pour sonder les propriétés d'un supraconducteur.

### 1.1.5 Classifications des différents types de SC

On a mentionné plus haut, que, dans la phase SC, le paramètre d'ordre de la paire d'électrons est la fonction d'onde  $|\psi(1, 2)\rangle$ . Dans l'échange des deux électrons, cette fonction d'onde est antisymétrique et s'écrit comme le produit d'une fonction orbitale et d'une fonction de spin :

$$|\psi(1, 2)\rangle = |\varphi(1, 2)\rangle \otimes |\chi(1, 2)\rangle \quad (1.1)$$

On définit  $S$  la somme des spins des deux électrons et  $S_z$  sa projection sur l'axe  $z$ . Ces deux électrons ont un spin  $1/2$  avec deux orientations possibles up ou down.  $S$  prend deux valeurs possibles : 1 ou 0.

Si  $S=0$  et  $S_z = 0$ , c'est l'état singulet, et la fonction de spin sera donnée par :

$$|\chi(1, 2)\rangle = 1/\sqrt{2}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) \quad (1.2)$$

Cette fonction est antisymétrique et par conséquent la fonction orbitale doit être symétrique. Dans ce cas, on dit que le paramètre d'ordre est de type singulet fonction d'onde de type s ou d.

Si  $S=1$ , c'est l'état triplet, alors la fonction de spin est symétrique :

$$|\chi(1, 2)\rangle = |\uparrow\uparrow\rangle, \quad S_z = 1 \quad (1.3)$$

$$|\chi(1, 2)\rangle = 1/\sqrt{2}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle), \quad S_z = 0 \quad (1.4)$$

$$|\chi(1, 2)\rangle = |\downarrow\downarrow\rangle, \quad S_z = -1 \quad (1.5)$$

Par conséquent, la fonction orbitale doit être antisymétrique et le paramètre d'ordre est dit de type triplet avec la fonction d'onde de type p ou f.

Dans le cas d'un SC où le paramètre d'ordre est de type singulet, les spins étant orientés dans des sens opposés, l'application d'un champ magnétique de l'ordre de  $H_{P(T=0)} = 1.84T_{C(H=0)}$  appelé limite de Pauli où  $H$  est en Tesla, permet de briser la paire de Cooper. Dans le cas d'un paramètre d'ordre de type triplet, le champ magnétique appliqué doit être plus fort pour briser la paire de Cooper s'il est orienté dans le même sens que celui des spins [8] [9].

Ainsi, dans les SC organiques, où la  $T_c$  est de l'ordre de 2K, on s'attend à un champ magnétique de Pauli de l'ordre de 4T.

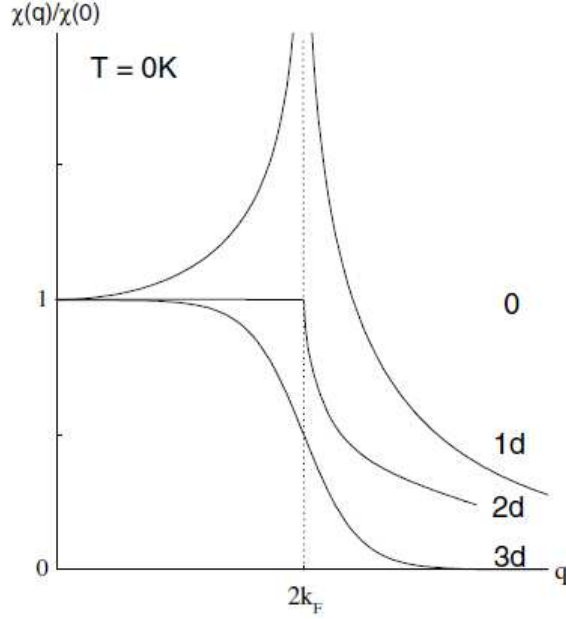


FIGURE 1.3: Fonction de réponse de Lindhard à température nulle pour  $D=1, 2$  et  $3$ .

## 1.2 L'onde de densité de charge

Pour comprendre ce qu'est une onde de densité de charge (ODC), on va commencer par rappeler la transition de Peierls. Un gaz d'électrons est décrit par la susceptibilité électronique qui s'écrit pour un système à  $D$ -dimensions, dans le cadre de la réponse linéaire, sous la forme :

$$\chi(q) = \int \frac{dk}{(2\pi)^D} \frac{f_{\epsilon_k} - f_{\epsilon_{k+q}}}{\epsilon_k - \epsilon_{k+q}} \quad (1.6)$$

où  $f$  est la fonction de distribution de Fermi-Dirac et  $\epsilon_k = \frac{k^2}{2m}$  l'énergie de l'électron de vecteur d'onde  $k$ . Cette équation est connue sous le nom de fonction de Lindhard. Pour un gaz d'électrons à 1D :

$$\chi(q) = -e^2 n(\epsilon_F) \ln \left[ \frac{q + 2k_F}{q - 2k_F} \right] \quad (1.7)$$

où  $n(\epsilon_F) = 1/\pi\hbar v_F$  est la densité d'électrons au niveau de Fermi.

Il est clair que la fonction de réponse de Lindhard à 1D  $\chi(q)$  (équation 1.8) diverge pour  $q=2k_F$  (figure 1.3). Ceci implique qu'à température nulle, le gaz d'électrons à 1D est instable vis-à-vis de la formation d'une modulation de la densité des électrons. Cependant, à 2D, il n'existe, pour  $\epsilon_k = \frac{k^2}{2m}$ , qu'une singularité dans la dérivée à  $2k_F$  et un point d'inflexion à 3D. Donc un

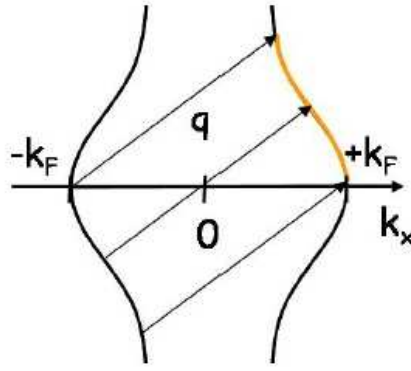


FIGURE 1.4: Surface de Fermi pour un gaz d'électrons quasi-1D.

système de basse dimensionnalité est plus favorable à l'apparition d'une instabilité du système électronique.

La surface de Fermi d'un système 1D est formée par deux plans parallèles aux vecteurs d'ondes  $\pm k_F$ , ce qui facilite leur emboîtement lorsque la surface de Fermi est translatée par un vecteur d'onde  $2k_F$ . Cette propriété de symétrie est appelée "nesting" en anglais, mais nous utiliserons le terme français, emboîtement, dans toute la thèse. Cette propriété est assurée lorsque la relation de dispersion vérifie  $E_k - E_F = -(E_{k+Q} - E_F)$ , dans ce cas  $\vec{Q} = 2\vec{k}_F$  est le vecteur de translation entre les deux parties qui s'emboîtent. Pour un système 2D, l'emboîtement est moins facile et n'englobe pas toute la surface de Fermi.

Dans la réalité, les systèmes étudiés ne sont pas purement 1D, mais considérés comme quasi-1D à cause de la délocalisation des électrons dans d'autres directions suite au bon recouvrement des orbitales atomiques. Par conséquent, la surface de Fermi sera plus gondolée (figure 1.4). Le nesting reste quand même important et pour  $\vec{q} = (2k_F, q^\perp)$  la fonction de Lindhard en température est donnée par :

$$\chi(q = 2k_F) = -e^2 n(\varepsilon_F) \ln \left[ \frac{1.114 \varepsilon_F}{k_B T} \right] \quad (1.8)$$

La température de transition sera atteinte lorsque la susceptibilité électronique, c'est à dire la réponse du système, sera suffisante pour favoriser une distorsion du réseau cristallin.

Le gaz d'électrons va interagir avec le réseau à travers les phonons. Cette interaction est décrite par l'Hamiltonien de seconde quantification [10] :

$$H = \sum_{k,q,\sigma} \varepsilon_k a_{k\sigma} a_{k\sigma}^\dagger + \sum_{q\sigma} \hbar\omega_q b_q^\dagger b_q + \sum_{k,q,\sigma} g(k) a_{k+q,\sigma}^\dagger a_{k\sigma} (b_q + b_{-q}^\dagger) \quad (1.9)$$

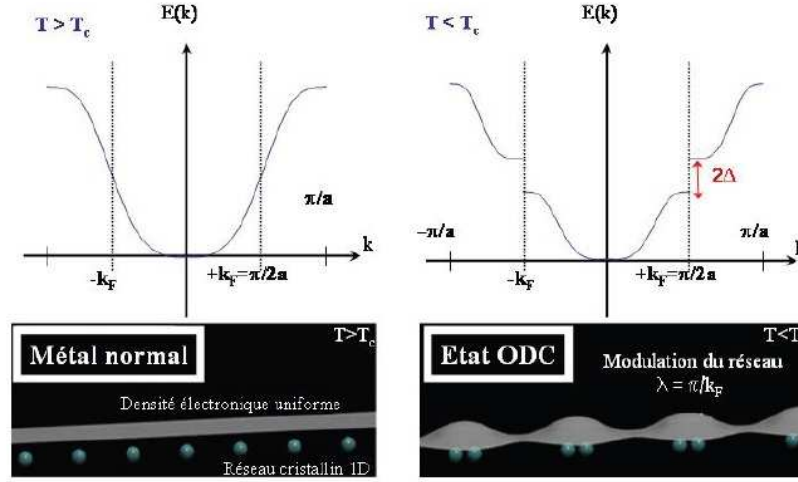


FIGURE 1.5: Ouverture d'un gap dans le spectre d'énergie en dessous de la température de transition de Peierls dans un système quasi-1D [12].

où  $a_k^+$  et  $a_k$  sont les opérateurs de création et d'annihilation des électrons d'état de Bloch de vecteur d'onde  $k$  et d'énergie  $\varepsilon_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ ,  $b_q^+$  et  $b_q$  sont les opérateurs création et annihilation de phonons de vecteur d'onde  $q$  et d'énergie  $\omega_q$  décrivant les vibrations des ions du réseau,  $\sigma$  le moment de spin et  $g$  est la constante de couplage électron - phonon. Le premier terme de cette équation décrit le gaz d'électrons libres, le deuxième les excitations des phonons du réseau et le troisième les interactions entre électrons et phonons. Cet Hamiltonien est appelé Hamiltonien de Fröhlich [11].

A cause du couplage électron-phonon et de la divergence de la fonction de Lindhard pour un vecteur d'onde  $2k_F$  pour un système quasi-1D, une anomalie dite de Kohn, va apparaître dans le spectre d'excitations des phonons pour ce vecteur d'onde entraînant l'amollissement d'un mode de phonons à une température donnée dite température critique de transition notée  $T_{CP}$ . Dans le cadre de la théorie de champ moyen, cette température est donnée par :

$$k_B T_{CP}^{CM} = 1.14 \epsilon_0 e^{-\frac{1}{\lambda}} \quad (1.10)$$

où  $\lambda = g^2 n(\varepsilon_F) / \hbar \omega_{2K_F}$  est la constante de couplage électron-phonon sans dimension. Ceci va engendrer la distorsion du réseau cristallin et donc l'ouverture d'un gap d'énergie au niveau de Fermi et le système devient donc isolant ou semi-conducteur (figure 1.5). Dans la théorie de champ moyen, ce gap sera donné par :



$$2\Delta = 3.52k_B T_{CP}^{CM} \quad (1.11)$$

L'ouverture de ce gap d'énergie au niveau de Fermi va tendre à réduire l'énergie des électrons qui vont suivre la distorsion du réseau cristallin qui va donc s'accompagner par une modulation de la densité de charge (figure 1.5). Cette transition est appelée Onde de Densité de Charge (ODC). Une instabilité de Peierls est en fait une transition électronique de type métal isolant qui entraîne une transition cristalline du réseau et l'ouverture d'un gap d'énergie au niveau de Fermi à travers la relation de dispersion du gaz d'électrons.

Une onde de densité de charge (ODC) est donc une instabilité caractéristique des systèmes 1D qui apparaît en dessous d'une température critique  $T_{ODC}$ . Cette instabilité est générée par les interactions électron-phonon dans le système ce qui crée une modulation spontanée du réseau cristallin, avec un vecteur d'onde  $2k_F$ , engendrant l'abaissement de l'énergie des électrons et donc la modulation de la densité d'électrons du système. Cette phase ordonnée a été étudiée en premier par Fröhlich en 1954 [11] et par Peierls en 1955 [13].

Dans la suite, nous allons présenter des matériaux SC dans lesquels on a observé l'ODC et enfin des matériaux dans lesquels on a mis en évidence la coexistence de la SC et de l'ODC.

## 1.3 Les matériaux supraconducteurs

La SC a été observée dans de nombreux métaux et alliages et composés synthétiques. Au cours du siècle dernier, la  $T_c$  n'a pas cessé d'augmenter dans l'espoir final de découvrir la SC à température ambiante. Sur la figure 1.6, on peut voir l'évolution de la  $T_c$  au fil des années.

### 1.3.1 Les cuprates

Au fil des années, on a découvert la supraconductivité dans beaucoup de matériaux. Dans les métaux purs (comme Pb, Sn, In, Nb...), la température critique de transition  $T_c$  est faible, ne dépassant pas les 10K. Dans les SC conventionnels (tels que le NbN, Nb<sub>3</sub>Sn etc...) la  $T_c$  est plus élevée mais sature vers 25K.

En 1986, Bednorz et Müller observent la SC dans le système Ba-La-Cu-O avec une  $T_c = 30K$  [14]. Et alors que la théorie BCS, dont le mécanisme est lié au couplage électron phonon, prévoyait une  $T_{c,max}$  de 40K, en 1987 la SC a été observée dans le composé YBaCuO avec  $T_c = 93K$ . Ces composés à base de plans  $CuO_2$  sont appelés cuprates. Par la suite, d'autres composés

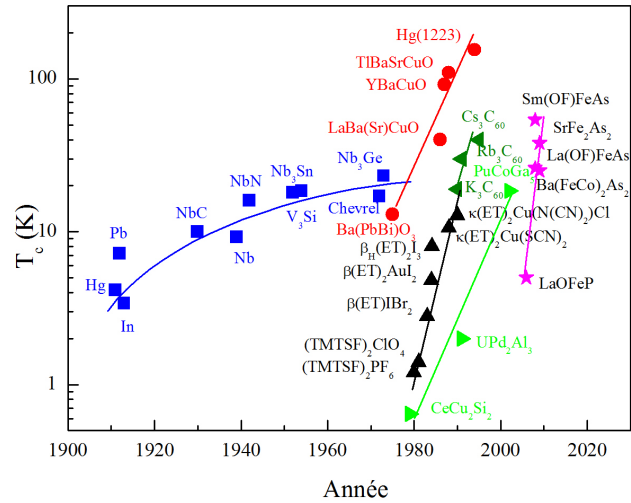


FIGURE 1.6: Evolution de la température critique  $T_C$  en fonction des années dans les supraconducteurs

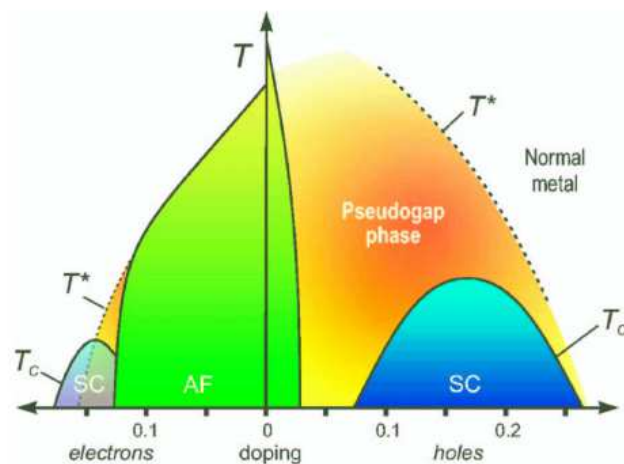


FIGURE 1.7: Diagramme de phase (température, dopage) des Supraconducteurs à haute température critique dopés en trous ou électrons

à base de plans  $\text{CuO}_2$  ont été découverts avec une  $T_c$  de plus en plus élevée. La température la plus élevée qui a été enregistrée jusqu'en 1994 est de 135K à pression ambiante dans le  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+x}$  [15] et 164K sous une pression de 31GPa [16]. Les cuprates sont des SC non conventionnels de type II. Dans ces composés, la  $T_c$  est élevée, les longueurs de cohérence sont assez petites  $\approx 1\text{nm}$  dans les plans  $\text{CuO}_2$ , il existe une forte anisotropie des paramètres physiques et le gap SC est anisotrope de symétrie d.

Les cuprates sont des composés lamellaires contenant un ou plusieurs plans  $\text{CuO}_2$ , dont les propriétés physiques dépendent fortement du dopage en trous ou électrons. Le diagramme de phase généralisé (température, dopage) des Supraconducteurs à haute température critique (SHTC) (figure 1.7) est riche en phases. Il faut noter que la SC est proche d'une phase antiferromagnétique (AF) qui a certainement un rôle important dans l'origine de la SC dans ces composés. Dans les cuprates dopés aux trous, la phase métallique qui précède la SC présente un pseudogap. Cette appellation est due à la diminution de la densité d'états au niveau de Fermi avec transfert de la densité vers de plus hautes énergies mais la densité d'états ne tombe pas à zéro contrairement à ce qui se passe en présence d'un "vrai" gap. Ce pseudogap a fait l'objet de beaucoup d'études expérimentales et théoriques afin de trouver le lien entre cet état non conventionnel de l'état normal et l'apparition de la supraconductivité. Cette question est encore l'objet de grandes controverses.

### 1.3.2 Les chalogogénures

Les chalogogénures sont des composés chimiques comprenant un chalcogène (oxygène, soufre, sélénium ou tellure) en tant qu'ion négatif. Au sein de cette famille de composés, existent les dichalcogénides,  $\text{NbSe}_2$  et  $\text{NbS}_2$ , et les trichalcogénides,  $\text{NbSe}_3$ . Ce sont des composés inorganiques et des métaux de transitions.

Les dichalcogénides  $\text{MX}_2$  sont des composés métalliques formés de métaux de transition M (M = Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W), associés à des atomes chalcogènes X (X = S, Se, Te). Ces composés ont une structure cristalline lamellaire composée de couches MXM faiblement liées entre elles ce qui nous pousse à les considérer comme des systèmes quasi-bidimensionnels. Cependant, les modèles utilisés pour les décrire sont des modèles tridimensionnels fortement anisotropes. Dans certains dichalcogénides, nous avons observés un état ODC et une SC qui apparaît à plus basse température. En 1974, Wilson *et al.* ont mis en évidence une ODC non 1D dans  $\text{TaS}_2$ ,  $\text{TaSe}_2$  et  $\text{NbSe}_2$  [17] malgré un comportement métallique qui continue en dessous de la température de transition vers l'état ODC.

$\text{NbSe}_2$  et  $\text{NbS}_2$  sont deux dichalcogénides isostructuraux. Cependant, dans le premier on a observé une SC qui est en compétition avec un état ODC alors que dans le deuxième il y a que

la SC sans ODC. Corcoran *et al.* [18] et Johannes *et al.* [19] ont effectué des calculs de structure de bandes du NbSe<sub>2</sub> dans le cadre de l'approximation de la densité locale mettant en évidence l'existence de trois bandes au niveau de Fermi ce qui fait apparaître cinq feuilletts à la surface de Fermi. Dans ce composé, une ODC apparaît à  $T = 33\text{K}$  [20] au vecteur d'onde  $q = ((1-\delta)a^*/3, 0, 0)$  où  $\delta \ll 1$  est l'incommensurabilité du vecteur d'onde et  $a^* = 4\pi/\sqrt{3}a$  [21]. Étant donné que les mesures d'ARPES ne détectent pas le gap malgré la haute température de transition, le gap ne doit pas s'ouvrir sur la totalité de la surface de Fermi, mais que sur une partie.

Une étude menée par P. Diener pendant sa thèse [12] sur les deux composés NbSe<sub>2</sub> et NbS<sub>2</sub> suggère un caractère multi-bandes de la supraconductivité avec la présence de plusieurs gaps à la surface de Fermi en écartant l'influence de l'état ODC qui apparaît dans le NbSe<sub>2</sub> et non dans le NbS<sub>2</sub>.

Le NbSe<sub>3</sub> est un trichalcogénide formé de chaînes de Niobium enfermées dans des cages de sélénium empilées le long de la direction  $b$ . D'un point de vue de la structure cristalline et des interactions moléculaires, le composé est quasi-1D, présentant une surface de Fermi avec d'importantes propriétés d'emboîtement. En effet, des mesures de rayons X effectuées sur ce composé [22] montrent une première transition de type ODC sur une première chaîne du NbSe<sub>3</sub> à  $T_1 = 145\text{K}$  au vecteur d'onde  $\pm q_1 = (0, 0.241, 0)$ , et une deuxième transition sur une autre chaîne à  $T_2 = 59\text{K}$  au vecteur d'onde incommensurable  $\pm q_2 = (0.5, 0.26, 0.5)$ . Les mesures de résistivité sur NbSe<sub>3</sub> montrent deux anomalies aux températures de transition de l'apparition des ODC.

### 1.3.3 Les pnictides

Les pnictures ou oxy-pnictures sont des composés à base de fer et de couches d'oxy-pnictures LaOFeP dans lesquels l'équipe japonaise du professeur Hosono ont découvert la SC en 2006 avec  $T_c=4\text{K}$  [23]. En fonction du dopage, la  $T_c$  augmente considérablement, mais n'a pas encore atteint la température de l'azote liquide(77K). On peut citer comme exemple  $T_c^{max} = 26\text{K}$  dans LaO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub>FeAs [24],  $T_c^{max} = 38\text{K}$  dans Ba<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> [25] et  $T_c^{max} = 55\text{K}$  dans SmO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub>FeAs [26].

Le point commun dans cette famille de composés est une structure lamellaire comme dans les cuprates avec des couches en plans d'atomes de fer, ainsi qu'une structure électronique en multibandes et spécialement une phase magnétique à proximité de la supraconductivité. Sur la figure 1.8 sont représentés les diagrammes de phase température-dopage des deux composés CeFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub> et LaO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub>FeAs. Ils montrent qu'en fonction du dopage on passe d'une phase magnétique, pouvant être antiferromagnétique ou une onde densité de spin, à un état ordonné SC.

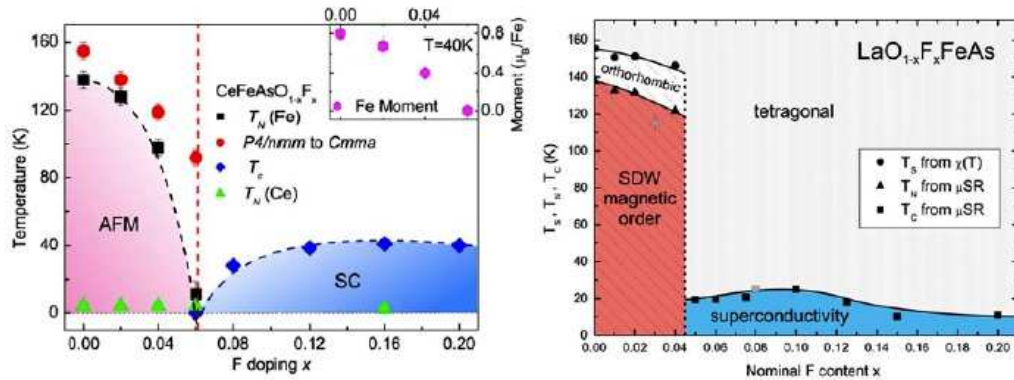


FIGURE 1.8: Diagramme de phase des composés  $\text{CeFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  et  $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$  dopés au Fluor.

A relativement haute température, ces composés montrent un comportement métallique mais ils restent de mauvais métaux. Cependant leur métallicité est améliorée avec le dopage. Les différentes mesures de transport effectuées sur ces composés montrent que les interactions électrons - électrons sont dominantes. Ces propriétés varient fortement avec le dopage.

## 1.4 Les conducteurs moléculaires

Les conducteurs moléculaires ont été découverts en 1954. Ils sont construits en forme de blocs de chaînes moléculaires dont les orbitales moléculaires  $\pi$  présentant un excellent recouvrement intermoléculaire dans tout le cristal permettant ainsi la délocalisation des électrons. L'intérêt porté à ces conducteurs est devenu plus important après la suggestion de Little en 1964 [27] que l'arrangement des chaînes de conductrices en forme de blocs dans une direction donnée pourrait faire apparaître la supraconductivité dans ces matériaux. La dimensionnalité des propriétés de transport de ces conducteurs est contrôlée par l'arrangement géométrique des empilements des chaînes dans le réseau du cristal. Il a été montré que le recouvrement des orbitales est plus important dans la direction des empilements qu'entre eux. Les conducteurs moléculaires 1D ou quasi-1D sont des systèmes à bandes étroites où les corrélations sont donc importantes. Il existe principalement deux échelles d'énergie : l'intégrale de saut longitudinale  $t_{//}$  et l'énergie d'interaction électron-électron sur site  $U$ . Ces corrélations sont importantes pour des remplissages de bandes commensurables à relativement basse pression avec un état fondamental qui est isolant de Mott, antiferromagnétique à basse température.

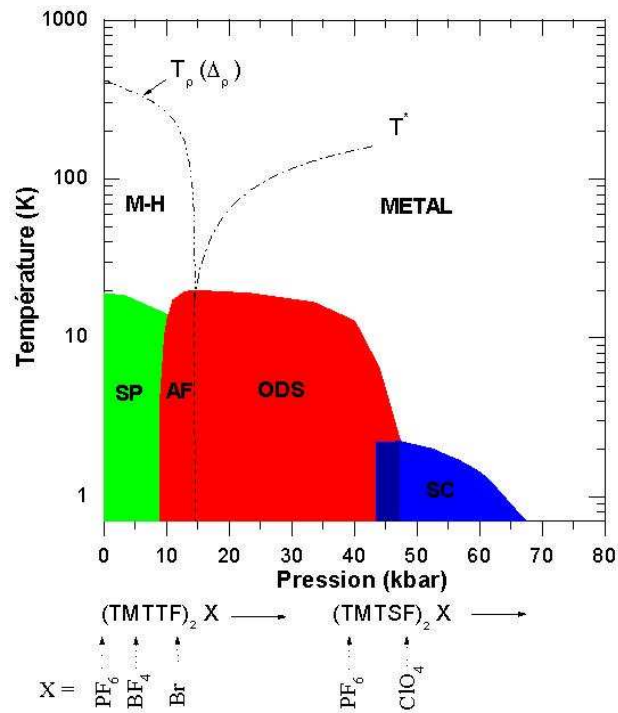


FIGURE 1.9: Diagramme de phase des composés Température -Pression des composés  $(TM)_2 X$  [28].

### 1.4.1 Les $(TM)_2X$

Parmi les conducteurs moléculaires, existe la famille de conducteurs isostructuraux  $(TM)_2X$ , où TM représente les molécules TMTTF et TMTSF, caractérisés par une forte anisotropie où  $t_a \gg t_b \gg t_c$ , donnant naissance à une surface de Fermi quasi-1D. La famille de  $(TMTSF)_2X$  ( $X = PF_6; NO_3; ClO_4$ ) a une structure cristalline isomorphe. Les empilements des molécules sont arrangés de façon à ce que la distance entre les atomes de soufre Se des empilements voisins soit courte. Le long de l'axe a, les composés présentent une dimérisation, spécifique à cette famille. Elle induit l'ouverture d'un gap dans la structure électronique de bandes. Dans la famille  $(TM)_2X$ , l'anion occupe la position de centre d'inversion. Par conséquent, la mise en ordre anionique joue un rôle important pour les propriétés électroniques du cristal et donc pour la conductivité. La supraconductivité est stabilisée dans ces conducteurs à basse température et à haute pression malgré de fortes corrélations à basses pressions qui induisent un état isolant [29]. Parmi ces composés,  $(TMTSF)_2PF_6$  devient supraconducteur sous une pression de 9kbar [30], alors que  $(TMTSF)_2ClO_4$  est supraconducteur à pression ambiante avec  $T_c = 1.2K$  [31]. Un diagramme de phase générique Pression - Température des  $(TM)_2 X$  montre qu'on peut passer d'une phase à une autre dans un même composé en appliquant une pression hydrostatique (figure

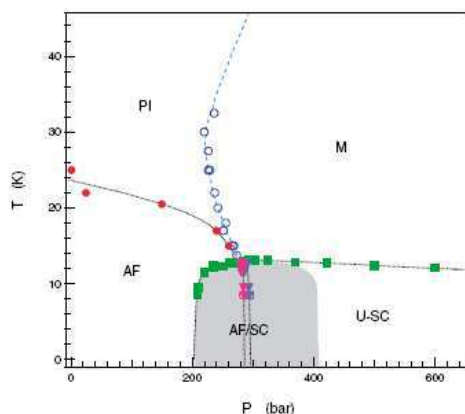


FIGURE 1.10: Diagramme de phase pression-température du composé  $\kappa$ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$ ]Cl . PI = Isolant paramagnétique, AF = Antiferromagnétisme, M = Métal, U-SC = Supraconductivité non conventionnelle.

1.9).

Un calcul de la structure de bandes a été réalisé par Grant [32] se basant sur les intégrales de saut montre que, dans cette famille, les interactions intrachaines,  $t_S$ , sont beaucoup plus importantes que celles interchaines,  $t_I$  ( $t_S \approx 20 t_I$ ) [33] [34]. Alors que (TMTSF) $_2$ ClO $_4$  est bon conducteur à température ambiante, où  $\sigma_{\parallel} \approx 500 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ , et devient supraconducteur à 1.2K [31], (TMTTF) $_2$ PF $_6$  devient semiconducteur en refroidissant et n'est pas aussi bon conducteur à l'ambiante à cause des corrélations électron-électron plus marquées (partie gauche du diagramme de phase) ( $\sigma_{\parallel} \approx 30 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) [35].

Dans d'autres conducteurs moléculaires considérés quasi-2D, la supraconductivité a été observée avec une  $T_C$  plus élevée où la conduction est plus importante dans les plans ( $t_{ab} \gg t_c$ ). Dans la famille des (BEDT-TTF) $_2$ X, la  $T_C$  est plus élevée que dans les quasi-1D, elle est au dessus de 8K pour X=I $_3$  [36] [37] et au dessus de 10K pour X=Cu(SCN) $_2$  [38], Cu[N(CN) $_2$ ]Cl [39] et Cu[N(CN) $_2$ ]Br [40] (diagramme de phase sur la figure 1.10).

Nous verrons au cours de cette thèse que ces composés ont certaines propriétés similaires à celles du composé étudié, le TTF[Ni(dmit) $_2$ ] $_2$  .

## 1.4.2 Le TTF-TCNQ

Ce n'est qu'au début des années 70 que les conducteurs moléculaires ont connu un vrai succès avec la découverte des molécules TTF (donneur d'électrons) et TCNQ (accepteur

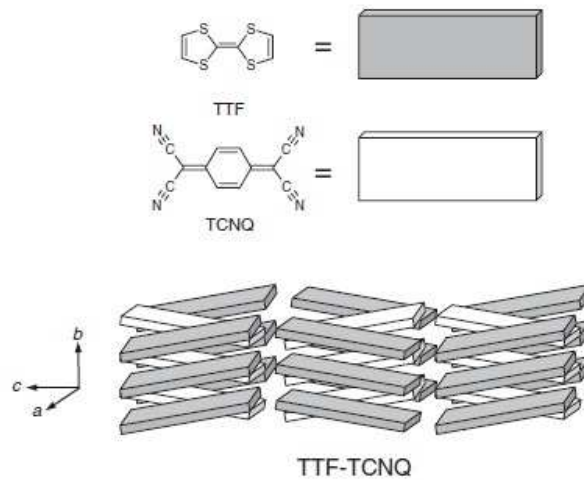


FIGURE 1.11: Structure moléculaire des molécules TTF et TCNQ et structure cristalline schématique du TTF-TCNQ [41].

d'électrons). La molécule TCNQ est planaire, diamagnétique et électriquement neutre. Elle est plus apte à recevoir un électron qu'à en donner. La molécule TTF est aussi planaire riche en électrons, ce qui en fait un meilleur donneur.

Les propriétés individuelles de chaque molécule font du complexe ionique TTF-TCNQ un cristal à transfert de charge intéressant à étudier. Le transfert de charge de ce complexe a été déterminé par des mesures de rayons X [42], il vaut 0.55 à 300K et passe à 0.59 à 59K. En cristallisant, les molécules de TTF et TCNQ forment des empilements distincts (figure 1.11). Les orbitales moléculaires  $\pi$  perpendiculaires au plan de la molécule des molécules externes partiellement remplies se recouvrent formant une bande d'énergie. Ces bandes partiellement remplies peuvent engendrer par la suite un comportement métallique. Malgré le fait que TTF-TCNQ forme un cristal 3D, c'est un conducteur quasi-1D. Ceci est dû au fait que, les orbitales dans la direction de l'empilement de chaînes interagissent fortement et très peu dans les directions transverses.

Selon les mesures de résistivité électrique (figure 1.12), le TTF-TCNQ montre, à pression ambiante, un comportement métallique à haute température et trois transitions distinctes. A 53K, les chaînes de TCNQ présentent une transition ODC commensurable dans la direction transverse aux chaînes (longueur d'onde  $\lambda$  de valeur  $2a$ ), incommensurable le long des chaînes (valeur 0.389  $b$ ). En dessous de 49K, les chaînes de TTF et TCNQ présentent une ODC incommensurable (selon  $a$ , la longueur d'onde augmente de 2 à 3.5  $a$ , selon  $b$ , la longueur d'onde est inchangée). En dessous de 38K, l'ODC devient commensurable selon  $a$  (valeur  $4a$ ) et reste inchangée selon  $b$ . En fonction de la pression ces transitions évoluent de façon remarquable (figure 1.13). Au dessus de 15kbar,



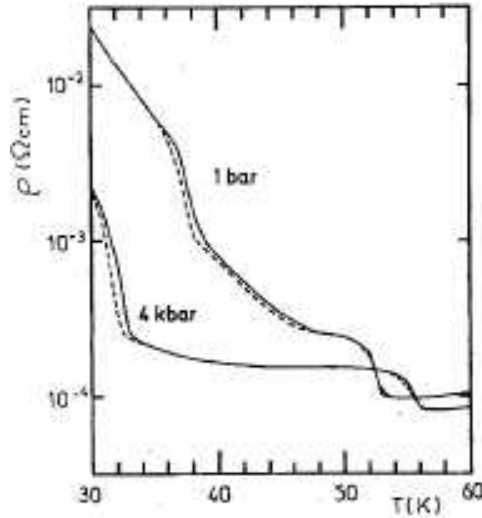


FIGURE 1.12: Résistivité de TTF-TCNQ en fonction de la température à 1 bar et 4 kbar [41].

ces trois transitions fusionnent en une seule. Il a été observé que le vecteur d'onde  $2k_F$  change de  $0.295b^*$  à pression ambiante à une valeur  $1/3 b^*$  qui est une commensurabilité modulée de périodes du vecteur  $b$  du réseau. A 17kbar le vecteur d'onde devient commensurable et le reste jusqu'à 21kbar. Au dessus de 21kbar, le vecteur de nesting  $2k_F$  augmente à nouveau, redevient incommensurable et la transition redevient du second ordre. TTF-TCNQ présente une ODC et aucune SC n'a été détectée même aux plus hautes pressions même quand l'ODC a été détruite (figure 1.13).

## 1.5 Le TTF[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, état de l'art

### 1.5.1 Structure cristalline et interactions dans TTF[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>

Le TTF[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> est un sel à transfert de charge, appartenant à la catégorie donneur (TTF ou tétrathiafulvalène)-accepteur (Ni(dmit)<sub>2</sub> où dmit est le groupe 1,3-dithia-2-thione-4,5-dithiolato). Ce conducteur moléculaire a été synthétisé dans les années 80 par Bousseau *et al.* [43]. Ces monocristaux sont obtenus par une interdiffusion lente des solutions saturées de (TTF)<sub>3</sub>(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> et (n-Bu<sub>4</sub>N)[Ni(dmit)<sub>2</sub>]. La structure cristalline du TTF[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> a été déterminée par diffraction de rayons X. Au cours de sa thèse Sylvie Hebrard- Brachhetti [44] a pu déterminer les paramètres de maille du cristal et leur évolution en fonction de la température. Dans la gamme [12 – 300]K, le cristal garde une symétrie monoclinique quelle que soit la température et cristallise dans le groupe d'espace  $C 2/c$ . Dans toute cette thèse, dans un souci de simplification, nous

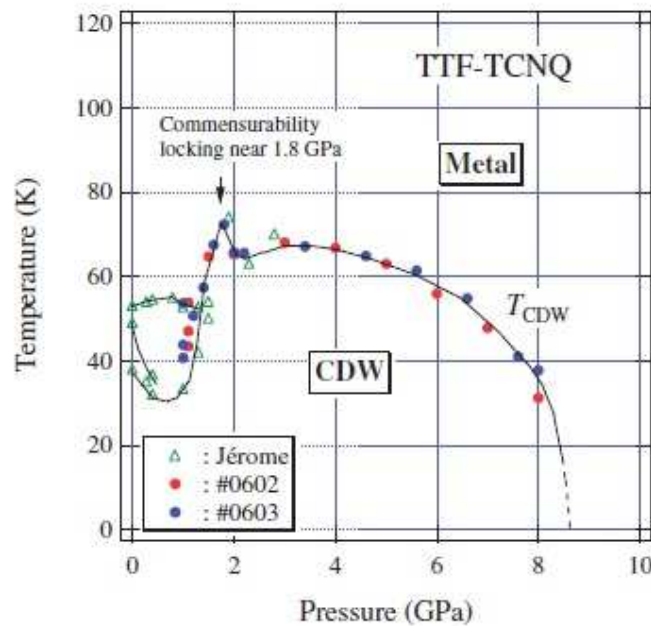


FIGURE 1.13: Diagramme de phase du TTF-TCNQ [41].

considèrerons que la structure est orthorhombique ce qui simplifiera les définitions des directions transverses à une direction donnée.

Le motif cristallin du  $TTF[Ni(dmit)_2]_2$  est formé d'un ion  $Ni(dmit)_2^{-\rho/2}$  en position centrale et d'un demi-ion  $TTF^{+\rho}$  (figure 1.14), le milieu de la double liaison  $C=C$  étant un centre de symétrie et  $\rho$  le transfert de charge entre TTF et  $Ni(dmit)_2$ . Les différents éléments de symétrie donnent huit ions  $Ni(dmit)_2^{-\rho/2}$  et quatre ions TTF par maille élémentaire. Les conformations des ions  $TTF^{+\rho}$  et  $Ni(dmit)_2$  sont invariantes avec la température. Dans le plan  $ac$ , des molécules de TTF alternent avec des blocs de molécules de  $Ni(dmit)_2$  le long de l'axe cristallographique  $a$ . Ces molécules s'empilent dans la direction cristallographique  $b$  pour donner naissance à des colonnes de cations TTF alternées avec des anions  $Ni(dmit)_2$ . Cet axe  $b$  est l'axe d'allongement du cristal. Les premières études structurales du  $TTF[Ni(dmit)_2]_2$  faites par P. Cassoux *et al.* [45] indiquaient un réseau cristallin tridimensionnel à cause de l'arrangement proche des molécules de  $Ni(dmit)_2$  et des liaisons courtes  $S \cdots S$  inter et intrachaines. On s'attendait donc à un nouveau genre de conducteur moléculaire. Cependant, les mesures de transport et le calcul de la structure de bandes électroniques mettent en évidence un comportement fortement 1D. La disposition des chaînes semble confirmer cette hypothèse.

Les paramètres de maille ont été déterminés à trois températures différentes : 295K, 150K et 12K (voir le tableau 1.1). La conformation des ions  $Ni(dmit)_2$  et TTF n'est pas changée quand on abaisse la température. D'après les valeurs du tableau 1.1, on remarque que les contractions thermiques sont plus importantes dans la direction cristallographique  $b$  :  $a_{12K}/a_{295K} = 0.99441$  ;

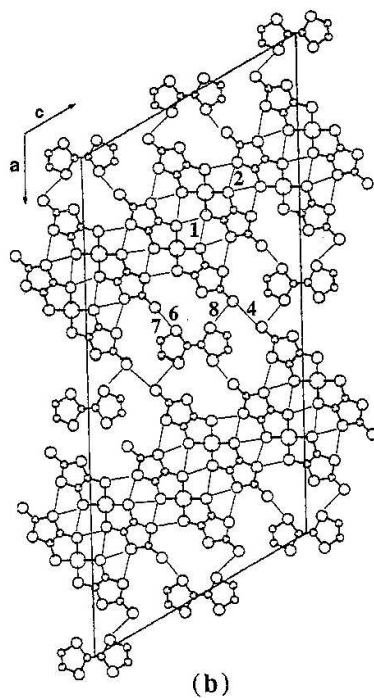


FIGURE 1.14: Projection de la structure dans le plan  $(ac)$  du  $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$  [44].

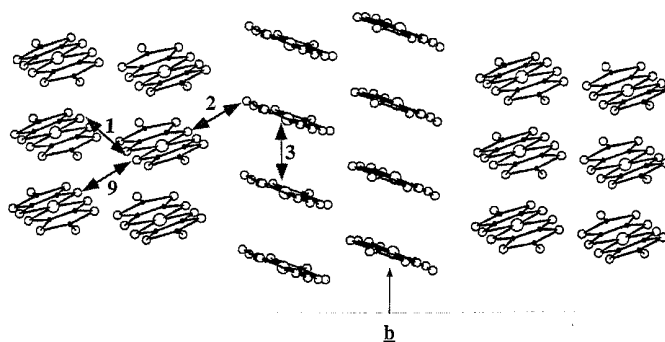


FIGURE 1.15: Projection le long de l'axe  $\text{Ni}(\text{dmit})_2$  et définition des interactions intra et interchaines [44].

	295K	150K $\pm$ 2K	12K $\pm$ 1K
a	4.6210nm	4.6063nm	4.5952nm
b	0.3728nm	0.3664nm	0.3638nm
c	2.2819nm	2.2704nm	2.2613nm
$\beta$	119.24°	119.11°	118.95°
V	3.430nm <sup>3</sup>	3.348nm <sup>3</sup>	3.308nm <sup>3</sup>

TABLE 1.1: Evolution en température des paramètres de maille du composé TTF[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> .

$b_{12K}/b_{295K} = 0.9758$  et  $c_{12K}/c_{295K} = 0.9909$ . Le rapport des volumes de maille entre 300 et 12K  $V_{12K}/V_{295K} = 0.96443$  ne varie que de 4% en fonction de la température. Le rapport des paramètres de maille  $b/a \times c$ , représentant la variation du facteur géométrique  $l/A$  par lequel est divisé la résistance pour obtenir la résistivité, varie peu aussi avec la température :  $b/(a \times c)_{20K}/b/(a \times c)_{300K} \approx 0.962$ . Par conséquent, on peut négliger les corrections de volume à apporter à la résistivité longitudinale dues aux contractions thermiques du cristal.

Comme le MgB<sub>2</sub>, le TTF[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> est un composé multibandes [46]. Dans leur calcul de la structure de bandes, E. Canadell *et al.* [47] distinguent neuf types d'interactions interchaines et intrachaines se répartissant en quatre catégories :

- interactions intrachaines anioniques :
- interactions interchaines entre entités Ni(dmit)<sub>2</sub> dans le plan  $ac$  et entre entités appartenant à deux plans différents.
- interactions intrachaines cationiques.
- interactions anion-cation.

Généralement, dans les sels à transfert de charge, il est difficile d'évaluer le taux de transfert de charge entre les donneurs et les accepteurs. Cependant, il est important de connaître ces valeurs pour déterminer les structure de bandes électroniques, la surface de Fermi et la densité d'états du composé étudié. S. Flandrois *et al.* [48] rapportent que la charge portée par une molécule, donneur ou accepteur, peut être corrélée aux longueurs de liaisons intramoléculaires.

Afin de déterminer les taux de transfert de charge, les liaisons moyennées du TTF dans TTF[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> ont été comparées à celles des sels à transfert de charge comme TTF-TCNQ et TTF-I<sub>3</sub>. Ceci a permis de confirmer que le taux de transfert de charge du TTF dans le composé TTF[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> est compris entre +0.59 et +1. Des calculs théoriques basés sur la loi de conservation de charge effectués par Doublet *et al.* [49] suggèrent que le taux de transfert de charge dans notre composé est proche de 0.8. Cette valeur est aussi en accord avec des mesures Raman qui n'ont pas été publiées.

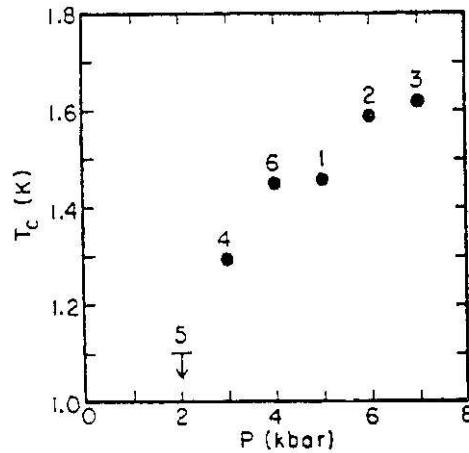


FIGURE 1.16: Évolution de la température de transition SC en fonction de la pression dans TTF[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> [51]. Les points sont numérotés dans l'ordre de mesure.

### 1.5.2 Le TTF[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> dans la littérature.

Les premières mesures de transport faites sur TTF[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> par Bousseau *et al.* [43] montrent que sa conductivité le long de l'axe des chaînes à température et pression ambiante est relativement élevée, où elle est de l'ordre de  $300\Omega^{-1}.cm^{-1}$ . Ce composé montre un comportement métallique jusqu'aux basses températures malgré la mise en évidence par des mesures de rayons X [50] de la présence de fluctuations ODC à haute température et d'une transition de phase vers un état ODC à basse température.

La supraconductivité a été mise en évidence dans TTF[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> par Brossard *et al.* [52] à  $T_c = 1.6$  K avec une pression de 7kbar. Lors de ces mesures, on remarque que la transition SC est large mettant en évidence le fait que l'échantillon n'est pas parfaitement homogène et que la résistivité des échantillons est sensible aux impuretés dans le système. D'autres mesures de résistivité faites sur TTF[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> en fonction de la pression [51] montrent que la  $T_c$  augmente avec la pression de 1.29K à 3kbar jusqu'à 1.62K à 7kbar (figure 1.16). Cette figure montre que la SC disparaît pour une pression légèrement inférieure à 2kbar.

Les mesures de pouvoir thermoélectrique sur TTF[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> [53] (figure 1.17) montrent la dominance des électrons dans le processus de conduction à température et pression ambiante étant donné que le coefficient Seebeck est négatif. A l'époque, on en avait conclu donc que les chaînes Ni(dmit)<sub>2</sub> dominaient la conduction électrique. L'analyse de cette courbe a laissé sous-entendre à l'époque que plus la température diminue, plus la contribution des chaînes TTF augmente et que lorsque S passe vers les valeurs positive, la contribution des TTF est prédominante

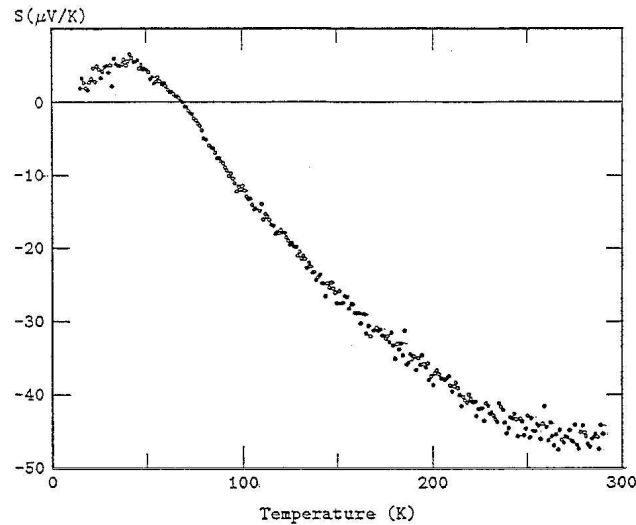


FIGURE 1.17: Évolution du pouvoir thermoélectrique dans  $TTF[Ni(dmit)_2]_2$  [53].

comme cela est le cas dans TTF-TCNQ.

La figure 1.18 représente la magnétorésistance en champ magnétique transverse,  $H//c$ , sur  $TTF[Ni(dmit)_2]_2$  sous un champ magnétique  $H//c$  [52]. En dessous de la température de transition SC, un champ magnétique de 1.2 Tesla est suffisant pour supprimer la SC. Aucune oscillation de Schubnikov de Hass n'a été observée [54].

Les mesures de rayons X effectuées par Ravy *et al.* [50] sur  $TTF[Ni(dmit)_2]_2$  (figure 1.19) ont montré l'apparition de lignes diffuses au vecteur d'onde  $\pm q = 0.4b^*$  à partir de la température ambiante jusqu'à 40K. Elles ont été attribuées à des fluctuations de type ODC dans le système. En dessous de 40K, ces lignes se condensent pour donner naissance à une transition structurale. Bourbonnais *et al.* [55] réalisent des mesures de  $^1H$  RMN sur les chaînes TTF qui ont montré qu'elles gardent un comportement métallique jusqu'aux basses températures et qu'il n'y a pas d'ouverture d'un gap. Donc il est impossible que l'ODC apparaisse sur ces chaînes. Les mesures de  $^{13}C$  RMN sur les chaînes  $Ni(dmit)_2$  [56] attribuent l'ODC à ces chaînes et que ces chaînes de  $Ni(dmit)_2$  portent aussi une partie métallique.

La figure 1.20 représente la variation du log de la résistivité longitudinale du  $TTF[Ni(dmit)_2]_2$  en fonction de la température pour différentes pressions. Brossard *et al.* [1] attribuent les anomalies observées sur les courbes entre 10K et 50K aux transitions ODC détectées.

Grâce aux premières mesures de transport réalisées sur le  $TTF[Ni(dmit)_2]_2$ , Brossard *et al.* [1] ont établi un premier diagramme de phase Pression -Température du  $TTF[Ni(dmit)_2]_2$  (figure 1.21) montrant l'apparition de la SC à très basse température à partir de 5kbar avec une  $T_c = 1.6K$  qui augmente faiblement jusqu'à environ 14kbar. Entre la pression ambiante et 5kbar, les

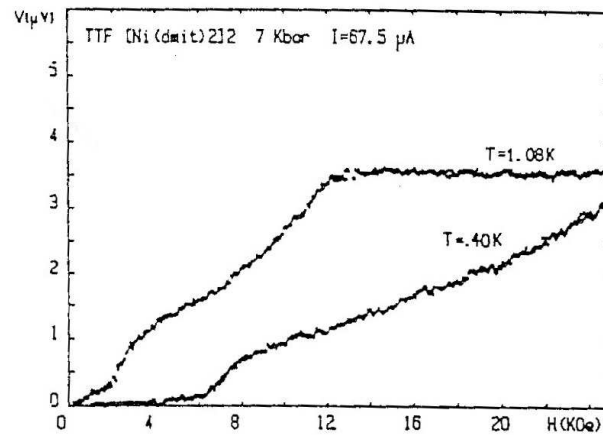


FIGURE 1.18: Magnétorésistance transverse du  $TTF[Ni(dmit)_2]_2$  pour un champ magnétique  $H//c$  [52].

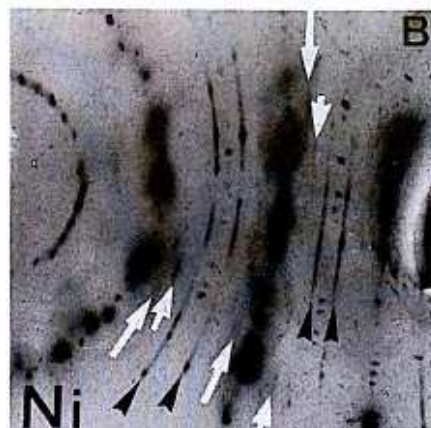


FIGURE 1.19: Clichés des mesures de rayons X du  $TTF[Ni(dmit)_2]_2$  à 25K. Les flèches noires pointent vers les instabilités à  $q_1 = 0.4b^*$  et les flèches blanches pointent vers les instabilités à  $q_2 = 0.22b^*$  et  $q_3 = 0.18b^*$  [50].

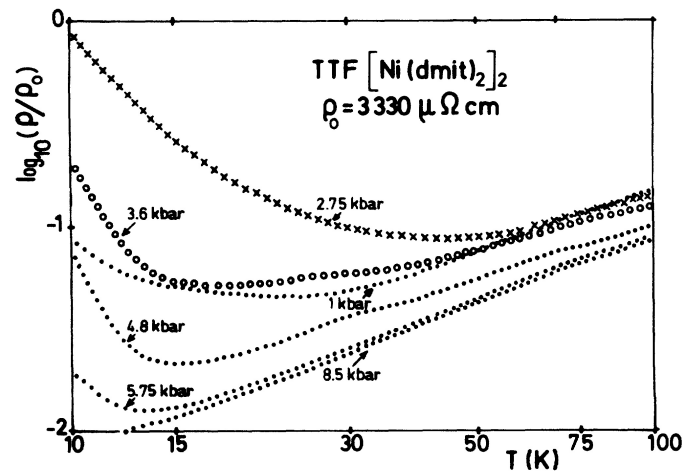


FIGURE 1.20: Variation du  $\log$  de la résistivité longitudinale relative à sa valeur à 300K en fonction de la température du TTF $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$  [1].

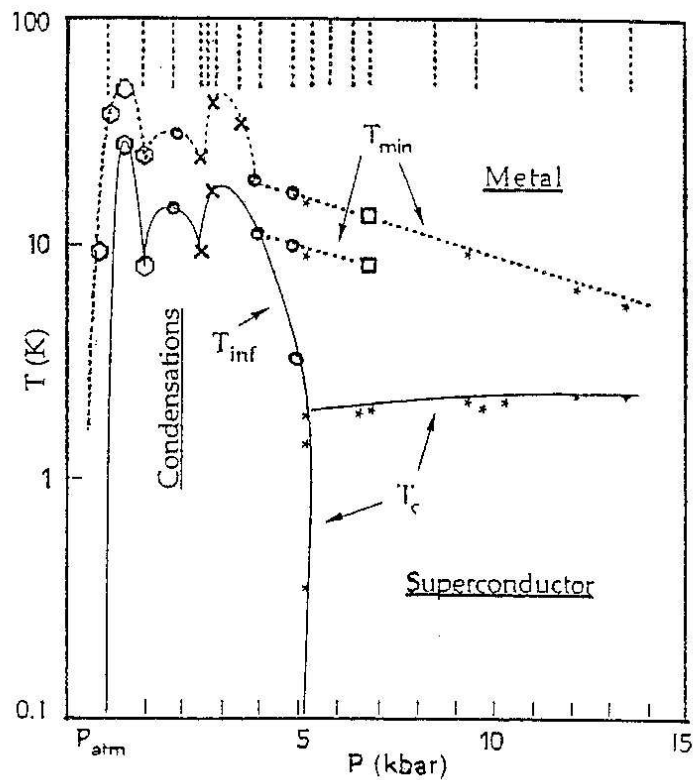


FIGURE 1.21: Diagramme de phase Pression - Température du TTF $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$  [1].



différentes anomalies observées dans les mesures de résistivités sont attribuées à des condensations de fluctuations structurales dans le système. Ce diagramme de phase laisse donc penser qu'au-delà de 5kbar, il n'y a plus de phase ODC présente dans le système et que donc l'état supraconducteur est homogène. Finalement, on aurait un diagramme de phase très semblable à celui de la très grande majorité des organiques ou inorganiques non conventionnels.

### 1.5.3 Composés à base de l'anion M(dmit)<sub>2</sub>

En plus du TTF[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, la SC a été observée dans certains composés moléculaires à base de l'anion (dmit)<sub>2</sub> avec un métal de transition [?], comme TTF[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> avec  $T_C = 6.5\text{K}$  sous une pression de 20kbar [57], (TMTSF)[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> et (ET<sub>4</sub>N)<sub>0.5</sub>[Ni(dmit)<sub>2</sub>]. D'autres composés à base de la molécule M(dmit)<sub>2</sub> montrent une transition vers un état semi-conducteur en baissant la température, tels que [MePh<sub>3</sub>P][Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> et [Ph<sub>4</sub>P][Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> [58], où Ph est le groupement phényle. Ces composés à base de M(dmit)<sub>2</sub> sont caractérisés par des liaisons  $\pi$  qui leur permettent de créer différentes structures cristallines et une grande variation d'interactions intermoléculaires selon le cation auquel est associé cet anion.

La SC ayant été découverte dans le (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>N(Ni(dmit)<sub>2</sub>)<sub>2</sub> avec  $T_C = 3\text{K}$  pour 3.2kbar [59], Ramakumar *et al.* concluent que les chaînes TTF ne sont pas indispensables pour que la SC apparaisse dans les conducteurs à base de Ni(dmit)<sub>2</sub> [60], tel que dans TTF[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, mais qu'elle pourrait être due aux interactions inter et intramoléculaires. D'après eux, la présence de l'ODC à pression ambiante en est la preuve. Malgré qu'à 100K et aux plus basses températures la résistivité montre un comportement activé, les mesures de rayons X ne montrent aucun changement dans la structure cristalline. Ceci pourrait être dû à l'apparition d'un état ordre de charge non détectable par rayons X à l'époque.

Dans *p*-EPYNN-Ni(dmit)<sub>2</sub> l'arrangement moléculaire du Ni(dmit)<sub>2</sub> est différent des autres composés à base de Ni(dmit)<sub>2</sub> [61], où la conductivité le long de l'axe transverse *c* est élevée ( $1.3 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ) à température et pression ambiantes et est faible dans les plans *ab*. En refroidissant, le *p*-EPYNN-Ni(dmit)<sub>2</sub> devient semi-conducteur. Dans ce composé, on a mis en évidence des fluctuations antiferromagnétiques de spin dans les chaînes [61].

En comparant ces composés au TTF[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, on se rend compte de sa particularité et à quel point il peut être intéressant d'en étudier les propriétés en fonction de la pression et de la température. Dans la suite de cette thèse, nous allons réaliser différentes mesures de transport en faisant varier la pression et la température dans le but d'étudier et mieux comprendre les différentes phases du TTF[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> et de réaliser un nouveau diagramme de phase Pression - Température.



# Chapitre 2

## Méthodes expérimentales

Dans ce chapitre, nous présenterons les différentes techniques expérimentales utilisées au cours de cette thèse pour étudier les propriétés du  $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ . Nous exposerons tout d'abord les caractéristiques des échantillons et leur préparation pour les différentes techniques de mesures. Ensuite, nous présenterons les techniques de transport, les techniques de haute pression et enfin, les techniques cryogéniques utilisées.

### 2.1 Les échantillons

#### 2.1.1 Présentation des échantillons

Les échantillons de  $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$  dont nous disposons ont été synthétisés par l'équipe de Lydie Valade au Laboratoire de Chimie de Coordination(LCC) de Toulouse.

Les mono-cristaux de  $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$  sont obtenus par une inter-diffusion lente des solutions saturées de  $(\text{TTF})_3(\text{BF}_4)_2$  et  $(\text{n-Bu}_4\text{N})[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$  sous vide dans une cellule appropriée. Les solutions sont maintenues à saturation pendant toute l'expérience[57]. Cette cellule est mise dans une chambre noire pendant 10 à 30 jours à une température comprise entre 30 et 46°C. Les meilleurs mono-cristaux de  $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$  ont été obtenus après 15 jours à une température de 40°C. L'électro-cristallisation permet d'obtenir de longues et fines aiguilles noires de dimensions typiques  $(1 \times 0.1 \times 0.02) \text{ mm}^3$  (figure 2.1). Des mesures de rayons X, réalisées sur ces échantillons après leur synthèse, ont permis de s'assurer de la structure cristallographique de ces mono-cristaux [57].

Dans le but de déterminer le comportement électrique des cristaux obtenus, des mesures de conductivité électrique en quatre points ont été effectuées sur plusieurs échantillons de plusieurs

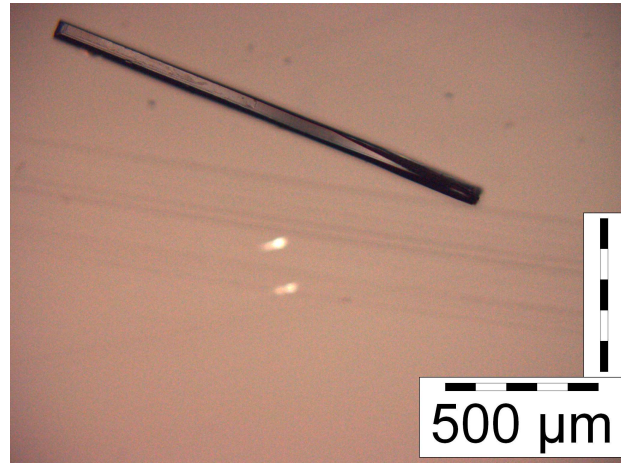


FIGURE 2.1: Aiguille de  $TTF[Ni(dmit)_2]_2$

lots de  $TTF[Ni(dmit)_2]_2$ . La conductivité électrique mesurée le long de l'axe de croissance des aiguilles, à température et pression ambiantes varie entre  $300(\Omega.cm)^{-1}$  et  $500(\Omega.cm)^{-1}$ . Cette conductivité est considérée élevée par rapport à la conductivité d'autres conducteurs moléculaires. Ce composé montre un comportement métallique jusqu'à 4K à pression ambiante et aucune anomalie liée à une quelconque transition.

### 2.1.2 Contacts électriques

La réalisation des contacts électriques sur les échantillons à mesurer est d'une importance capitale. Plus le contact est résistif, plus les risques de détérioration rapide de l'échantillon sont élevés étant donné que l'injection du courant de mesure induit un échauffement local. La mesure de la température de l'échantillon sera donc aussi faussée et cet échantillon ne pourra pas être mesuré à de nombreuses pressions.

Pour la mesure de résistivité suivant la direction de croissance des aiguilles (axe b), dite résistivité parallèle, quatre contacts annulaires d'or sont déposés par évaporation thermique sous vide (figure 2.2). Les faces (a,c) sont court-circuitées. Pour la mesure de résistivité transverse, les contacts d'or sont posés sur chaque face sans qu'elles soient court-circuitées (figure 2.3). Les contacts sont réalisés en posant des masques formés par des bandes de mylar sur les échantillons. La prise de contact s'effectue grâce à des fils d'or recuit de  $17\mu m$  de diamètre collés à la laque d'argent.

La résistance des échantillons qu'on mesure est relativement faible, ne dépassant pas les  $10\Omega$ . La résistance des contacts réalisés sur nos échantillons ne dépassent pas les  $20\Omega$ . Afin de minimiser l'impact des contractions thermiques, l'échantillon est monté en suspension sur les

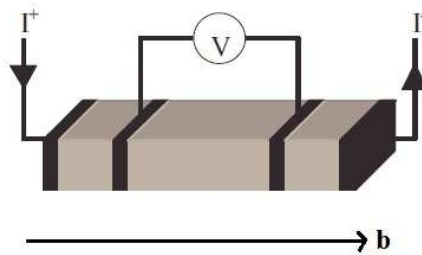


FIGURE 2.2: Configuration des contacts pour les mesures de conductivité longitudinale  $R_{//}$  dans  $TTF[Ni(dmit)_2]_2$ .

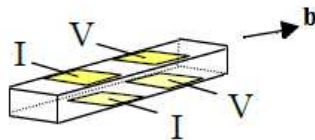


FIGURE 2.3: Configuration des contacts pour les mesures de conductivité transverse  $R_{\perp}$  dans  $TTF[Ni(dmit)_2]_2$ .

fil d'or et non sur un support qui pourrait induire des cassures dans nos échantillons à basse température. Néanmoins, la fragilité extrême de ces échantillons et l'anisotropie du tenseur de résistivité nous ont obligés à développer une nouvelle méthode à cause d'un taux de casse des échantillons trop élevé. Ce nouveau dispositif, consiste pour les mesures à haute pression de la résistivité longitudinale, à coller une aiguille fine sur un substrat en téflon avec de la laque d'argent via les contacts (figure 2.4). Nous avons choisi le téflon comme substrat car ses contractions thermiques sont du même ordre de grandeur que celles de notre composé

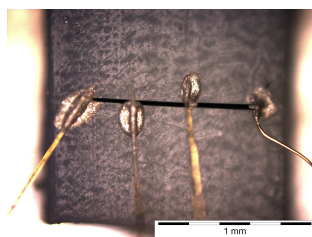


FIGURE 2.4: Configuration des contacts pour les mesures de conductivité longitudinale  $R_{//}$  à haute pression dans  $TTF[Ni(dmit)_2]_2$ .

## 2.2 Mesures expérimentales

### 2.2.1 Transport électrique

La mesure de transport électrique est a priori la méthode la plus simple de caractérisation des échantillons.

Les mesures de transport électrique consistent à injecter un courant  $I$  et à mesurer une tension  $V$  pour obtenir la résistance  $R = V/I$ . Étant donné que les résistances mesurées des échantillons sont faibles, par rapport aux résistances des contacts et des fils de mesure, il faut que la résistance interne du voltmètre de mesure  $R_V$  soit très supérieure à celle de l'échantillon sinon une partie du courant injecté passera dans le voltmètre.

Nous effectuons des mesures en quatre points ( figure 2.5 ) où l'on injecte le courant  $I$  par les contacts externes et l'on mesure la tension sur les contacts internes. Dans cette configuration, le courant traversant les contacts de tension est très faible et on a donc  $R_V + r_1 + r_2 \gg R$ . Par conséquent, seule la résistance de l'échantillon est mesurée.

Les mesures sont faites avec un courant alternatif de basse amplitude, typiquement entre 1 et  $10\mu\text{A}$ , et de basse fréquence entre 10 à 150 Hz dans le but de chauffer le moins possible les contacts. La tension est mesurée grâce à un amplificateur à détection synchrone ( lock-in amplifier).

Nous mesurons une résistance  $R$  que nous multiplions par le facteur géométrique  $\Sigma/l$  pour obtenir la résistivité, où  $\Sigma$  est la section de l'échantillon traversée par le courant  $I$  et  $l$  la distance entre les deux contacts de tension.

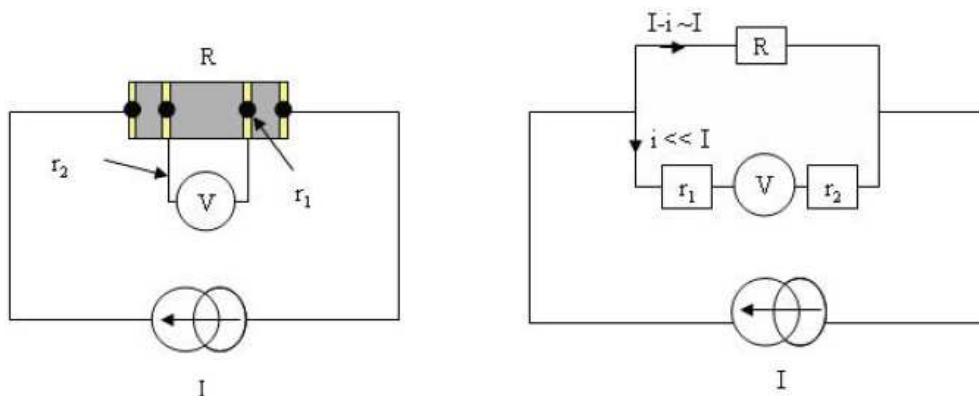


FIGURE 2.5: Schéma de la mesure de résistance dans la configuration 4 points

Dans ce régime ohmique, nous avons vérifié qu'il n'y a pas de dépendance au champ électrique appliqué. Pour les mesures des grandes résistances ( $10\text{G}\Omega \geq R \geq 100\text{k}\Omega$ ), nous

avons utilisé une mesure en courant continu (DC) à très faibles courants ( $I = 0.01$  à  $1\mu\text{A}$ ) avec un multimètre Keithley K2400. Les mesures de transport non-linéaire ont été faites en courant pulsé.

Les mesures de transport non-linéaire ont été effectuées en courant pulsé en injectant des pulses de courant d'amplitude variable et de durée de l'ordre de 10ms. Le montage utilise une source de courant Keithley 6221 couplé à un nanovoltmètre Keithley 2182A. Nous avons vérifié que la largeur du pulse ainsi que la période du signal (2 secondes) étaient un bon compromis entre les risques d'échauffement et la rapidité de mesure.

Des mesures de résistance différentielle ont également été réalisées afin de sonder la supraconductivité. Pour cela, nous avons superposé un petit courant alternatif (1 à  $10\mu\text{A}$ ) sur un courant continu, la tension alternative résultante a été mesurée avec un amplificateur à détection synchrone.

### 2.2.2 Mesure de Pouvoir thermoélectrique

Les mesures de pouvoir thermoélectrique (noté TEP) ont été réalisées sur des monocristaux de  $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$  le long de l'axe de croissance des aiguilles (l'axe b). Les échantillons choisis sont épais de dimensions  $(0.75 \times 2 \times 0.125)\text{mm}^3$  de façon à supporter toutes les contraintes thermiques et le montage pour les mesures de TEP. Ceci aura des conséquences que nous verrons ultérieurement. Toutes les mesures ont été faites dans des cellules de pression avec de l'huile de silicone comme liquide transmetteur de pression, et non sous vide, dans un intervalle de pression de 1bar à 30kbar et pour les températures comprises entre 300K et 15K. On peut considérer que la puissance de chauffage est transférée dans l'échantillon lorsque celui-ci est métallique. En effet, l'huile est isolante et a donc une mauvaise conductivité thermique. Les fuites de chaleur sont possibles à travers les fils qui amènent le courant du chauffage, ces fils ont été choisis en manganin  $1/10^{\text{ime}}$  mm pour limiter ces effets de perte au maximum. Le refroidissement jusqu'à 15K est assuré par un cryo réfrigérateur (cryostat sans hélium).

Le montage sur un obturateur est donné sur la figure 2.6. L'échantillon est collé à une résistance CMS (Composant Monté en Surface,  $R \approx 500\Omega$ ). Cette résistance est utilisée comme chauffage pour créer un gradient  $\Delta T$  entre les deux extrémités de l'échantillon. Ce gradient  $\Delta T$  est mesuré par un thermocouple différentiel Chromel-Constantan-Chromel qui nous permet de mesurer  $\Delta T$  jusqu'à  $\approx 10\text{K}$ . Les fils servant à la mesure du gradient  $\Delta T$  sont en bon contact thermique avec l'échantillon tout en étant isolés électriquement au moyen de vernis GE (Général Electric).

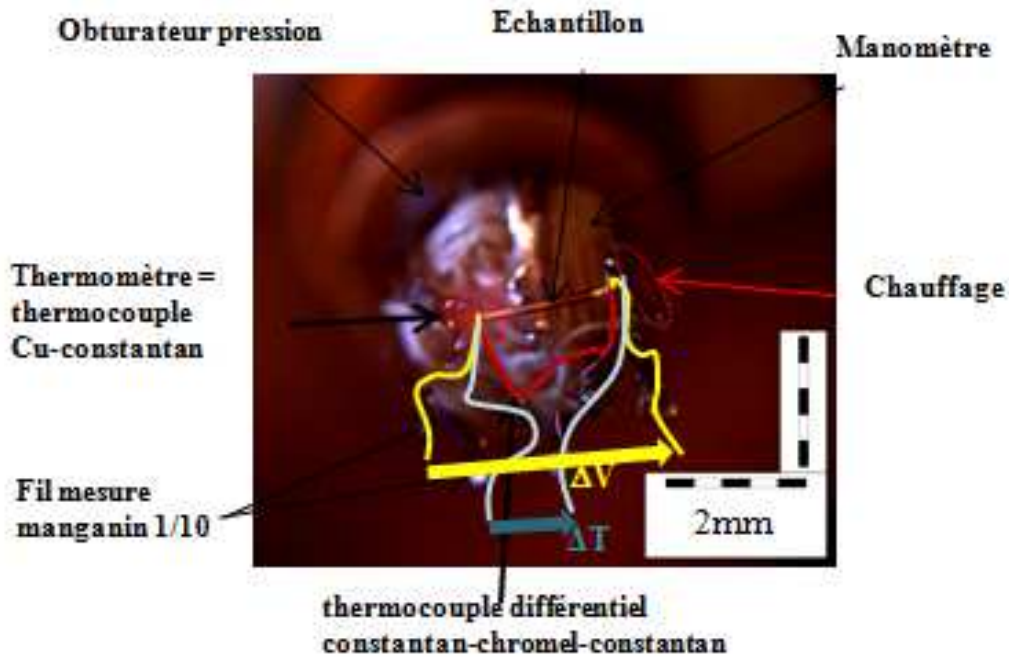


FIGURE 2.6: Montage de la mesure du coefficient Seebeck d'une aiguille de  $TTF[Ni(dmit)_2]_2$ .

La tension  $\Delta V$  est mesurée par des fils d'or collés avec de la laque d'argent sur des contacts dorés aux deux extrémités de l'échantillon. Il est impératif que les fils servant à la mesure de  $\Delta V$  et  $\Delta T$  soient mis au même niveau sur les extrémités de l'échantillon pour mesurer la valeur réelle du coefficient de Seebeck  $S$  et non juste une fraction. La température absolue,  $T$ , est mesurée au moyen d'un thermocouple Cuivre-Constantan thermiquement en contact avec l'extrémité froide de l'échantillon (insensible à la pression). On se place toujours dans la situation  $\Delta T \ll T$  de sorte que la température moyenne de l'échantillon sera considérée égale à  $T$ .

Le gradient  $\Delta T$  est établi au moyen d'un pulse rectangulaire de courant appliqué sur la CMS.  $\Delta V$  et  $\Delta T$  sont mesurés en même temps. La durée du pulse est suffisamment grande pour que  $\Delta V$  atteigne la valeur de saturation, ceci correspond à une fréquence  $f \approx 0.02 Hz$ .  $\Delta V$  est l'amplitude pic à pic lue et  $\Delta T$  est calculé à partir de la relation température-tension du thermocouple différentiel utilisé et la valeur correspondante pic à pic lue. Dans notre cas, le gradient  $\Delta T$  est fixé à une valeur maximum de 1K à 300K et est réduit jusqu'à 0.2 - 0.5K à basse température ( $\approx 15K$ ). La figure 2.7 montre l'évolution temporelle de  $\Delta T$  et  $\Delta V$ .

La mesure de  $\Delta V$  tient compte de la contribution des dépôts d'or (les contacts) et des fils d'or utilisés pour les mesures. La figure 2.8 présente la variation du TEP de l'or. Dans nos mesures, nous n'avons pas soustrait ces valeurs du TEP du  $TTF[Ni(dmit)_2]_2$  étant donné que  $S_{Or}$  varie peu en fonction de la température et présente de faibles valeurs aux températures de transition de notre composé.



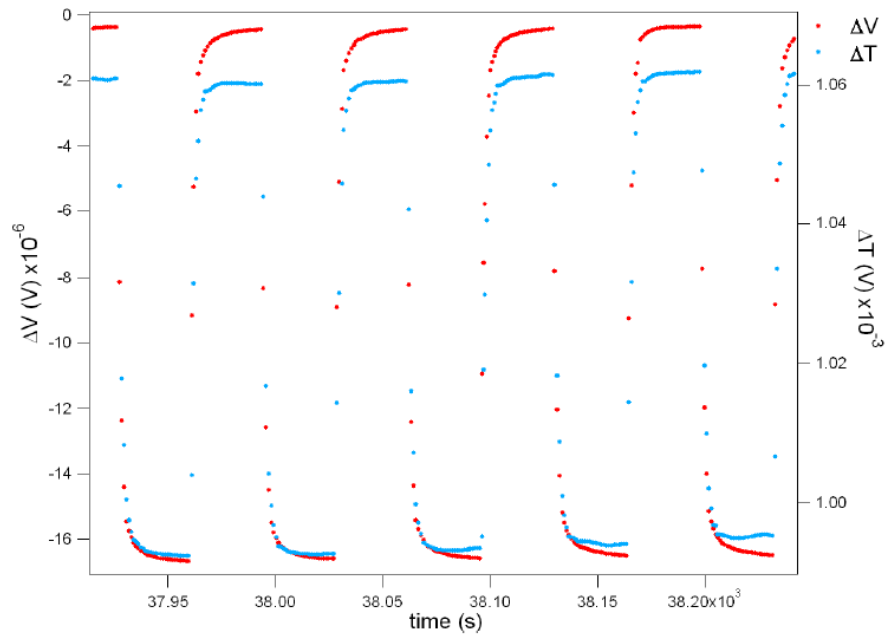


FIGURE 2.7: Créniaux de tension et de température mesurés aux bornes de l'échantillon.

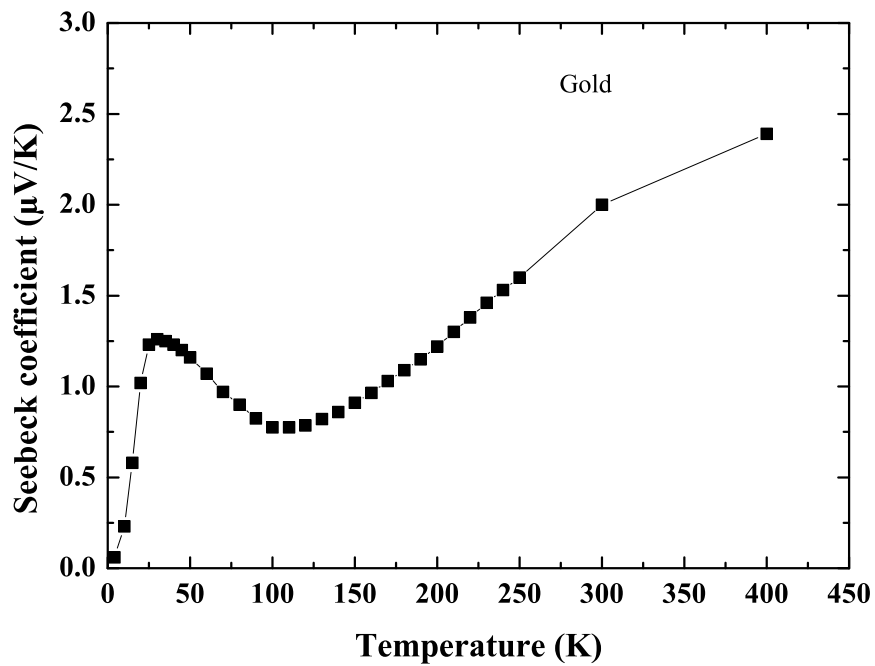


FIGURE 2.8: Pourvoir thermoélectrique de l'or.

### 2.2.3 Mesure de conductivité thermique

Pour nos échantillons, la conductivité thermique a été mesurée en même temps que le pouvoir thermoélectrique.

Un courant électrique  $I(t)$  est appliqué au chauffage qui maintient une des extrémités de l'échantillon à une température  $T_1$  alors que le bain où trempe l'échantillon est à une température  $T_0 < T_1$ . Une quantité de chaleur par unité de temps  $\dot{Q}$  est cumulée à la source de chaleur et peut être écrite comme la différence entre la quantité de chaleur (ou énergie) perdue par le chauffage et la chaleur qui est transportée par l'échantillon [62] :

$$\dot{Q} = C(T_1)\dot{T}_1 = R(T_1)I^2(t) - K(T_1 - T_0) \quad (2.1)$$

où  $C(T_1)$  est la capacité calorifique de la source de chaleur,  $R(T_1)$  la résistance électrique du chauffage et  $K(T)$  est la conductance thermique de l'échantillon mesuré.

Durant nos mesures, nous avons maintenu constante la température du " bain " où se trouve l'échantillon ainsi que le courant qui traverse la source de chaleur, on a donc  $I(t) = I_0$ . Au bout d'un certain temps, un état stable est atteint. En conséquence, on a  $\dot{T} = 0$  et la conductance thermique peut être écrite sous la forme :

$$K = \frac{R(T_1)I_0^2}{T_1 - T_0} \quad (2.2)$$

Dans le cas où la température du bain est changée lentement, le système n'est plus dans un état stable et la température de la source  $T_1$  est une fonction du temps oscillante. Il faut donc résoudre l'équation 2.1 qui n'est pas linéaire. Pour cela, il faut utiliser quelques approximations.

Une des approximations utilisées est l'approximation adiabatique. Elle consiste à considérer que la température du bain  $T_0$  est constante en fonction du temps. Ceci est possible si le gradient de température  $\nabla T$  appliqué à notre échantillon est petit par rapport à la température. On peut considérer donc que  $T_0 \approx T_1$ . Si de plus les fonctions  $C(T)$ ,  $R(T)$  et  $K(T)$  varient peu en fonction de la température, on peut remplacer  $T_1$  par  $T_0$  comme argument. On peut donc résoudre l'équation 2.1 avec une température  $T_0$  indépendante du temps. On obtient :

$$\dot{T}_1 - \dot{T}_0 = \frac{R}{C}I_0^2 - \frac{K}{C}(T_1 - T_0) - \dot{T}_0 \quad (2.3)$$

Si la température du bain varie d'une manière constante, on peut alors négliger les dérivées de  $T_0$  de plus haut degrés. On peut donc prendre  $\Delta T(t)$  au lieu de  $\dot{T}$ .  $\Delta T(t)$  est définie

comme la différence entre les deux pics de température. Le maximum est atteint à  $t = n\tau$  avec  $n$  pair et le minimum avec  $n$  impair.  $\tau$  est la demi période du pulse du courant de chauffage. L'amplitude de température soumis à une excitation de chaleur est donné par :

$$\Delta T_{pp} = \frac{RI_0^2}{K} \left( \frac{1 - e^{-(K/C)\tau}}{1 + e^{-(K/C)\tau}} - 1 + \frac{1 + e^{-(K/C)\tau}}{1 + e^{(-K/C)\tau}} \right) = \frac{RI_0^2}{K} \tanh\left(\frac{K\tau}{2C}\right) \quad (2.4)$$

Cette équation nous permet d'avoir l'expression de la conductance thermique mesurée :

$$K = \frac{RI_0^2}{\Delta T_{pp}} \tanh\left(\frac{K\tau}{2C}\right) \quad (2.5)$$

Dans nos mesures, la résistance  $R(T)$  du chauffage est mesurée continuellement et le courant  $I_0$  et  $\tau$  sont des paramètres contrôlés. Dans la limite où  $\tau$  est beaucoup plus grand que le temps de relaxation du système  $C/K$ , c'est-à-dire  $K\tau/2C \gg 1$ , on peut considérer que  $\tanh\left(\frac{K\tau}{2C}\right) \approx 1$  et que l'amplitude du signal est indépendante de  $\tau$  et  $C$ . Dans cet état stable, la conductance thermique de l'échantillon peut être écrite :

$$K = \frac{RI_0^2}{\Delta T_{pp}} \quad (2.6)$$

On retrouve alors, bien la formule précédente (2.2). La conductivité thermique  $\kappa$  est obtenue en multipliant la conductance thermique  $K$  par le facteur géométrique de notre échantillon :

$$\kappa = K \frac{l}{\Sigma} \quad (2.7)$$

où  $\Sigma$  est la section et  $l$  la longueur de notre échantillon.

L'expression finale de la conductivité thermique sera donnée par :

$$\kappa = \frac{RI_0^2}{\Delta T_{pp}} \frac{l}{\Sigma} \quad (2.8)$$

Au cours de nos mesures de pouvoir thermoélectrique et de conductance thermique, nous nous sommes assurés que toutes les conditions sont remplies pour que l'équation 2.8 soit vérifiée et serve à déterminer la conductivité thermique de notre échantillon. Néanmoins, s'il y a des fuites thermiques, la conductivité thermique réelle sera inférieure à celle calculée selon cette formule car  $RI_0^2$  est la puissance totale envoyée par le chauffage. Ainsi, si notre échantillon est isolant, il se peut qu'une grande partie de la chaleur parte dans l'huile ou les fils d'amenée de courant et que donc notre valeur calculée soit loin de la réalité.

## 2.3 Techniques de pression

Les propriétés physiques des conducteurs moléculaires dépendent fortement de la pression hydrostatique qui leur est appliquée. En effet, cette pression joue beaucoup sur les paramètres de maille de ces matériaux et donc sur les intégrales de saut intra- et inter-chaînes. Par conséquent, l'application d'une pression hydrostatique est un bon moyen pour étudier les différentes phases induites dans ces composés moléculaires.

Pour réaliser un diagramme de phase (Température, Pression) complet du  $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ , nous avons exploré un domaine de pression qui s'étend de 1bar (pression ambiante) jusqu'à 30kbar qui est le maximum accessible avec nos cellules de pression de type clamp.

On va commencer par décrire la cellule qui permet d'atteindre les plus hautes pressions. La cellule de pression est une double enceinte frettée creuse en NiCrAl dont le diamètre intérieur vaut 5mm (figure 2.9). Le NiCrAl est un super-alliage qui a une forte résistance mécanique similaire à l'acier Marval mais qui est non magnétique. A une extrémité de la cellule de pression, on glisse l'obturateur qui supporte l'échantillon. De l'autre côté, on introduit un piston en carbure de tungstène (WC) qui transmet la force appliquée par une presse extérieure.

En fait, l'obturateur est une pièce en NiCrAl qui permet le passage des fils de mesure (le nombre de fils dépend du type de la mesure et du nombre de contacts ou résistances à mesurer dans la cellule). Les fils de mesure sont isolés entre eux et par rapport à la masse par de la stycast noire (colle epoxy). Pour chaque mesure à faire, l'échantillon est monté dans une certaine configuration (résistivité, coefficient Seebeck...) sur l'obturateur de la cellule de pression qui sert de support.

Une fois l'échantillon mis en place, une capsule en téflon, dont le diamètre extérieur est 5mm, vient le recouvrir. Par la suite, on remplit cette capsule avec un liquide transmetteur de pression. Dans notre cas, on a choisi de l'huile de silicone (Daphné 7373) qui induit un minimum de cassures dans l'échantillon et se solidifie à 21kbar à sa transition liquide-solide ([63]), à l'opposé de l'isopentane qui était utilisé dans le passé comme liquide transmetteur de pression et qui présente une variation brutale de pression au moment de la solidification donc de la résistance de l'échantillon. Un bouchon de Cuivre-Béryllium (Cu-Be) vient recouvrir la capsule de téflon pour assurer l'étanchéité.

L'obturateur recouvert par la cellule de téflon est introduit dans la cellule de pression NiCrAl et maintenu en place par une vis de blocage. Ensuite, la pression est appliquée au moyen d'un vérin hydraulique avec un coefficient de multiplication d'environ  $\times 300$ . Une vis est introduite du côté piston et serrée au fur et à mesure que l'on applique la force adéquate pour maintenir la pression à l'intérieur de la cellule.

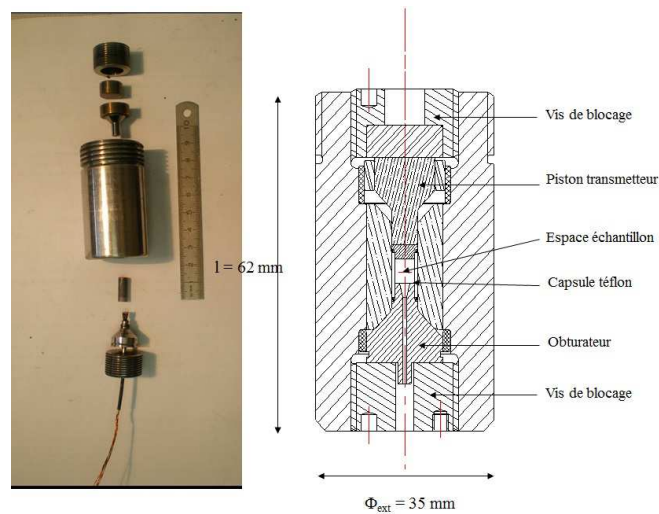


FIGURE 2.9: Schéma de la cellule clamp en NiCrAl utilisée pour les mesures de transport jusqu'à 30kbar.

La cellule décrite plus haut est celle en NiCrAl qui nous a permis d'atteindre des pressions jusqu'à 30kbar. Pour les pressions jusqu'à 12kbar, le clamp, l'obturateur et le piston sont en Cuivre Beryllium (CuBe). Le diamètre interne de cette cellule est de 6mm.

La pression à l'intérieur de la cellule de pression est mesurée par un fil de Manganine. La variation de la résistance de la Manganine avec la pression est connue ( $2.48 \cdot 10^{-3} \Omega / \Omega / kbar$ ) et permet de déterminer la pression à température ambiante. L'inconvénient de cette technique de pression est que l'on perd environ 2kbar au cours du refroidissement et que l'on ne peut changer la pression qu'à température ambiante. Nous avons retiré 2kbar à la pression appliquée à température ambiante jusqu'à 21kbar qui est la température du gel de l'huile. La température est aussi mesurée à l'intérieur de la cellule par un thermocouple Cuivre-Constantan dans le domaine 300-10K, il est insensible à la pression.

## 2.4 Cryogénie

Le TTF[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> devient supraconducteur à 1.6K avec une pression de 7kbar ([1]). De plus, une phase d'onde de densité de charge a été détectée en dessous de 60K à pression ambiante. Il nous a donc fallu utiliser un système de refroidissement capable d'explorer les températures entre 300K et 15K ainsi que les très basses températures (jusqu'à 30mK). Nous ne décrivons ci-dessous que le réfrigérateur à dilution permettant d'atteindre les plus basses températures.

La température de liquéfaction de l'<sup>4</sup>He est 4.2K, celle de l'<sup>3</sup>He, 3.2K. En utilisant de puissantes pompes on peut atteindre des températures encore plus basses. Il existe un système,

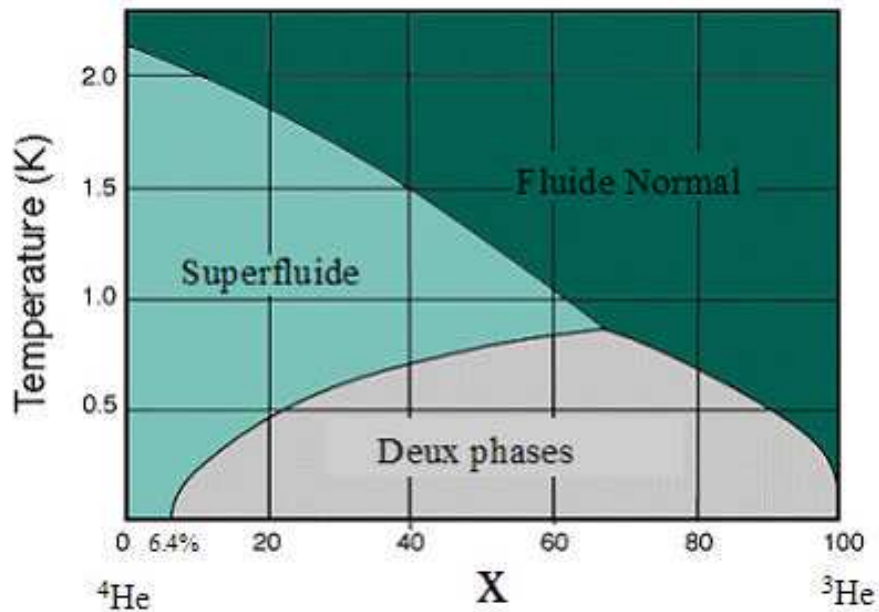


FIGURE 2.10: Diagramme de phase Température-Concentration  $X$  en  ${}^3\text{He}$  dans le mélange  ${}^3\text{He}$ - ${}^4\text{He}$

proposé en 1951 par H. London, permettant de descendre encore plus bas en température basé sur un mélange de  ${}^3\text{He}$ - ${}^4\text{He}$ . Ce système est appelé réfrigérateur à dilution. Sur le diagramme de phase Température - Concentration  $X$  en  ${}^3\text{He}$  ( $T,X$ ) (figure 2.10) on voit qu'il existe un point tri-critique à 0.86K en-dessous duquel existe un mélange de deux phases : une phase concentrée riche en  ${}^3\text{He}$  et une phase diluée plus lourde riche en  ${}^4\text{He}$  et pauvre en  ${}^3\text{He}$ . L' ${}^4\text{He}$  étant superfluide, il se comporte comme un vide par rapport à l' ${}^3\text{He}$  de la phase diluée qui peut donc être considéré comme un gaz parfait dans l' ${}^4\text{He}$  en équilibre avec l' ${}^3\text{He}$  de la phase concentrée. En pompant sur l' ${}^3\text{He}$  de la phase diluée, l'équilibre entre les deux phases est modifié. Pour retrouver l'état d'équilibre, des atomes d' ${}^3\text{He}$  de la phase concentrée passent dans la phase diluée. Le passage d'un atome d' ${}^3\text{He}$  de la phase riche à la phase diluée s'accompagne d'un effet frigorifique. Il est important de garder une concentration importante d' ${}^3\text{He}$  dans le mélange des isotopes. Grâce à ce système, nous pouvons atteindre 50mK. Le principe de ce réfrigérateur est illustré sur la figure 2.11.

Le mélange  ${}^3\text{He}$ - ${}^4\text{He}$  est mis à température et pression ambiante dans un réservoir externe. Au cours de l'expérience, il est refroidi à 4.2K par thermalisation grâce au bain d' ${}^4\text{He}$  liquide. En utilisant une détente Joule-Thomson d'un capillaire dans lequel il passe, le mélange est condensé à 1.5K. Par la suite, il est injecté dans la chambre de mélange où la démixtion a lieu. Une pompe puissante extrait l' ${}^3\text{He}$  de la phase diluée, qui s'évapore dans le bouilleur. Le gaz d' ${}^3\text{He}$  pompé est réinjecté dans la chambre de mélange. L'apport de chaleur lors de l'injection est limité par des échangeurs qui assurent une bonne thermalisation entre le flux d' ${}^3\text{He}$  chaud injecté et celui

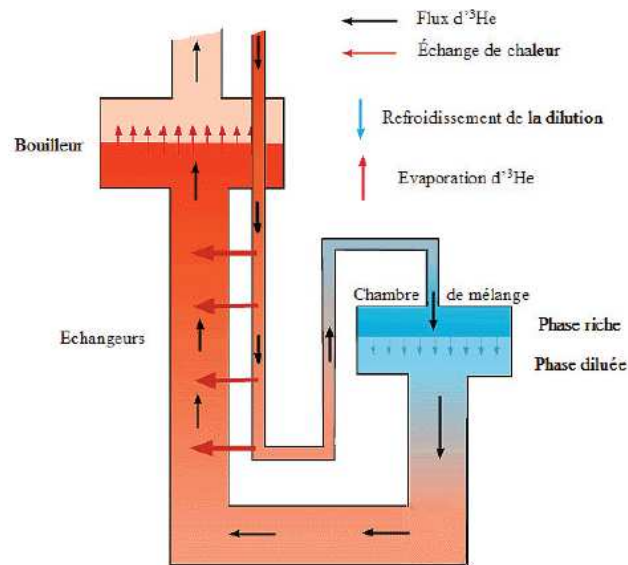


FIGURE 2.11: Principe d'un réfrigérateur à dilution.

d<sup>3</sup>He froid pompé de la phase diluée. Les deux flux circulent à contre courant dans des capillaires concentriques pour une thermalisation maximale. La température de base d'un réfrigérateur à dilution dépend fortement des échangeurs. D'autre part, pour obtenir des basses températures, il est important de minimiser les vibrations des pompes qui entraînent des "vagues" dans la chambre de mélange et donc un échauffement de celle-ci. De plus, la puissance frigorifique de notre dilution est assez importante (1mW) pour pouvoir refroidir la cellule de pression (de masse importante).

Le thermomètre utilisé à basse température est une résistance CMS ( $\approx 1k\Omega$ ) située dans la cellule de pression à proximité de l'échantillon. La résistance de ce capteur varie avec la pression, il est donc calibré à chaque pression à l'aide du même capteur situé à l'extérieur de la cellule au cours du premier refroidissement. Le refroidissement en dessous de 4K est lent, on considère donc que le gradient de température entre l'intérieur de la cellule et l'extérieur est faible. Ensuite, des balayages en température sont effectués en chauffant localement l'intérieur de la cellule en utilisant la manganine comme chauffage sans trop affecter la température de base de la dilution. Ceci est possible en découplant thermiquement la cellule de la chambre de mélange.





# Chapitre 3

## Onde de densité de charge dans le TTF[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>

Dans ce chapitre, nous présenterons les différents résultats obtenus relatifs à la présence d'une onde densité de charge (ODC) dans le TTF[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> en dessous de 60K. Nous allons commencer par présenter la structure de bandes de notre composé revisitée par E. Canadell dans le cadre de cette thèse. Nous discuterons ensuite nos résultats obtenus par différentes méthodes expérimentales mises en œuvre dans ce but et nous finirons par un diagramme de phase (T,P) relatif à l'évolution de l'ODC dans notre composé.

### 3.1 Introduction

Les mesures de rayons X faites en 1989 par S. Ravy *et al.* [50] montrent des réflexions satellites en dessous de 60K mettant en évidence l'apparition d'une ODC dans notre composé TTF[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> avec un vecteur d'onde  $q_1 = \pm 0.4b^*$ . Il faut préciser que les mesures de rayons X effectuées à l'époque n'étaient sensibles qu'à la composante du vecteur d'emboîtement dans la direction  $b^*$  mais pas aux composantes dans les directions  $c^*$  et  $b^*$ .

Les mesures de résistivité sont un moyen de détecter l'apparition d'une phase ODC. En effet, l'onde de densité de charge est une phase ordonnée caractérisée par l'apparition d'un gap au niveau de Fermi qui induit un comportement isolant. Par conséquent, à la température critique de l'ODC, notée  $T_{ODC}$ , la résistivité présente un comportement singulier. En dessous de cette température, la résistivité présente en général un comportement thermiquement activé. L'étude de sa variation en fonction de la température nous permet d'accéder au gap, noté  $\Delta_{ODC}$ , de cette

phase. Nous avons effectué des mesures de résistivité longitudinale,  $\rho_{\parallel}$ , et transverse,  $\rho_{\perp}$ , dans le but d'observer ces transitions.

D'autres techniques de mesures, comme la mesure du pouvoir thermoélectrique dans le système, sont sensibles à l'apparition de l'ODC. Les résultats des mesures de pouvoir thermoélectrique se sont révélées riches en information et nous ont permis une compréhension plus globale de notre composé. Enfin, les mesures de conductivité thermique nous révéleront également d'autres aspects comme l'importance des phonons dans notre système.

Avant cela, il est important d'étudier la structure de bandes électroniques de TTF[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>. A la fin des années 80, plusieurs études ont été faites en ce sens. Tout d'abord, nous allons présenter les différents calculs réalisés dans le passé, puis un calcul récent effectué par Enric Canadell et son équipe.

## 3.2 Structure de bandes du TTF[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>

### 3.2.1 Approche de Hückel

Les premiers calculs des interactions électroniques et structure de bandes du TTF[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> ont été publiées par Kobayashi *et al.* en 1987 [64]. La structure de bandes a été calculée dans le cadre de l'approximation de Hückel. Cette méthode se restreint aux composés organiques. Elle sépare les orbitales  $\pi$  des orbitales  $\sigma$  et se base sur les propriétés de symétrie des orbitales. Elle permet de prédire le nombre de niveaux d'énergie pour une molécule donnée ainsi que la densité d'états.

Dans les matériaux formés par un complexe donneur-accepteur, la bande de conduction est constituée par le recouvrement de la HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital ou Orbitale Moléculaire Occupée de plus Haute Énergie), ici TTF, du donneur et la LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital ou Orbitale Moléculaire Non-Occupée de plus Basse Énergie), ici Ni(dmit)<sub>2</sub>, de l'accepteur.

Les molécules  $M(dmit)_2$  (M=Pt, Pd, Ni..) sont des molécules planes arrangées côte à côte avec des liaisons soufre  $S \cdots S$  courtes d'une molécule à une autre dans les plans (a, c). A cause de cela, on pensait obtenir un réseau 3D avec des interactions inter-chaînes faibles et donc que les composés à base de  $M(dmit)_2$  seraient les premiers conducteurs moléculaires tri-dimensionnels. Comme dans leurs analogues (TMTSF)<sub>2</sub> X (X= PF<sub>6</sub> et ClO<sub>4</sub>) et les sels à base de BEDT-TTF, les molécules Ni(dmit)<sub>2</sub> s'arrangent de telle façon à rester planes et parallèles entre elles. Cependant, le calcul fait par Kobayashi *et al* [64] montre que l'amplitude des intégrales de saut entre les atomes

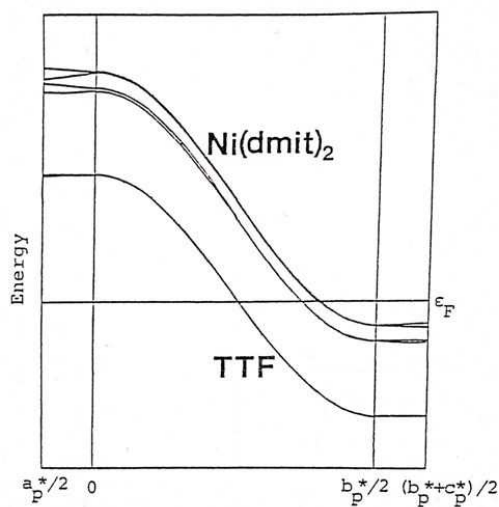


FIGURE 3.1: Structure de bandes du  $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$  correspondant à un transfert de charge  $\rho=1$  [64].

de soufre se trouvant en bord de chaînes des accepteurs est relativement faible par rapport aux intégrales de saut interchaines. Donc les chaînes  $\text{M}(\text{dmit})_2$  ont tendance à former un réseau 1D.

Dans ce calcul de structure de bandes, la maille primitive contient deux molécules TTF et quatre molécules  $\text{Ni}(\text{dmit})_2$ , et donc six bandes d'énergie. Toutes les bandes sont presque 1D (figure 3.1). Les intégrales de saut du  $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$  ont le même signe pour les anions et les cations, ce qui signifie qu'on a un système à bandes parallèles et multi-surfaces de Fermi, ceci pourrait être sa plus grande distinction parmi les conducteurs moléculaires traditionnels 1D. Il y a une seule bande du donneur et deux bandes de l'accepteur chacune deux fois dégénérées. Le transfert de charge est pris à  $\rho \approx 1$ , et le niveau de Fermi va couper les six bandes comme indiqué sur la figure 3.1.

Ce calcul de structure de bandes montre que le système reste métallique à pression ambiante, ce qui est confirmé par les mesures de RMN faites sur les chaînes TTF jusqu'à 3K dans  $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$  [55], mais aucune instabilité caractéristique des systèmes 1D n'est censée apparaître jusqu'aux basses températures dans notre composé, ce qui n'est évidemment pas le cas.

Dans le cadre de ce calcul, les intégrales de sauts inter-chaines  $\text{Ni}(\text{dmit})_2$  et inter-chaines TTF sont toutes faibles. Les intégrales de saut inter-chaines donneur(TTF)-accepteur( $\text{Ni}(\text{dmit})_2$ ) sont aussi faibles. Les seules interactions importantes sont celles le long des chaînes  $\text{Ni}(\text{dmit})_2$  et TTF : les intégrales de saut  $b_1$  et  $b_2$  le long de l'axe des chaînes b sont 20 fois plus importantes que celles dans les autres directions. Ce qui laisse conclure que le  $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$  est un système 1D.

Malheureusement, ce calcul ne permet pas de comprendre la métalllicité observée expérimentalement coexistant avec l'ordre ODC déterminé par rayons X.

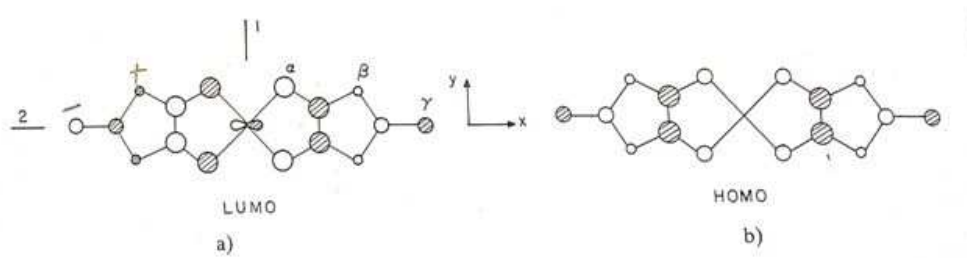


FIGURE 3.2: LUMO(a) et HOMO(b) de la molécule  $Ni(dmit)_2$ . Les parties hachurées et non hachurées sont, respectivement, les contributions positives et négatives[47].

### 3.2.2 Approche Hückel étendue

En 1989, Canadell *et al.* [47] reprennent le calcul de la structure de bandes à pression et température ambiantes des composés moléculaires  $X[M(dmit)_2]_2$  ; où  $X=TTF$ ,  $(CH_3)_4N$  et  $M=Ni$ , Pd. Le calcul est fait dans le cadre de l'approximation de Hückel étendue, où l'on ne considère pas seulement les orbitales  $\pi$  mais aussi les orbitales  $\sigma$ .

Cette méthode permet de trouver des valeurs des intégrales de saut des LUMO et HOMO comparables à celles usuellement trouvées dans les métaux organiques. De plus, dans ce calcul aussi, les intégrales de sauts inter-chaînes  $TTF-Ni(dmit)_2$  dans le plan  $(a, c)$  sont faibles et leur impact sur la structure de bandes est très faible.

Les seules interactions qui sont importantes sont les interactions intrachaines  $TTF$  et  $Ni(dmit)_2$  le long de l'axe  $b$  de l'empilement des chaînes. Ceci laisse supposer que toute délocalisation de charge perpendiculairement à l'axe des chaînes est peu probable. Ceci confirme le caractère 1D des composés étudiés, dont le  $TTF[Ni(dmit)_2]_2$ , qui a déjà été noté par les calculs de Kobayashi *et al* [64].

Bien que les molécules  $Ni(dmit)_2$  contiennent des liaisons soufre  $S \cdots S$  courtes, ces dernières montrent un comportement 1D à cause de l'antisymétrie des orbitales LUMO par rapport au plan de symétrie ( figure 3.2). A cause de cette antisymétrie, les contacts impliqués dans l'interaction inter-chaînes  $Ni(dmit)_2$  sont réduites et deviennent donc très faibles.

Dans la structure de bandes calculée (figure 3.3), les bandes HOMO et LUMO du  $Ni(dmit)_2$  présentent un bon recouvrement dû à la faible valeur de leur différence d'énergie (0.4eV). Le bon recouvrement des orbitales dans la direction des chaînes conduit à une large dispersion des bandes.

Le fait que l'onde de densité de charge (ODC) détectée par les mesures de rayons X [50] en dessous de 60K n'est pas observée dans les mesures de transport effectuées par Brossard *et al.* [1], indique que seules certaines bandes qui traversent le niveau de Fermi sont touchées

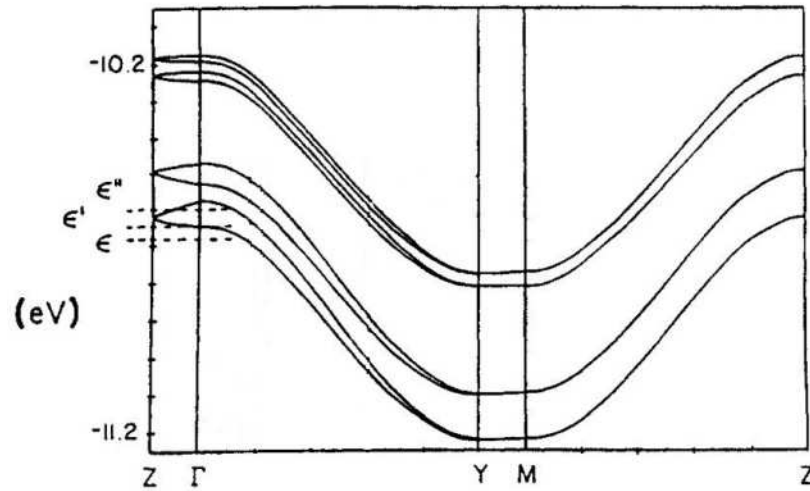


FIGURE 3.3: structure de bandes électronique du TTF[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> dans le cadre de la méthode de Hückel étendue.  $\epsilon$ ,  $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$  correspondent à la position du niveau de Fermi pour  $\rho = 0$ ,  $0.5$ , et  $1$ , respectivement [47].

par l'instabilité ODC et celles qui restent participent encore à la conduction. Étant donné que les mesures de RMN ne montrent aucune ouverture d'un gap dans les chaînes TTF, on est tenté encore plus d'associer l'ODC aux chaînes Ni(dmit)<sub>2</sub>.

Selon le transfert de charge, trois scénarios ont été proposés :

- Si le transfert de charge est  $\rho = +1$ , alors l'ODC est due à l'emboîtement des bandes LUMO par le vecteur d'onde  $2k_F = 0.6b^*$ , d'où l'observation des lignes diffuses à  $q = b^* - 2k_F = 0.4b^*$ .
- Si le transfert de charge est  $\rho \approx +1$ , (proche de 1) alors l'ODC serait due à l'emboîtement de certaines des bandes HOMOs sur les LUMOs par le vecteur d'onde  $0.4b^*$ .
- Si le transfert de charge est  $\rho = 0$ , alors l'ODC serait due à l'emboîtement des " hautes " HOMOs par le vecteur d'onde  $2k_F=0.4b^*$ .

Les deux premières hypothèses sont en accord avec les mesures de pouvoir thermoélectrique à basse température [65] qui montrent un coefficient Seebeck  $S > 0$  indiquant que les porteurs majoritaires dans le système sont des trous.

Donc, au final, ce calcul montre que le TTF[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> est un système 1D où existe la possibilité qu'une instabilité de type onde de densité de charge apparaisse à basse température. Cependant, on ignore le taux de transfert de charge  $\rho$  exact entre le TTF et le Ni(dmit)<sub>2</sub> donc la position précise du niveau de Fermi et par conséquent, on ne peut pas déterminer quelles bandes, HOMO ou LUMO, sont touchées par l'emboîtement.

	295K	150K	12K
$2k_F^{LUMO}$	0.701	0.661	0.643
$2k_F^{TTF}$	0.368	0.373	0.362
$2k_F^{HOMO_I}$	0.224	0.276	0.287
$X^{HOMO_{II}}$	0.048	0.232	0.520

TABLE 3.1: Vecteurs d'onde associés aux différentes bandes du TTF[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> [66].

	295K	150K	12K
$\rho_{TTF}$	+0.738	+0.746	+0.724
$\rho_{Ni(dmit)_2}$	-0.368	-0.373	-0.362
$\rho_{Ni(dmit)_2}$ LUMO <sup>(a)</sup> :	-0.598	-0.678	-0.714
$\rho_{Ni(dmit)_2}$ HOMO <sup>(b)</sup> <sub>I</sub>	+0.224	+0.276	+0.287
$\rho_{Ni(dmit)_2}$ HOMO <sup>(c)</sup> <sub>II</sub>	+0.006	+0.029	+0.065
$\rho_{Ni(dmit)_2}$ HOMO	+0.230	+0.305	+0.352

TABLE 3.2: Valeurs des transferts de charge des différentes bandes du TTF[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> . (a)  $2 \times (1 - 2k_F^{LUMO})$  (b)  $4/8 \times (4k_F^{HOMO_I})$  (c)  $1/8 \times (X_{HOMO_{II}})$ , où  $X_{HOMO_{II}}$  est le remplissage de la bande HOMO<sub>II</sub> [66].

### 3.2.3 Approche DFT

Avec les nouvelles mesures de transport faites au cours de cette thèse sur notre composé TTF[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> et à la lumière des résultats obtenus depuis la fin des années 80, nous avons demandé à Enric Canadell et son équipe de refaire le calcul de la structure de bandes [66]. Dans cette section, nous présenterons les résultats obtenus grâce à ce calcul et nous discuterons des différentes hypothèses en comparaison avec nos résultats.

Le calcul de la structure de bandes a été obtenu par la méthode DFT (Density Functional Theory ou théorie de la fonctionnelle de la densité). La DFT est une méthode de calcul quantique qui permet d'étudier la structure électronique d'un composé quelle qu'en soit la taille. Le principe de la DFT consiste à calculer la densité électronique en considérant l'équation à un corps ou 2 corps quand on considère le spin.

Au cours de ce calcul, on a considéré une maille primitive contenant quatre molécules TTF et huit molécules Ni(dmit)<sub>2</sub>. Grâce à ce calcul et en s'aidant des résultats structuraux obtenus

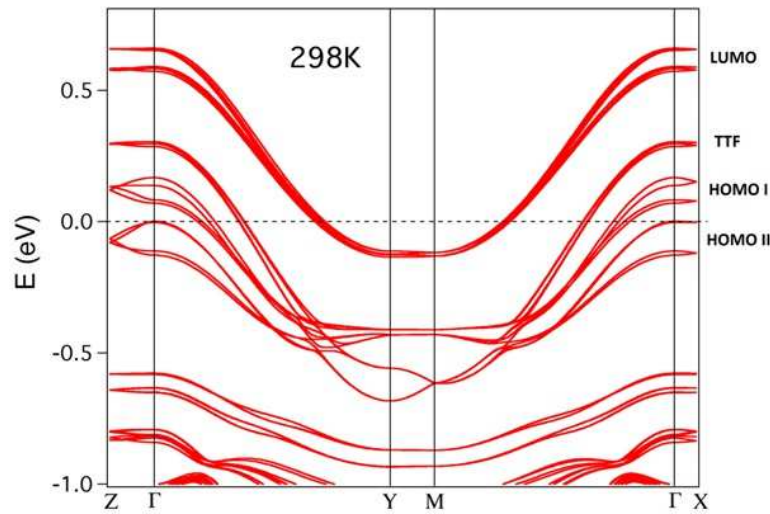


FIGURE 3.4: Structure de bandes électroniques du  $TTF[Ni(dmit)_2]_2$  à 298K [66].

par les mesures de rayons X [50], on a pu déterminer la structure de bandes électronique, la densité d'états et la surface de Fermi de notre composé  $TTF[Ni(dmit)_2]_2$  aux trois températures 298K, 150K et 12K.

Dans le tableau 3.1, nous présentons les principales caractéristiques du  $TTF[Ni(dmit)_2]_2$  aux trois températures étudiées. Dans le tableau 3.2, nous présentons les différents taux de transfert de charge  $\rho$  des différentes bandes du  $TTF[Ni(dmit)_2]_2$ . Notons que  $\rho_{TTF} = -2\rho_{Ni(dmit)_2}$  et  $\rho_{Ni(dmit)_2} = \rho_{Ni(dmit)_2(LUMO)} + \rho_{Ni(dmit)_2(HOMO I)} + \rho_{Ni(dmit)_2(HOMO II)}$ . Le transfert de charge du TTF est de +0.738 à 298K, augmente légèrement à 150K puis diminue à nouveau à 12K. Cette valeur est proche de +0,8 trouvée en analysant les distances intermoléculaires dans la molécule  $Ni(dmit)_2$  [49].

Sur les figures 3.4, 3.5 et 3.6 sont représentées les structures de bandes électronique du  $TTF[Ni(dmit)_2]_2$  aux trois températures 298, 150 et 12K. On a quatre bandes TTF, huit bandes  $LUMO_{Ni(dmit)_2}$  et huit bandes  $HOMO_{Ni(dmit)_2}$  divisées en quatre bandes  $HOMO_I$  et quatre bandes  $HOMO_{II}$  selon leur participation à la surface de Fermi. Ces différentes bandes évoluent avec la température et donnent naissance aux différentes transitions du système. Sur la figure 3.7 sont représentées les surfaces de Fermi pour ces trois températures. La figure 3.8 représente la densité d'états dans le  $TTF[Ni(dmit)_2]_2$  pour les bandes TTF et les bandes  $Ni(dmit)_2$  aux trois températures 298, 150 et 12K. En diminuant la température, on remarque une évolution de la surface de Fermi en ce qui concerne les bandes associées aux molécules  $Ni(dmit)_2$  même si le transfert de charge du TTF vers le  $Ni(dmit)_2$  reste relativement constant.

Sur toutes ces figures, on voit que les bandes du TTF restent "spectatrices" et n'évoluent

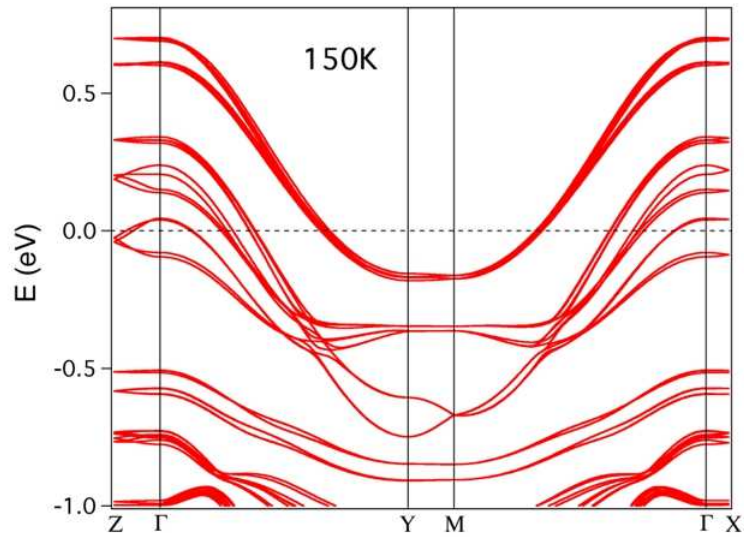


FIGURE 3.5: Structure de bandes électroniques du  $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$  à 150K [66].

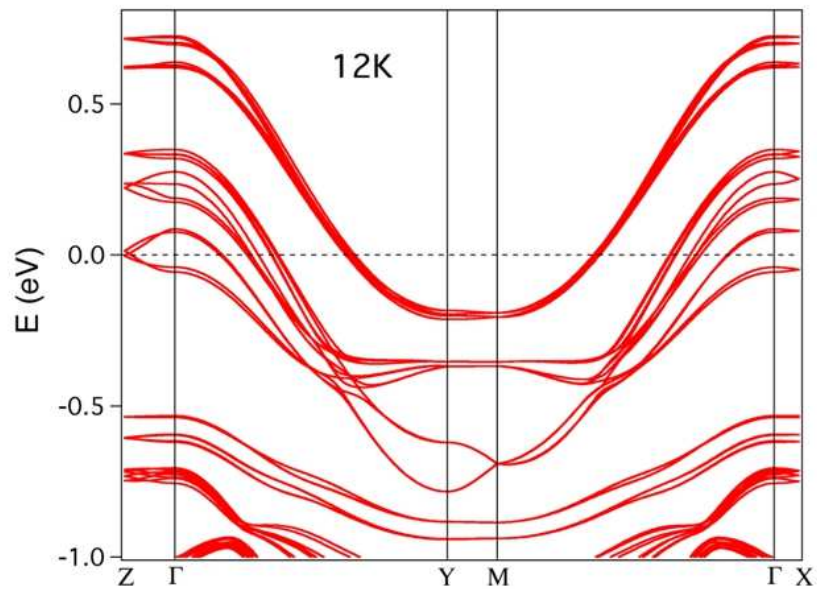


FIGURE 3.6: Structure de bandes électroniques du  $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$  à 12K [66].



pas vraiment avec la température. Ces bandes sont très 1D et leur taux de remplissage de bande est quasiment constant. On s'attendrait donc à observer un bon emboîtement et par conséquent l'ouverture d'un gap dans le spectre des énergies. Cependant, les mesures de RMN sur les chaînes TTF dans le TTF[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> [55] montrent un comportement métallique jusqu'aux basses températures (1K), donc pas d'ouverture de gap pour les chaînes TTF. Ceci semble être un problème pour la suite, mais la DFT ne permet pas un traitement correct des anions et des cations. Nous allons voir que pour les Ni(dmit)<sub>2</sub> cela est plus cohérent. On oubliera donc les TTF dans la suite en les considérant comme spectateurs de tout le processus de conduction étant donné que le calcul ne permet pas de les prendre en compte correctement et qu'aucune transition de phase thermodynamique ne les affecte.

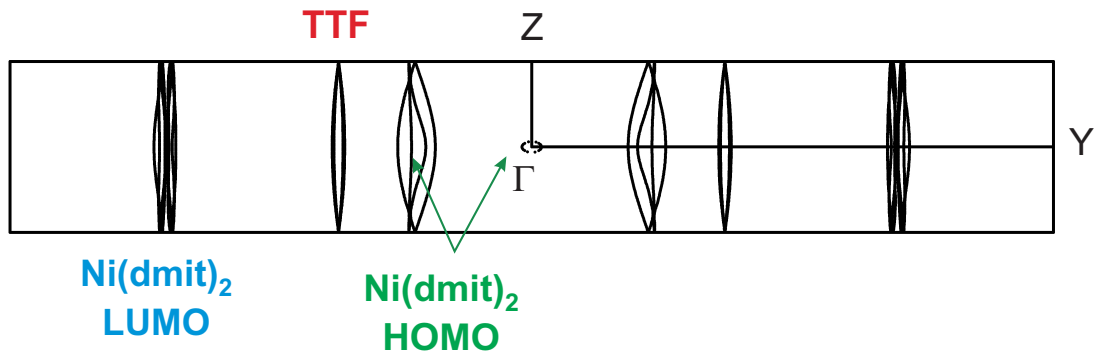
Les bandes relatives au Ni(dmit)<sub>2</sub> varient énormément avec la température mais leur taux d'occupation varie peu : elle augmente de 295K à 150K ensuite diminue à nouveau à 12K. Le fait que la plupart des bandes ont un caractère 1D nous laisse prévoir que le système est très 1D. Ceci est confirmé par les valeurs des intégrales de saut intrachaines données par Canadell *et al.* [47] qui sont vingt fois plus grandes que les intégrales de saut inter-chaînes.

Quand la température diminue, les bandes HOMO<sub>I</sub> ont tendance à se vider des électrons mais plus rapidement que les HOMO<sub>II</sub>. A 298K, ces bandes HOMO<sub>II</sub> dépassent à peine le niveau de Fermi. Sous l'effet du refroidissement, la HOMO<sub>II</sub> se développe de façon remarquable. A 12K, elle touche la limite de zone de Brillouin. Si on considère la densité d'états, on peut très bien remarquer les divergences en bord de zone caractéristiques des bandes 1Ds et la contribution supplémentaire modérée de la HOMO<sub>II</sub> (visible autour du niveau de Fermi) plus caractéristique d'une surface de Fermi 2D. Enfin, on remarque que la densité d'états au niveau de Fermi reste relativement indépendante de la température.

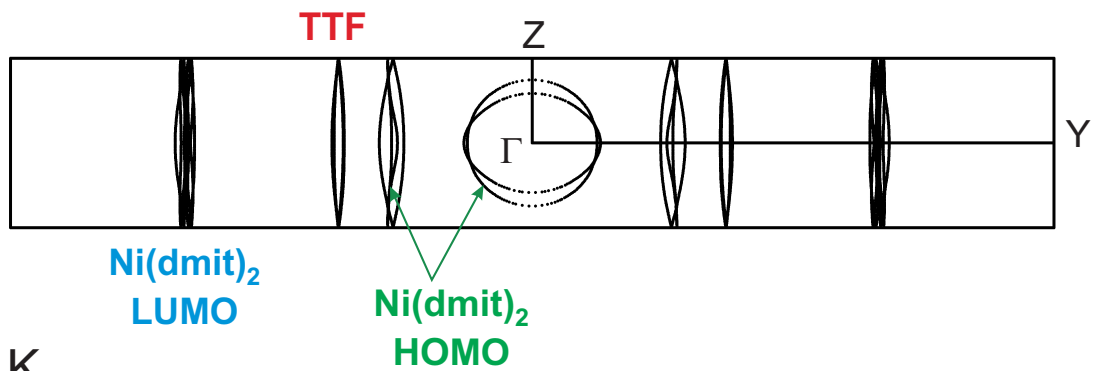
Comme mentionné plus haut, la limite des méthodes de calcul des structures de bandes telles que la méthode DFT ou Hartree-Fock est la difficulté de décrire avec la même précision un cation et un anion en même temps. Par conséquent, il y aura une différence entre les valeurs des vecteurs d'onde ou des transferts de charge trouvées expérimentalement et celles trouvées par le calcul. Par la méthode DFT utilisée dans le présent calcul de structure de bandes électroniques, le vecteur d'onde associé aux bandes LUMO du Ni(dmit)<sub>2</sub> ( $1-2k_F^{LUMO}$ ) varie de 0.3 à température ambiante à 0.34 à 150K et 0.36 à 12K. On remarque que ces valeurs ont tendance à se rapprocher de la valeur du vecteur  $2k_F=0.4b^*$  trouvée par mesures de rayons X [50] en tenant compte de la marge d'erreur du calcul DFT. Donc on peut tout à fait associer l'ODC, qui apparaît en dessous de 60K et observée par rayons X, à l'emboîtement des bandes LUMO par ce vecteur d'onde.

Dans un système, pour qu'il y ait divergence de la fonction de Lindhard (la fonction de réponse du système) c'est-à-dire présence d'une instabilité suite à un emboîtement, il faut que

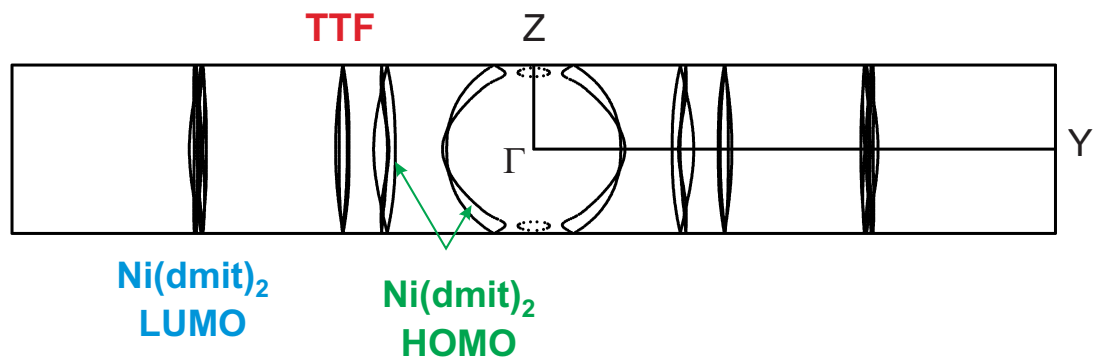
298 K



150 K



12 K

FIGURE 3.7: Surfaces de Fermi à 298, 150 et 12K du  $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$  [66].

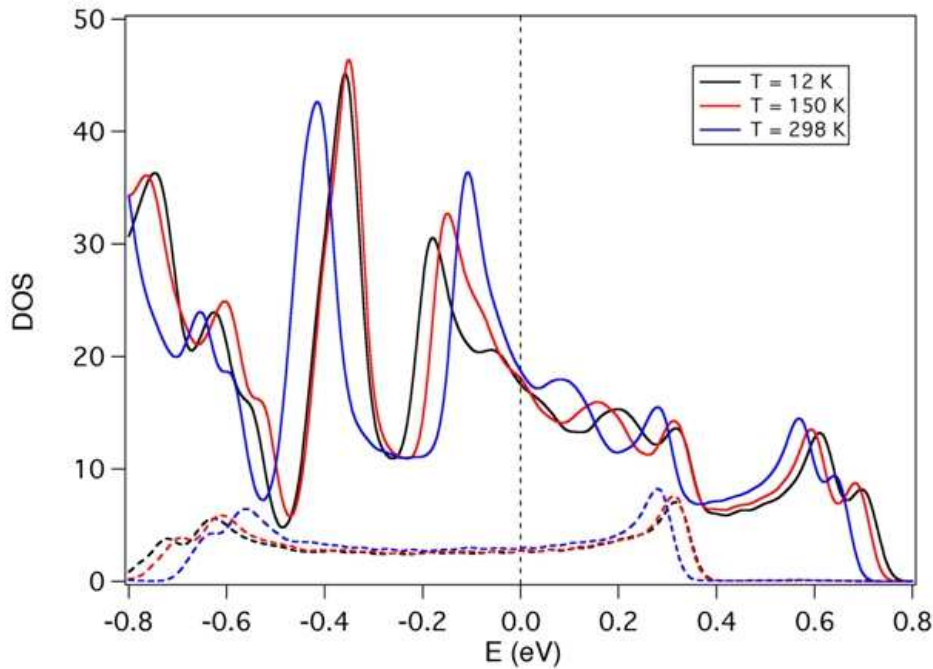


FIGURE 3.8: Contribution à la densité d'états électroniques à 298, 150 et 12K des chaînes TTF (pointillés) et Ni(dmit)<sub>2</sub> (traits pleins) [66].

le vecteur d'onde d'emboîtement connecte différentes parties de la surface de Fermi, dans ce cas on a la relation  $\mathbf{e}_k - \mathbf{E}_F = -(\mathbf{e}_{k+Q} - \mathbf{E}_F)$ . Dans notre composé, le TTF[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, un vecteur d'emboîtement donnant une divergence à la fonction de réponse doit croiser soit le point  $\Gamma$ , soit le bord de zone de Brillouin afin de connecter des bandes d'états électroniques ayant des dispersions opposées. On ne peut donc pas créer une ODC en emboîtant les HOMO<sub>I</sub> et les LUMO<sub>I</sub> du même côté du point  $\Gamma$ . Cependant, il serait possible d'emboîter des bandes de conduction différentes de part et d'autre du point  $\Gamma$  avec à condition qu'elles vérifient  $\epsilon_{ik} - \mathbf{E}_F = -(\epsilon_{jk+Q} - \mathbf{E}_F)$  où  $i$  et  $j$  désignent éventuellement deux bandes différentes.

Ces calculs de structure de bandes vont être indispensables pour comprendre les résultats expérimentaux qui suivent. Ils montrent qu'on a affaire à un système à la fois 1D et 2D de par la nature de sa surface de Fermi. Plus précisément, il y a une bande d'énergie associée au TTF, trois bandes associées au Ni(dmit)<sub>2</sub> dont deux bandes de trous (HOMO<sub>I</sub> qui sont des bandes 1D, HOMO<sub>II</sub> qui sont des bandes 2D) et une bande d'électrons (LUMO). Ceci va avoir des conséquences sur les propriétés électroniques.

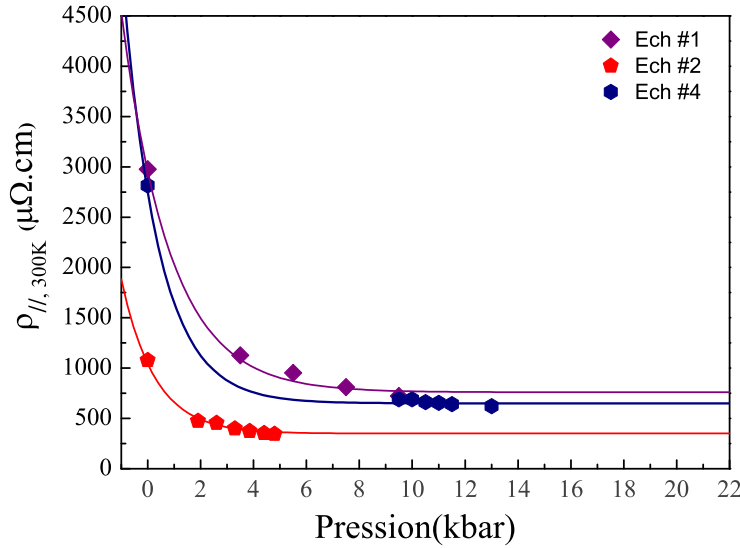


FIGURE 3.9: Variation de la résistivité longitudinale  $\rho_{||}$  à température ambiante en fonction de la pression pour différents échantillons dans le  $TTF[Ni(dmit)_2]_2$ .

### 3.3 Transport électrique

#### 3.3.1 Résistivité longitudinale $\rho_{||}$

##### Variation de la résistivité longitudinale $\rho_{||}$ à température ambiante

A température et pression ambiante,  $\rho_{||} \approx 1m\Omega.cm$ . L'évolution de la résistivité longitudinale  $\rho_{||}$  à 300K en fonction de la pression donne déjà des informations importantes sur la physique mise en jeu. Sur la figure 3.9, on note que les courbes suivent une loi exponentielle de la forme :

$$\rho_{||}(P, T = 300K) = A \exp\left(\frac{-P}{P_{0||}}\right) + B \quad (3.1)$$

En changeant d'échantillon, le type de loi ne varie pas. Cependant,  $P_{0||}$  augmente de 1.25 à 1.8kbar quand le facteur géométrique  $l_{||}/\Sigma$  de l'échantillon diminue, où  $\Sigma$  est la section de l'échantillon et  $l \equiv l_{||}$  la distance entre les contacts de tension le long de l'aiguille. Cette dépendance indique néanmoins une petite inhomogénéité du passage du courant dans les échantillons. Les courbes saturent toutes à  $\approx 6$ kbar, donc la compressibilité des échantillons est moins importante à partir de cette pression.

Cependant, pour les échantillons mesurés pour l'étude des plus hautes pressions (figure 3.10), nous n'avons pas pu ajuster avec la même loi étant donné que les échantillons sont beaucoup

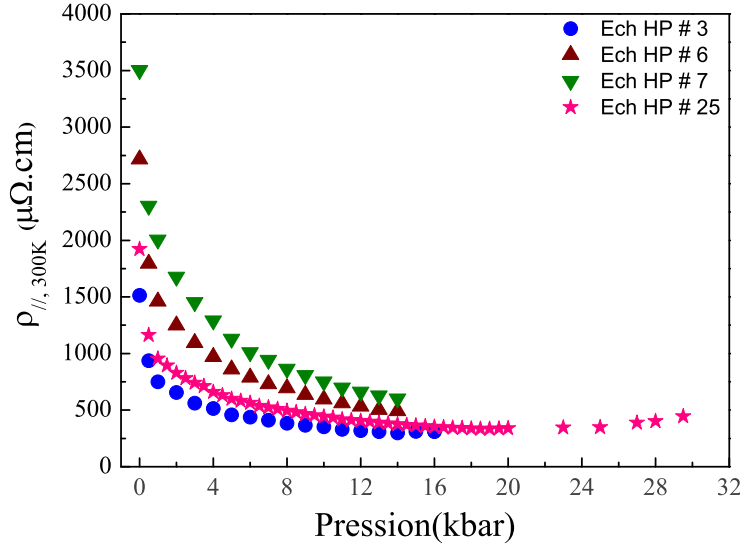


FIGURE 3.10: Variation de la résistivité longitudinale  $\rho_{||}$  à température ambiante en fonction de la pression pour les échantillons mesurés à hautes pressions sur le téflon dans le  $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ .

plus fins et que les conditions de montage des échantillons sont différentes. Pour ces échantillons, nous remarquons qu'à partir de  $\approx 20\text{kbar}$ ,  $\rho_{||}$  remonte légèrement. D'ailleurs, nous n'avons pas été capables de mesurer la résistivité au-delà de  $22\text{kbar}$  à basse température dans notre composé  $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$  car à température ambiante  $\rho_{||}$  à  $300\text{K}$  commence à augmenter ce qui signifie que des cassures apparaissent au sein de l'échantillon.

Selon les mesures de conductivité électrique en fonction de la pression et à température ambiante, faites par Brossard *et al.* [1], la pente relative à l'origine est  $\frac{1}{\sigma_0} \left( \frac{d\sigma}{dP} \right) \approx 0.33/\text{kbar}$  pour le  $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$  et  $\approx 0.11/\text{kbar}$  pour le  $\text{TTF}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$  où  $\sigma_0 = \sigma(300\text{K})$ . Alors que la conductivité du  $\text{TTF}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$  continue à augmenter avec la pression avec une forte pente, la conductivité du  $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$  sature à haute pression. Ceci est dû à la plus grande compressibilité du  $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$  par rapport au  $\text{TTF}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ . On peut enfin rappeler que dans les  $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ ,  $\frac{1}{\sigma_0} \left( \frac{d\sigma}{dP} \right) \approx 0.25/\text{kbar}$  [67].

La variation de la conductivité longitudinale  $\sigma_{||}$  à  $300\text{K}$  en fonction de la pression dans notre composé  $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$  est représentée sur la figure 3.11. A température ambiante,  $\sigma_{||}$  augmente linéairement avec la pression jusqu'à une pression caractéristique qui dépend de l'échantillon mesuré. Dans nos mesures, la pente relative à l'origine  $\frac{1}{\sigma_0} \left( \frac{d\sigma}{dP} \right)$  varie de  $0.0912$  à  $0.61/\text{kbar}$  selon l'échantillon. Ceci est du même ordre de grandeur que les  $(\text{TMTSF})_2\text{X}$  ou des valeurs données par Brossard *et al.* [1], donc nos échantillons suivent une évolution avec la pression comparable à la littérature et aux autres composés moléculaires 1D.

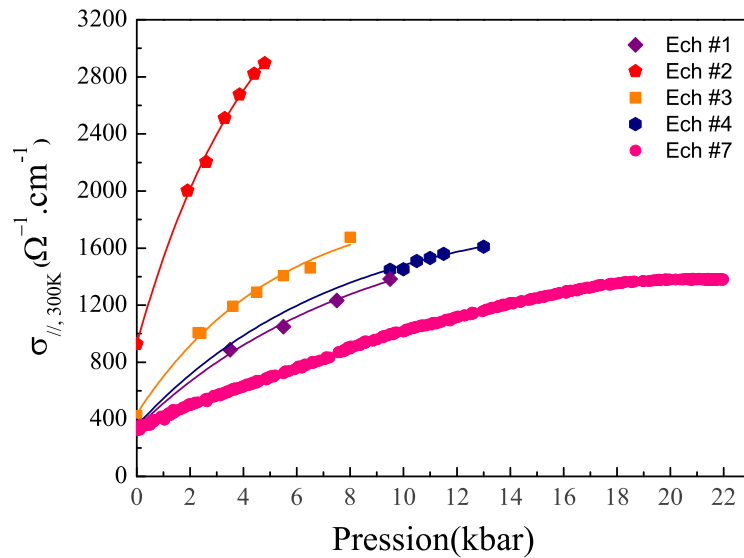


FIGURE 3.11: Évolution de la conductivité longitudinale  $\sigma_{\parallel}$  à température ambiante (300K) en fonction de la pression dans le  $TTF[Ni(dmit)_2]_2$ .

### Variation de $\rho_{\parallel}$ avec la température

Dans un premier temps, la résistivité longitudinale  $\rho_{\parallel}$  a été mesurée jusqu'à 1.5K pour différentes pressions (figure 3.12). Sur les courbes de  $\rho_{\parallel}$ , on observe un comportement métallique jusqu'à basse température sans aucun changement remarquable ni de saut de la résistivité indiquant une quelconque transition vers un autre état, isolant par exemple ou métallique avec modification de la densité d'états comme on s'y attendait.

On remarque que la résistivité à 300K est de l'ordre de  $1m\Omega.cm$  du même ordre de grandeur que pour les autres (supra)conducteurs moléculaires. Une grande différence cependant est que la résistivité à basse température n'est que 10 fois plus faible qu'à 300K contrairement au facteur  $\sim 100$  couramment observé dans les composés moléculaires métalliques à basse température tel que  $(TMTTF)_2PF_6$  sous pression. Ceci est certainement la signature d'un comportement singulier. On remarque que la résistivité varie linéairement dans une grande gamme de température, ceci est aussi quelque peu original car c'est rare dans les composés moléculaires. Néanmoins, la compressibilité forte des conducteurs moléculaires en fonction de la température impose de faire des corrections de volume pour obtenir la vraie résistance longitudinale comme cela a été fait dans  $(TMTSF)_2PF_6$  et  $(TMTTF)_2PF_6$  [68] [69].

La résistivité mesurée en fonction de la température dépend fortement de la pression mais aussi des contraintes thermiques dans le système. Pour obtenir la variation réelle de la résistivité intrinsèque en fonction de la température, il faudrait déterminer la variation des paramètres de maille non seulement en fonction de la température mais aussi en fonction de la pression. Cette

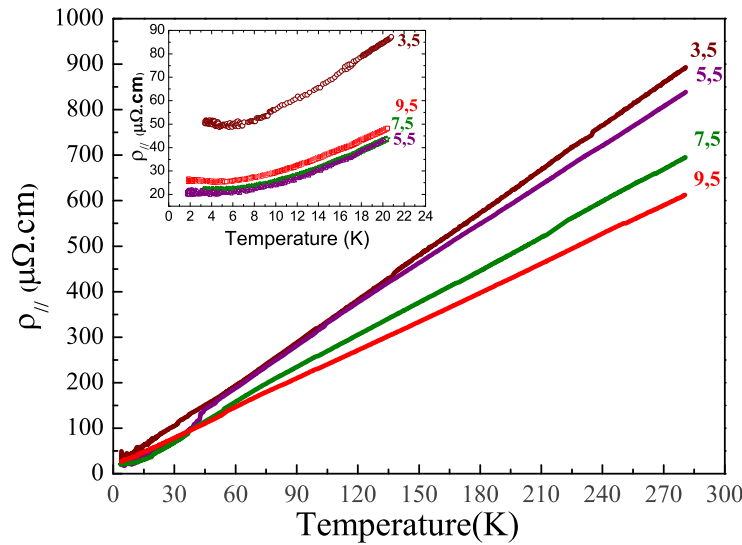


FIGURE 3.12: Résistivité longitudinale mesurée à 3.5 ; 5.5 ; 7.5 et 9.5 kbar jusqu'à 1.5K (Ech #1) dans le  $TTF[Ni(dmit)_2]_2$ . Insert : zoom sur la partie basse température, les courbes à 5.5 et 7.5 kbar sont confondues.

correction a été faite dans le  $(TMTSF)_2PF_6$  [68] où la variation des paramètres cristallins a été mesurée par rayons X en fonction de la pression à température fixe et ensuite pour chaque pression à différentes températures. Dans ce composé, sans les corrections de volume, la résistivité présente également un comportement purement linéaire avec la température. Après avoir apporté ces corrections volumiques, la courbe  $\rho(T)$  est de la forme  $\rho(T) \propto T^\alpha$  mais avec  $\alpha \neq 1$ .

Pour  $TTF[Ni(dmit)_2]_2$ , ces mesures de rayons X n'ont pas été réalisées. A pression ambiante et en variant la température de 300 à 100K, nous avons une compressibilité cristalline d'environ 4% [44]. A température ambiante et en appliquant une pression P, la compressibilité mesurée via la conductivité est de  $\frac{1}{\sigma_0} \left( \frac{d\sigma}{dP} \right) \approx 20\%$ . Par conséquent, l'évolution de  $\sigma(P, 300K)$  ne peut être expliquée dans une image d'électrons libres où la variation  $\frac{1}{\sigma_0} \left( \frac{d\sigma}{dP} \right)$  devrait être égale à la valeur obtenue par un simple effet de volume. Une telle différence a déjà été observée dans  $(TMTTF)_2PF_6$  [68] et attribuée à l'existence de fortes corrélations dans le système. Une étude aussi précise que dans  $(TMTTF)_2PF_6$  est malheureusement impossible mais cette différence est une signature forte de l'existence de fortes corrélations dans notre système. Ceci a d'ailleurs été confirmé par les mesures de RMN [55] et de SQUID à pression ambiante sur  $TTF[Ni(dmit)_2]_2$  [70].

D'autre part, sur la figure 3.12, nous remarquons que la résistivité longitudinale  $\rho_{||}$  ne présente aucune anomalie à une quelconque température. Rappelons que le système possède quatre bandes différentes dont trois associées au  $Ni(dmit)_2$  et une au TTF. Or, nous savons qu'un état ODC existe dans ce système. L'additivité des conductivités associées à chacune des bandes et l'existence

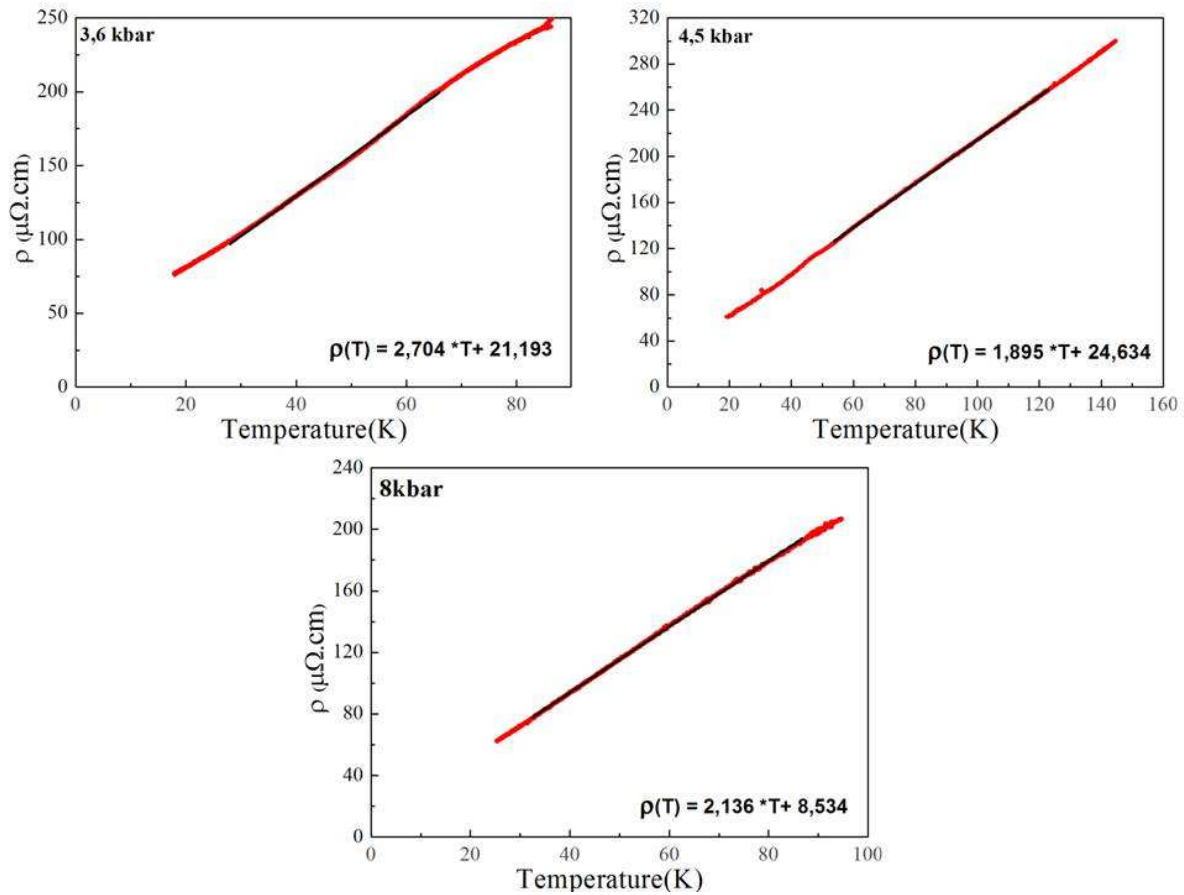


FIGURE 3.13: Comportement linéaire en température de la résistivité  $\rho_{||}$  pour différentes pressions pour l'échantillon # 3 dans  $TTF[Ni(dmit)_2]_2$ .

d'une transition vers un état ODC implique immédiatement que certaines bandes d'énergie ne sont pas affectées. Par conséquent, les bandes affectées par l'emboîtement ont une conductivité bien plus faible que les autres aux températures proches des transitions de phases sinon une anomalie sur les courbes de résistivité aurait été détectée.

A ce niveau, il est impossible de dire quelles bandes dominent la conduction longitudinale  $\rho_{||}$ . Néanmoins, nous allons analyser les courbes de  $\rho_{||}(T)$  en dessous de 100K où les contractions thermiques deviennent négligeables. Dans notre cas, comme vu au chapitre 1, le rapport  $b/ac$  est quasiment indépendant de la température [44]. A la lumière de ce qui est exposé plus haut, on peut donc considérer que le comportement de la résistivité en température est correct sans avoir besoin de corrections de volume.

L'analyse du comportement de la résistivité longitudinale en fonction de la température met en évidence un comportement linéaire au dessus d'une température caractéristique  $T^*$  (figure 3.13). La résistivité de l'état normal est donc décrite, pour  $T \geq T^*$ , par :



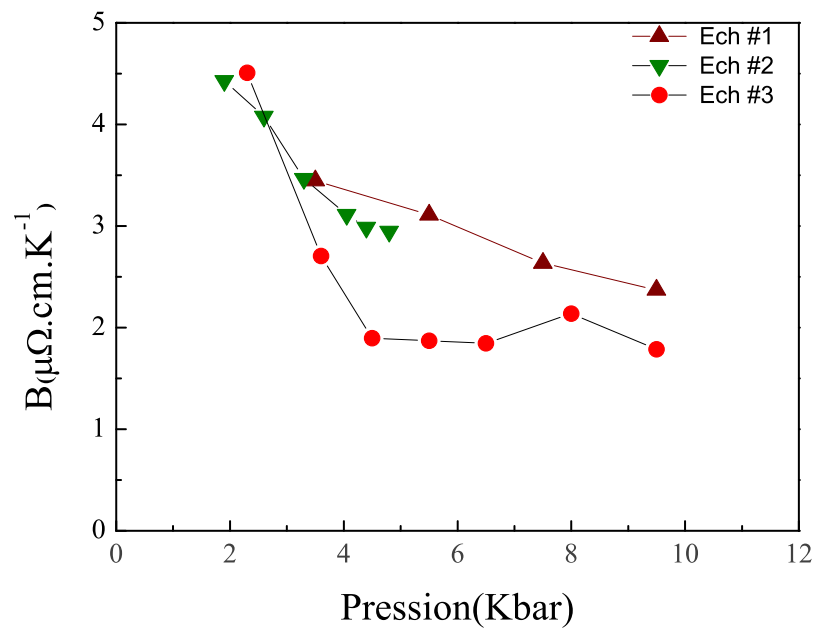


FIGURE 3.14: Variation du terme linéaire en température de la résistivité  $B(P)$  en fonction de la pression pour les échantillons mesurés à basse pression #1, #2 et #3 dans  $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ .

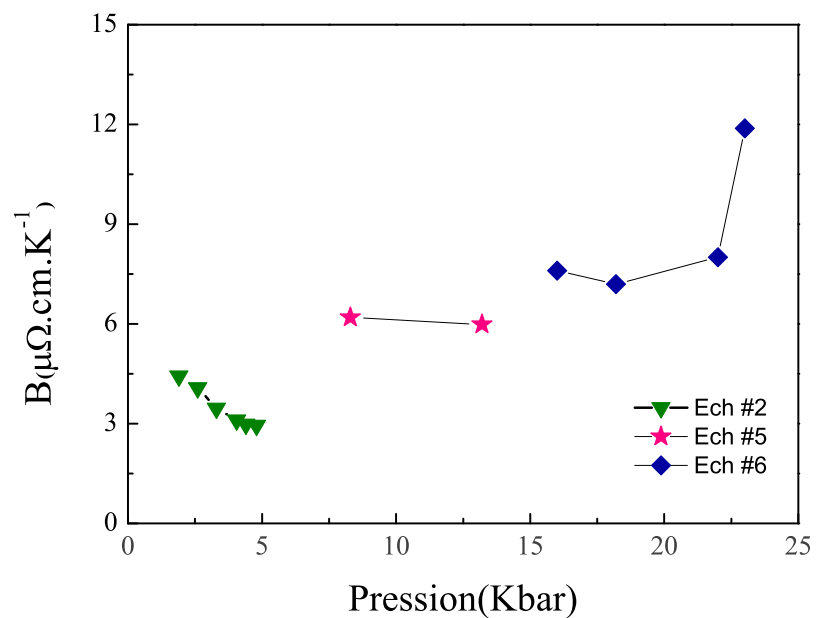


FIGURE 3.15: Variation du terme linéaire en température de la résistivité  $B(P)$  en fonction de la pression pour les échantillons mesurés à haute pression #2, #5 et #6 dans  $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ .

$$\rho(P, T) = B(P)T + C(P) \quad (3.2)$$

où la variation de  $B(P)$  avec la pression est représentée sur la figure 3.14 pour les échantillons #1, #2 et #3 les mesures à basse pression, sur la figure 3.15 pour les mesures à haute pression pour les échantillons #2, #5 et #6. Enfin  $C(P)$  qui est l'ordonnée à l'origine est une constante en température mais pas en pression. Nous remarquons que  $B$  varie très peu avec la pression, il existe néanmoins une très légère diminution jusque vers 10kbar puis une légère remontée au-delà. Nous associons la remontée à la plus haute pression au fait que l'échantillon était détérioré par des micro-cassures. Il est donc difficile de noter une évolution franche et on pourra dire que le coefficient  $B$  est indépendant de la pression.

Un tel comportement linéaire est observé dans de nombreux systèmes. Par exemple, pour un simple fil de Platine, système 3D,  $\rho(T) \propto T$  et la conductivité est dominée par les interactions avec les phonons. Dans les systèmes 2D, les pnictides, les quasi-1D organiques et en particulier dans les cuprates au voisinage du dopage optimal, la résistivité montre un comportement linéaire en température. Mais ce comportement n'a pas encore été complètement expliqué dans ces composés. Dans les conducteurs organiques  $(TMTSF)_2PF_6$  et  $(TMTSF)_2ClO_4$ , on a observé un comportement linéaire de la résistivité en température à proximité de l'état onde de densité de spin (ODS) qui est supprimé quand la pression appliquée augmente [71].

Notre système étant très 1D et supraconducteur à très basse température, il est difficile d'associer ce terme linéaire, qui s'étend jusqu'à 100K, à la supraconductivité si on compare aux matériaux moléculaires  $(TMTSF)_2PF_6$  et  $(TMTSF)_2ClO_4$  où le terme linéaire n'apparaît qu'en dessous de 10K. Dans les  $(TMTSF)_2X$  ( $X=PF_6, ClO_4$ ) le terme  $B$  est corrélé avec la température critique  $T_c$  de l'apparition de la SC dans le composé. Un calcul par méthode de groupe de renormalisation appliqué à ces composés a permis de montrer que le comportement linéaire en température est dû aux fluctuations antiferromagnétiques associées à l'instabilité ODS [50].

Même si les valeurs de  $B$  obtenues pour notre composé  $TTF[Ni(dmit)_2]_2$  sont similaires à celles mesurées dans  $(TMTSF)_2ClO_4$  et les pnictides [71], il faut plutôt associer ce terme linéaire à la nature 1D du composé. Rappelons qu'un liquide de Luttinger est un système où on considère que la propagation des électrons est indépendante des excitations magnétiques et des charges c'est-à-dire où les électrons et les spins sont séparés. Si on tient compte des interactions électron-électron dans le système, un liquide de Luttinger peut être à l'origine du comportement linéaire dans le système. Giamarchi [?] montre que pour un système demi-rempli où on tient compte des processus Umklapp, la résistivité longitudinale  $\rho_{||}(T) \propto T^{4K_\rho-3}$  où  $K_\rho$  est un coefficient typique du liquide de Luttinger qui mesure l'intensité des interactions de charge du système 1D. Notre

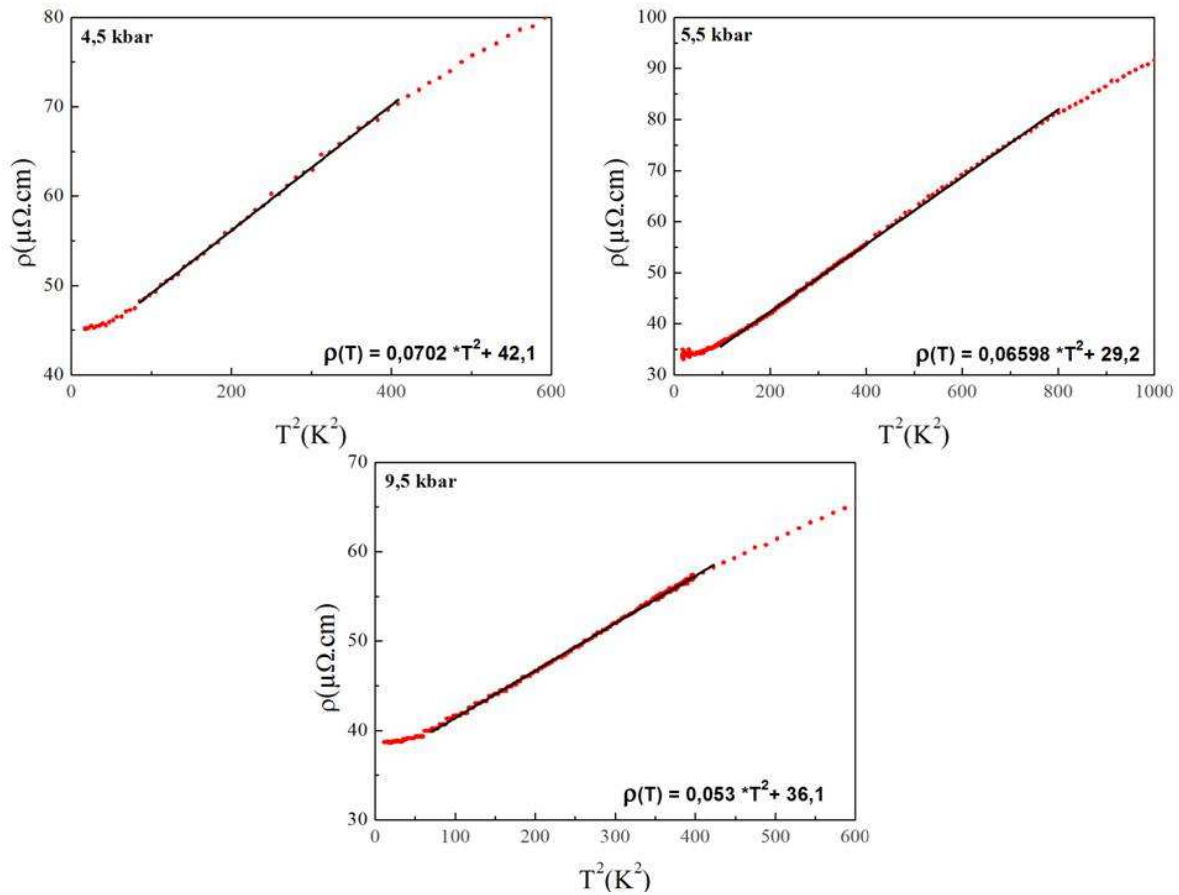


FIGURE 3.16: Comportement quadratique en température de la résistivité  $\rho_{\parallel}$  pour différentes pressions pour l'échantillon # 3 dans  $TTF[Ni(dmit)_2]_2$ .

système correspond à  $K_{\rho} = 1$  qui est le cas d'un liquide de Luttinger marginal où les interactions électron-électron sont faibles. Nous verrons par la suite que ce scénario est à exclure.

Enfin, ce comportement linéaire peut être associé à un comportement liquide de Fermi marginal. On peut l'interpréter comme étant une conséquence de l'existence de fluctuations de type ODC qui deviennent dominantes dans les processus de diffusion électron-électron pour  $T > T^*$ . Ces fluctuations de type ODC sont directement reliées à la qualité de l'emboîtement de la surface de Fermi comme montré par Meddeb *et al.* [72].

Maintenant, nous allons nous intéresser à l'analyse du comportement de la résistivité en dessous de  $T^*$  définie précédemment. En dessous de cette température caractéristique, la résistivité varie quadratiquement en fonction de la température (figure 3.16). Ce comportement est typique d'un liquide de Fermi.

Pour  $T \leq T^*$  :

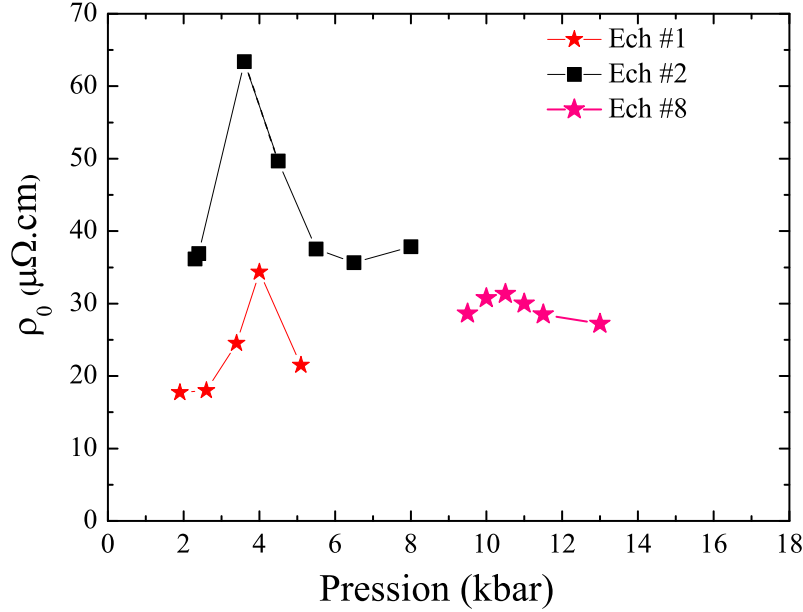


FIGURE 3.17: Variation de la résistivité résiduelle  $\rho_0$  avec la pression pour les échantillons #1, #2 et #8 dans  $TTF[Ni(dmit)_2]_2$ .

$$\rho(P, T) = \rho_0(P) + A(P)T^2 \quad (3.3)$$

où  $\rho_0$  est la résistivité résiduelle, c'est l'extrapolation à  $T = 0$  de l'ajustement linéaire de la courbe  $\rho = f(T^2)$ .  $\rho_0$  nous renseigne sur la qualité de l'échantillon mesuré, elle est d'autant plus faible que l'échantillon est plus pur.  $\rho_0$  augmente avec la présence d'impuretés et de désordre dans le système. La figure 3.17 représente la variation de la résistivité résiduelle avec la pression pour différents échantillons. Elle montre que  $\rho_0$  présente un maximum pour tous les échantillons au voisinage de 3-4kbar. Ceci indique la présence d'un désordre particulier au voisinage de cette pression. On peut noter aussi un maximum autour de 10-11kbar. Nous verrons dans la suite que ces anomalies à ces pressions données sont associées à des changements dans la surface de Fermi et des bandes de conduction dus aux modifications des vecteurs d'emboîtement avec la pression.

La dépendance quadratique en température de la résistivité a été observée aussi dans les  $\kappa$ -(ET) $_2$ X, le (TMTSF) $_2$ PF $_6$  et les  $\beta$ -(ET) $_2$ X [73], [74]. D'après M. Weger [75], la variation de  $\rho \propto T^2$  dans ces matériaux serait due à la domination des interactions électron-électron dans le processus de diffusion. Le coefficient A est proportionnel à l'intensité des interactions dans le système. Nous remarquons ici que le coefficient A est faible, mais du même ordre de grandeur que dans (TMTSF) $_2$ PF $_6$  où A varie entre 0.1 et 0.4  $\mu\Omega.cm.K^{-2}$  [71]. Cette valeur est beaucoup plus faible que dans  $\kappa$ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$ ]Cl où A varie entre 10 et 30  $\mu\Omega.cm.K^{-2}$  à proximité de la transition métal-isolant de Mott [76]. Il faut noter qu'à cause de la faible divergence à basse

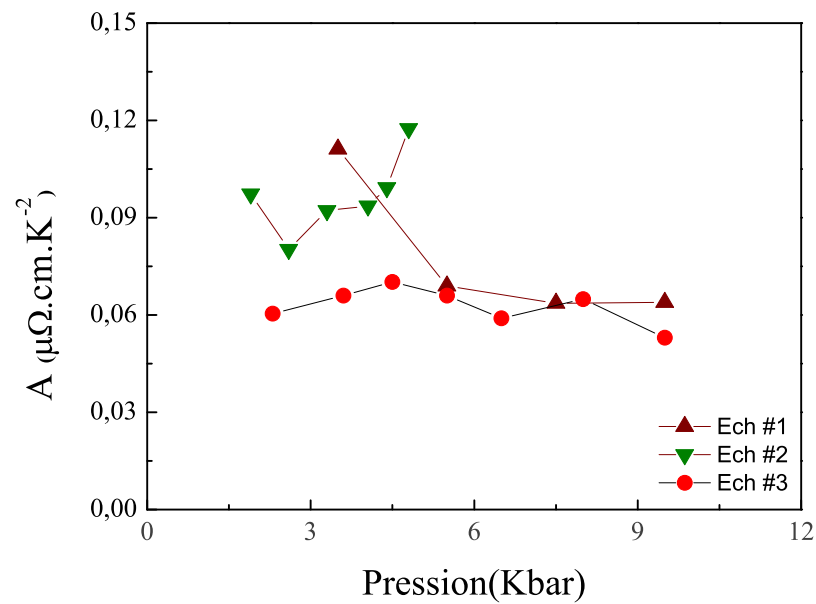


FIGURE 3.18: Variation du terme quadratique en température de la résistivité  $A(P)$  en fonction de la pression pour les deux échantillons #3, #5 et #6 dans le  $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ .

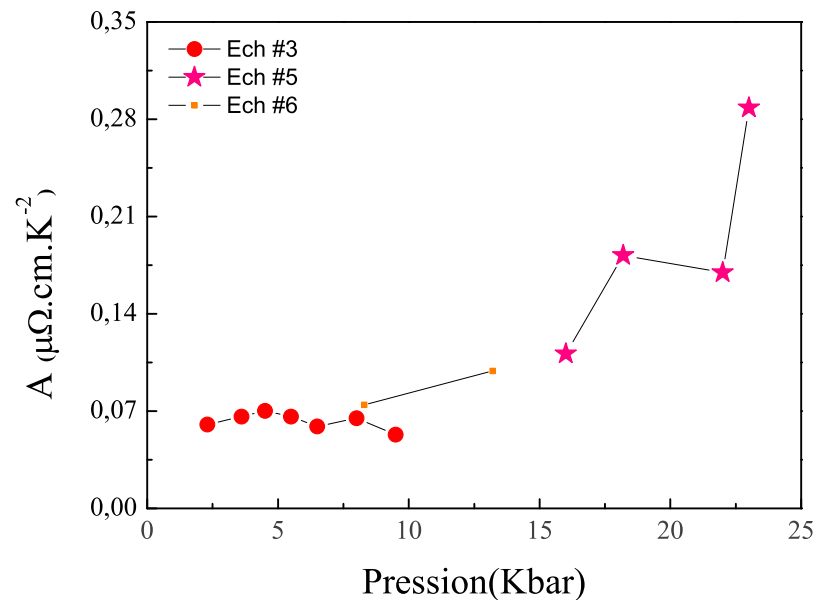


FIGURE 3.19: Variation du terme quadratique en température de la résistivité  $A(P)$  en fonction de la pression pour les échantillons #3, #5 et #6 dans le  $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ .

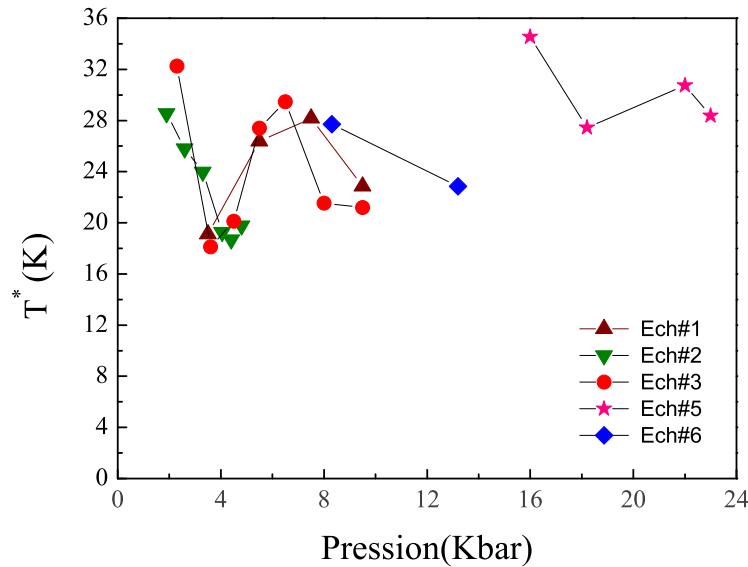


FIGURE 3.20: Variation de la température  $T^*$  en fonction de la pression pour différents échantillons.

température de la résistivité, il faudrait ajuster la courbe  $\rho(T)$  par un terme en  $T^2$  en parallèle avec un terme activé thermiquement traduisant la présence d'un état isolant caché. Néanmoins, cette divergence est très faible et la valeur de A est peut-être modifiée mais dans de faibles proportions.

L'analyse des courbes de résistivité  $\rho_{||}$  nous a permis d'obtenir l'évolution de cette température  $T^*$  en fonction de la pression (figure 3.20). D'après les travaux effectués par Meddeb et al. [72], la température  $T^*$  est d'autant plus faible que l'emboîtement de la surface de Fermi est meilleur. Ainsi, de la courbe de la variation de  $T^*$  en fonction de la pression nous déduisons que la qualité de l'emboîtement ne varie pas de façon monotone ce qui suggère que le vecteur d'emboîtement change en fonction de la pression.

Des mesures de magnétorésistance jusqu'à 14 Tesla ont été effectuées jusqu'à 10kbar sans qu'aucune magnétorésistance n'ait été observée : la résistivité longitudinale est indépendante du champ. Ceci est en accord avec les mesures effectuées à Toulouse sous très fort champ magnétique, il y a presque 30 ans [54].

### 3.3.2 Résistivité transverse $\rho_{\perp}$

#### Variation de la résistivité transverse $\rho_{\perp}$ à température ambiante

La figure 3.21 représente la variation de la résistivité transverse  $\rho_{\perp}$  à 300K en fonction de la pression pour deux échantillons mesurés. A pression ambiante,  $\rho_{\perp}$  (300K) varie entre 80

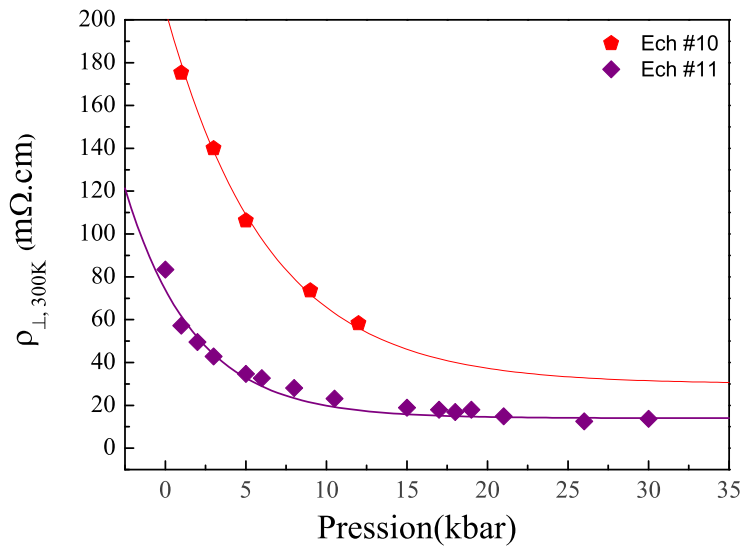


FIGURE 3.21: Variation de la résistivité transverse  $\rho_{\perp}$  à température ambiante en fonction de la pression pour différents échantillons dans le  $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ .

et  $180\text{m}\Omega.\text{cm}$  ce qui met en évidence le caractère anisotrope du  $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ . Comme pour la résistivité longitudinale, la résistivité varie exponentiellement avec la pression. Dans le cas de  $\rho_{\perp}$ , le facteur géométrique est donné par  $l_{\perp}/\Sigma'$ , où  $l_{\perp}$  est l'épaisseur de l'échantillon et  $\Sigma'$  est la surface de l'échantillon. Pour les deux échantillons, Ech #10 et Ech #11, mesurés en  $\rho_{\perp}$ ,  $P_{0\perp}$  vaut 6.3 et 4.3 kbar, respectivement. Cette valeur est quatre fois plus grande que celle pour  $\rho_{\parallel}$ . Les courbes saturent à partir de 15kbar, soit une pression presque trois fois plus grande que la pression à laquelle les courbes de  $\rho_{\parallel}$  saturent. Ceci montre que  $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$  est plus compressible dans la direction transverse que le long des aiguilles. On peut noter qu'à température ambiante, la résistivité  $\rho_{\perp}$  des échantillons est  $\approx 100$  fois plus grande que la résistivité longitudinale  $\rho_{\parallel}$ . Comparées aux autres composés organiques, ces valeurs de résistivité transverse à température et pression ambiantes sont très faibles. Par exemple, dans  $(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6$ ,  $\rho_c(T)$  est de l'ordre de  $100\Omega.\text{cm}$  dans la direction la moins conductrice et possède une anisotropie supérieure à  $10^4$  [69].

Le facteur 100 mesuré est par contre assez proche de celui obtenu par le calcul de structure de bandes. En effet, nous avons précisé que les intégrales de transfert le long des chaînes étaient 20 fois plus grandes le long des chaînes que dans les directions transverses, sachant que le rapport des conductivités est égal au carré du rapport des intégrales de transfert (au moins 400 donc) multiplié par le carré du rapport des paramètres de maille (inférieur à 1/4), la valeur de 100 est finalement plausible.

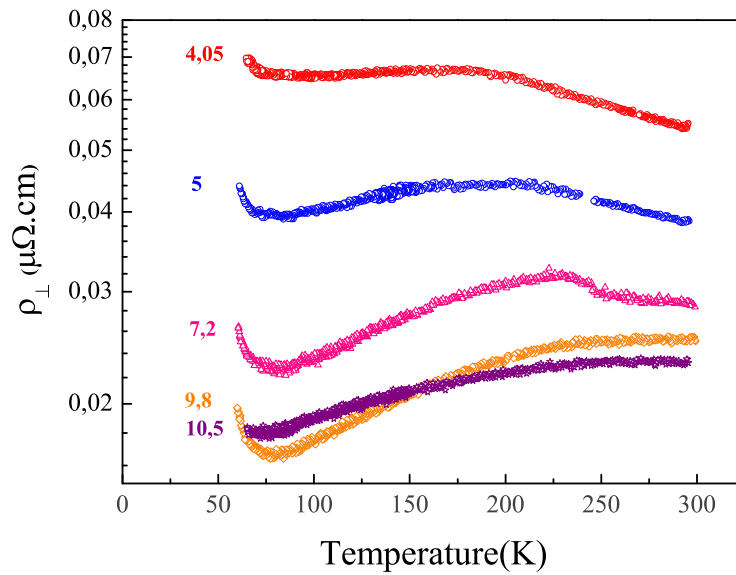


FIGURE 3.22: Variation de la résistivité transverse  $\rho_{\perp}$  de l'échantillon #9 à haute température pour différentes pressions dans  $TTF[Ni(dmit)_2]_2$ . La courbe à 10.5kbar correspond à l'échantillon #11.

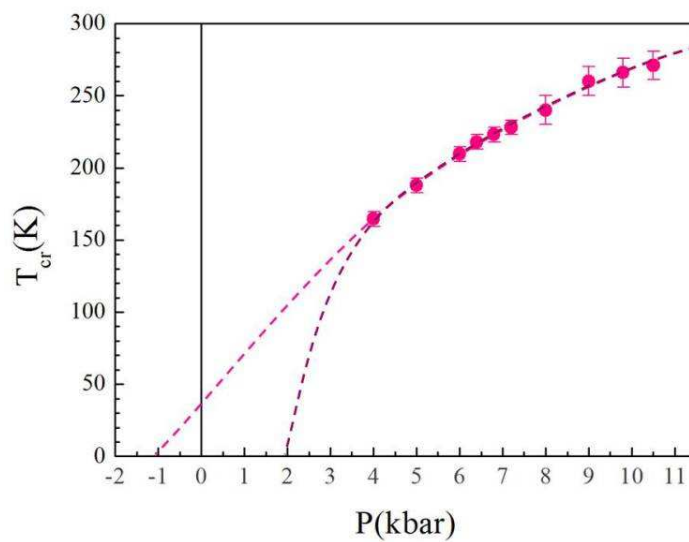


FIGURE 3.23: Variation de la température de Cross-Over  $T_{CR}$  en fonction de la pression dans  $TTF[Ni(dmit)_2]_2$ .



### Variation de $\rho_{\perp}$ avec la température

Les mesures sont effectuées jusqu'à une température  $T_{min} \approx 20K$ , mais la forme des échantillons rend impossible de dire si on mesure selon la direction  $a$  ou  $c$ . Jusqu'à  $60K$ , la résistivité  $\rho_{\perp}$  varie peu avec la température quelle que soit la pression. A partir de  $T \approx 60K$ , on distingue deux régimes : un régime basse-pression (BP) où il y a deux transitions successives (figure 3.24) et un régime haute-pression (HP) où on observe une seule transition vers un état isolant (figure 3.25).

A haute température, la résistivité transverse présente un maximum à une température (figure 3.22), notée  $T_{CR}$ , qui augmente avec la pression (figure 3.23). Ce phénomène et son évolution avec la pression ressemblent très fortement à ce qui a été observé dans la résistivité dans la direction de plus faible conductivité dans les  $(TMTSF)_2X$  et les  $(TMTTF)_2X$  [69]. Dans  $TTF[Ni(dmit)_2]_2$ , les intégrales de saut et les interactions inter-chaines  $TTF-Ni(dmit)_2$  dans la direction  $a$  sont très faibles comparées aux autres directions, ce qui nous permet de considérer cette direction comme de plus faible conduction. En conséquence, les mesures de  $\rho_{\perp}$  sont vraisemblablement  $\rho_a$ . Ce maximum de résistivité est aussi la signature d'un cross-over dimensionnel séparant un régime 1D, à haute température et basse pression d'un régime 2D, à basse température et haute pression. C'est une nouvelle preuve de l'existence de corrélations électron-électron importantes dans notre composé. En extrapolant les points expérimentaux obtenus pour  $T_{CR}$  vers les basses pressions, la figure 3.23 indique un point critique quantique situé a priori à une pression  $P_{CR}$  entre -1 et +2 kbar. A des pressions plus faibles que cette pression critique, pour des systèmes 1D [77], on devrait stabiliser un état isolant fortement corrélé, un isolant de Mott (comme dans les  $(TMTTF)_2X$ ) ou un état ordre de charge (comme dans les composés  $(EDT-TTFCONMe_2)_2X$  [78]) selon le remplissage de bandes. L'observation d'un état ODC à pression ambiante implique nécessairement que ce cross-over se situe à une pression négative. L'observation de fortes corrélations à pression ambiante par RMN [55] jusqu'aux très basses températures peut être considéré comme une mise en évidence supplémentaire de la proximité d'un point critique quantique.

En ce qui concerne les transitions à basse température, on note une première transition où la résistivité commence à augmenter à partir de  $53K$  à  $2kbar$ . Cette température, notée  $T_1$ , change peu avec la pression (symboles ronds sur la figure 3.26). A une deuxième température notée  $T_2$ , nous observons une deuxième transition où la résistance  $\rho_{\perp}$  diverge. Cette température  $T_2$  (symboles carrés sur la figure 3.26) montre un "creux" à  $4.5kbar$  pour augmenter par la suite et rejoindre  $T_1$  à  $12.5kbar$  très rapidement à partir de  $10kbar$ . D'autres mesures faites à plus basses températures (jusqu'à  $T_{min} = 1.5K$ ) montrent que la résistivité  $\rho_{\perp}$  continue à diverger sans jamais saturer ni diminuer, c'est-à-dire qu'aucune transition vers un état supraconducteur n'est observée

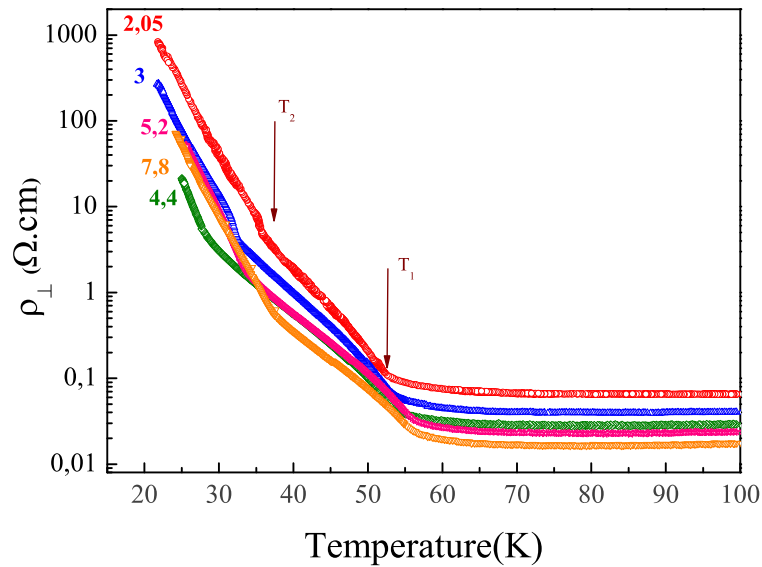


FIGURE 3.24: Variation de la résistivité transverse  $\rho_{\perp}$  en fonction de la pression dans le régime basse-pression pour l'échantillon #9 dans  $TTF[Ni(dmit)_2]_2$ .

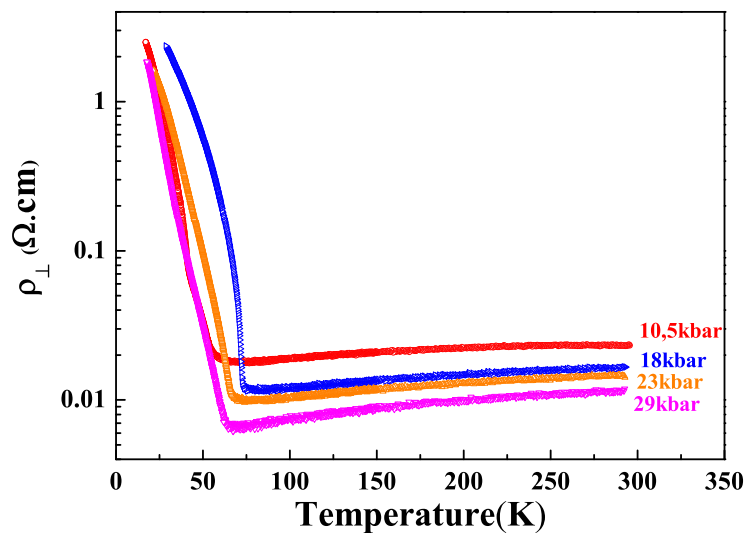


FIGURE 3.25: Variation de la résistivité transverse  $\rho_{\perp}$  en fonction de la pression dans le régime haute-pression pour l'échantillon #11 dans  $TTF[Ni(dmit)_2]_2$ .

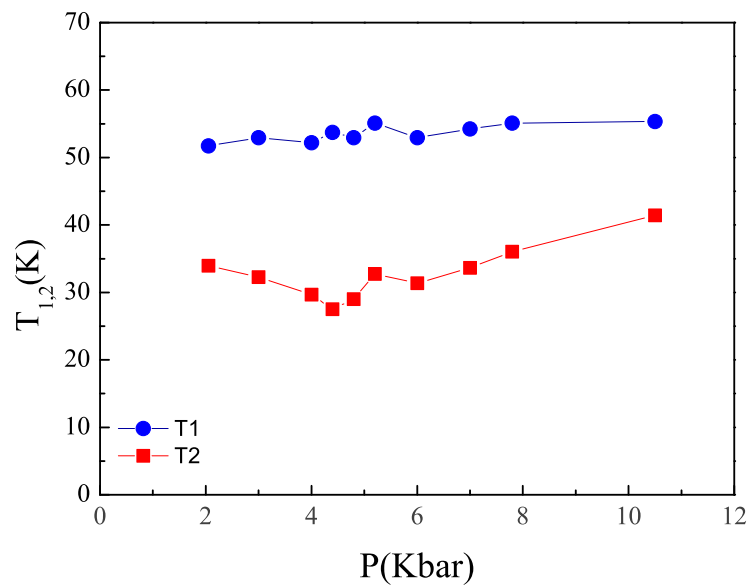


FIGURE 3.26: Variation des températures de transition  $T_1$  et  $T_2$  en fonction de la pression dans  $TTF[Ni(dmit)_2]_2$ .

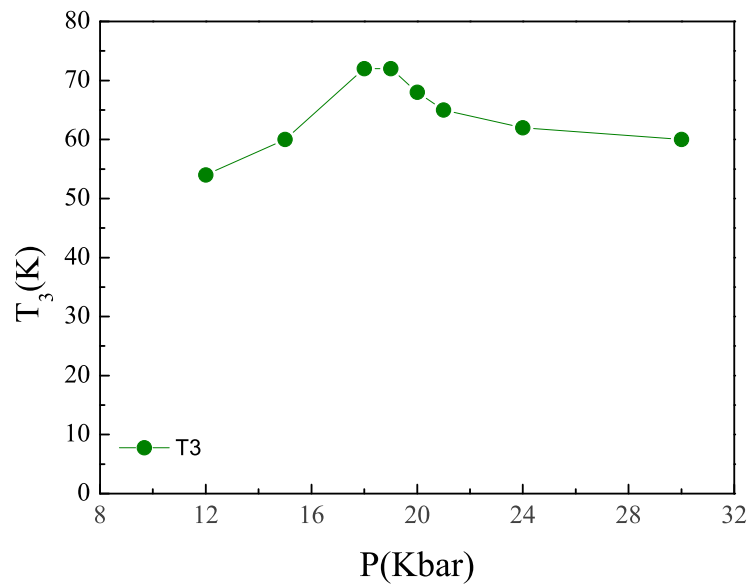


FIGURE 3.27: Variation de température de transition  $T_3$  en fonction de la pression dans  $TTF[Ni(dmit)_2]_2$ .

à basse température dans la résistivité transverse même à 30kbar.

Dans le régime haute pression ( $P > 12.5$ kbar), on observe qu'une seule transition à une température, notée  $T_3$ , sur les courbes de  $\rho_{\perp}$ . Cette température  $T_3$  est plus élevée que  $T_1$  et  $T_2$ .  $T_3$  augmente considérablement montrant un pic à 18kbar et par la suite redescend doucement jusqu'à 30kbar. Si on regarde en détail les courbes, on remarque qu'en dessous de  $T_3$ , l'allure de la courbe à 18kbar est très différente de celles obtenues aux autres pressions qui ressemblent plus à celles observées à basses pressions. Ceci est la signature d'une particularité associée à cette pression. Les courbes de résistivité en refroidissant et en réchauffant montrent un petit hystérésis très faible inférieur à 1Kelvin : il est difficile de dire si celui-ci provient d'un hystérésis thermique (le thermomètre est à côté de l'échantillon) ou d'un réel hystérésis intrinsèque à l'échantillon. Ceci est valable pour les températures  $T_1$ ,  $T_2$  et  $T_3$ .

D'autre part, l'analyse des courbes de résistivité  $\rho_{\perp}$  en fonction de la température nous a permis d'extraire les énergies d'activation dans l'état isolant. Pour cela, nous avons réalisé un ajustement du logarithme de la résistance transverse en fonction de  $1/T$  selon l'analyse montrée sur la figure 3.28. Entre  $T_1$  et  $T_2$ , il est difficile d'extraire cette énergie d'activation car nous sommes relativement proches de la température de transition. L'évolution de ces énergies avec la pression est représentée sur la figure 3.29. Elle montre que ces deux énergies d'activation sont quasiment identiques et évoluent peu avec la pression. Le gap  $\Delta$  obtenu ( $= \Delta_{1,2}$ ) est de l'ordre de 20 meV, ce qui donne un rapport  $\Delta/k_B T_c \approx 4.5$  en prenant  $T_c = 53$ K. Ce rapport est trois fois plus élevé que la valeur BCS, ce qui est la preuve du caractère basse dimensionnalité de notre composé. Réciproquement, en prenant la formule BCS, on peut définir une température champ moyen  $T_{c,CM}$  telle que  $\Delta/k_B T_{c,CM} = 1,76$ , ce qui donne  $T_{c,CM} \approx 130$ K. Cette température de transition champ moyen est la température à laquelle on devrait avoir une transition vers l'état ODC si le système était tridimensionnel, les fluctuations 1D réduisant la température de transition vers l'état ordonné. Cette valeur de  $T_{c,CM}$  est proche de celle observée par RMN ([56]) sur les chaînes  $Ni(dmit)_2$  où une déviation forte du déplacement de Knight de la valeur à haute température, signature de l'apparition de fluctuations. D'autre part, les mesures de rayons X montrent l'apparition de lignes diffuses et donc des fluctuations ODC [79] à encore plus haute température (dès température ambiante) signe que les fluctuations 1D sont importantes. Dans le régime haute pression, nous n'avons pas observé de comportement activé thermiquement et il nous a été impossible d'extraire une énergie d'activation.

Nous pouvons également comprendre les deux transitions successives aux basses pressions à la lumière de nos résultats et des mesures de rayons X à pression ambiante[50]. Ces mesures avaient montré qu'un état ODC apparaît en dessous de 60K avec un vecteur d'emboitement  $q_1 = 0.4b^*$  ou  $q_1 = 0.6b^*$  et qu'il apparaissait à basse température d'autres vecteurs

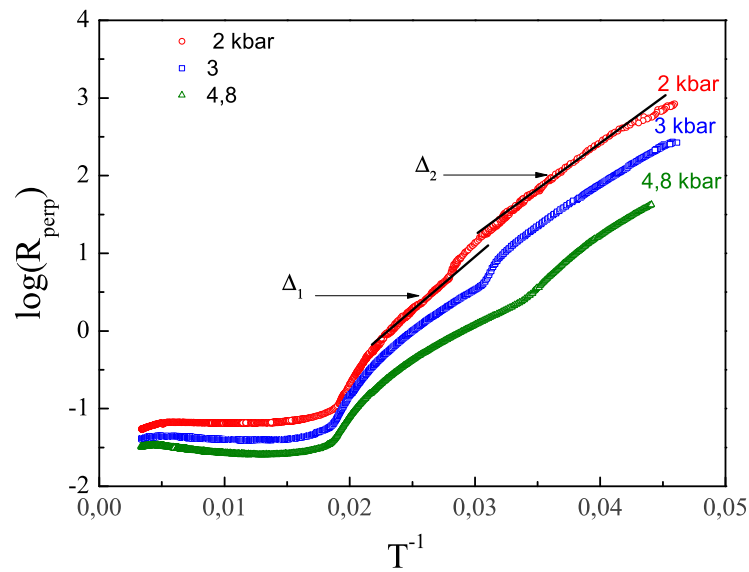


FIGURE 3.28: Variation de  $\log(\rho_{\perp})$  en fonction de l'inverse de la température dans le régime basse pression pour l'échantillon #9 dans  $TTF[Ni(dmit)_2]_2$ .

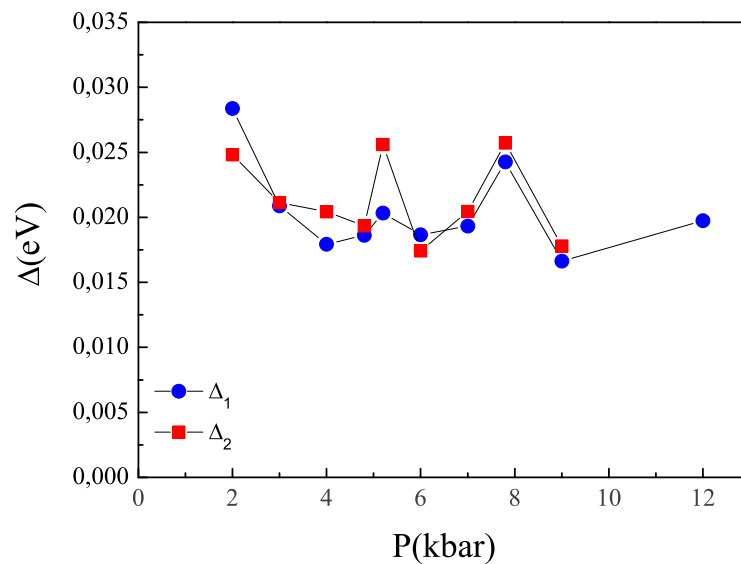


FIGURE 3.29: Evolution des énergies d'activation mesurées,  $\Delta_{1,2}$ , en fonction de la pression pour les échantillons #9 et #11 dans  $TTF[Ni(dmit)_2]_2$ .

d'emboîtement  $q_2 = 0.22b^*$  et  $q_3 = 0.18b^* = q_1 - q_2$  avec des taches très larges, surtout dans les directions transverses aux chaînes pour  $q_1$ . On peut alors associer la température de transition  $T_1$  à l'emboîtement des bandes LUMO du  $Ni(dmit)_2$  étant donné que cette bande est clairement la plus unidimensionnelle selon les calculs de structure de bande et que le vecteur d'emboîtement estimé par les calculs DFT,  $q \approx 0.65b^*$  est proche de la valeur expérimentale  $q_1 = 0.6b^*$ . La deuxième transition,  $T_2$ , peut être associée à l'emboîtement des bandes 1D HOMO<sub>I</sub> pour lesquelles le calcul DFT trouve une valeur  $q \approx 0.282b^*$  relativement proche de  $q_2$  [66]. La fusion des deux lignes de transition à 12.5 kbar et la valeur très élevée de la température de transition à 18kbar seront expliquées dans la partie de discussion générale du diagramme de phase à la fin du chapitre.

Les mesures de résistivité longitudinale et transverse nous ont permis de comprendre le comportement haute température de  $TTF[Ni(dmit)_2]_2$  et d'observer les transitions vers l'état ODC qui apparaît dans le système à plus basse température. Ces deux transitions successives ont été associées à l'emboîtement de certaines bandes d'énergie sous l'effet de la pression appliquée. Nous avons confirmé le caractère très 1D de notre composé et mis en évidence la présence d'importantes fluctuations et de fortes corrélations électron-électron dans le système.

Dans la suite, nous allons améliorer la compréhension de la physique de  $TTF[Ni(dmit)_2]_2$  en utilisant le pouvoir thermoélectrique.

## 3.4 Pouvoir thermoélectrique

### 3.4.1 Résultats

La mesure du pouvoir thermoélectrique d'un système est une sonde volumique des propriétés électroniques, étant donné que cette mesure est liée à l'entropie du système. Dans la suite, nous allons noter TEP (ThermoElectric power) l'abréviation du pouvoir thermoélectrique. Le TEP nous renseigne sur le type de porteurs majoritaires dans le processus de transport et donne les températures auxquelles le système subit des transitions de phase et leurs variations avec la pression appliquée. Les informations obtenues grâce à ces mesures se sont révélées très importantes pour la compréhension du comportement de notre composé  $TTF[Ni(dmit)_2]_2$  lorsque la température et la pression varient.

Au cours de cette thèse, nous avons effectué des mesures de TEP sur un intervalle de température allant de la température ambiante (300K) jusqu'à 15K et en variant la pression de 1bar à 30kbar. Des tentatives de mesure à des températures plus basses se sont révélées infructueuses étant donné que le système devenait trop isolant.

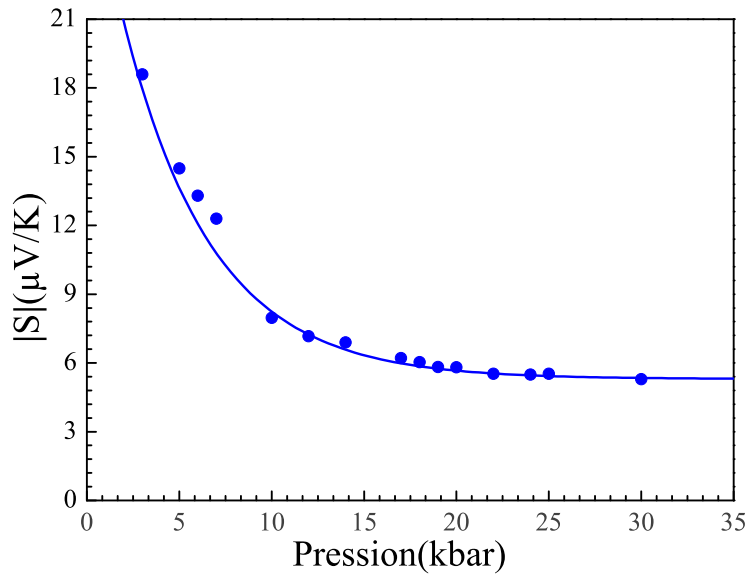


FIGURE 3.30: Variation de la valeur absolue du coefficient Seebeck  $S$  du pouvoir thermoélectrique en fonction de la pression à température ambiante (300K) dans le  $TTF[Ni(dmit)_2]_2$ .

La figure 3.30 représente la variation de la valeur absolue du coefficient Seebeck  $S$  à température ambiante en fonction de la pression appliquée  $P$ . A température et pression ambiante,  $|S| \approx 18 \mu V/K$  et diminue jusqu'à  $4.5 \mu V/K$  à 30kbar. Pour les basses pressions,  $S$  diminue rapidement jusqu'à  $\approx 11.5$ kbar où les valeurs deviennent quasi-constantes : on peut schématiser cette variation avec une loi de la forme :

$$S(P, 300K) = S_0 + \alpha \exp\left(-\frac{P}{P_{0S}}\right) \quad (3.4)$$

où  $P_{0S} = 4.8$ kbar. Cette loi est similaire à celle suivie par les conductivités électriques longitudinale et transverse. En particulier, on remarque que  $P_{0S}$  et  $P_{0\sigma_{\perp}}$  ont des valeurs proches. En effet, pour la conductivité transverse  $\sigma_{\perp}$ ,  $P_{0\sigma_{\perp}}$  varie entre 4.3 et 6.5 kbar et pour le coefficient Seebeck  $P_{0S}$  vaut 4.8kbar alors que  $P_{0\sigma_{\parallel}}$  varie entre 1.25 et 1.8kbar. Ceci est lié au fait que les échantillons choisis pour les mesures de TEP sont épais. Par conséquent, en mesurant la conductivité électrique en même temps que  $S(T)$ , nous avons constaté que nous mesurons plus du  $\sigma_{\perp}$  que du  $\sigma_{\parallel}$ . Il est donc cohérent que le comportement de  $S(P)$  suive celui de la conductivité transverse  $\sigma_{\perp}$ .

La figure 3.31 présente la variation du TEP en fonction de la température pour différentes pressions. Elle montre que  $S$  est négatif à haute température et qu'il change de signe quand  $T$  diminue et qu'il peut prendre des valeurs extrêmement négatives autour de 20K pour des pressions intermédiaires. Pour expliquer une telle richesse de comportement, nous allons séparer différents

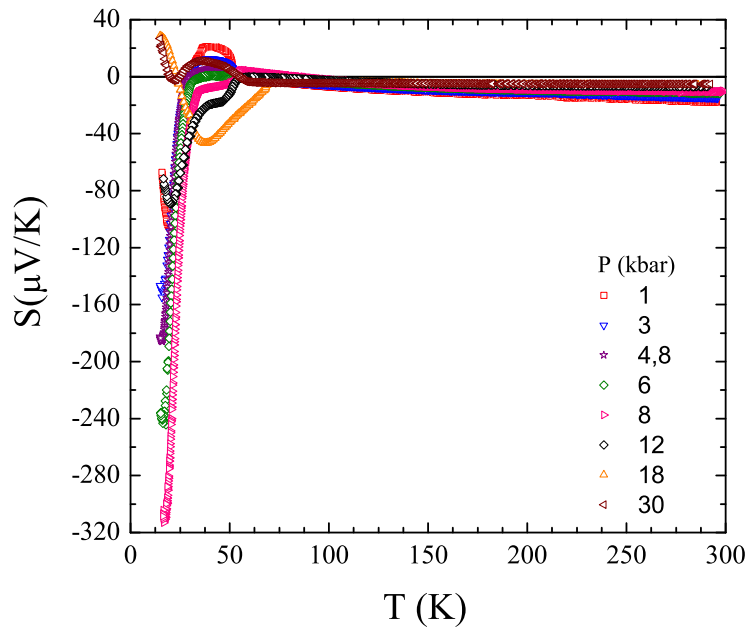


FIGURE 3.31: Variation du pouvoir thermoélectrique  $S$  en fonction de la température à différentes pressions ( $P < 8\text{kbar}$ , échantillon #12 ;  $P > 12\text{kbar}$ , échantillon #14) dans  $TTF[Ni(dmit)_2]_2$ .

régimes de température et de pression. Dans la suite, nous allons noter HP, le régime hautes pressions (au dessus de 12kbar) ; HT, les températures comprises entre 300K et 30K, BP pour les basses pressions (en dessous de 12kbar) et BT pour le régime en dessous de 30K.

La figure 3.32 représente la variation de  $S$  en fonction de la température entre 300K et 50K pour le régime BP. Comme pour le TSeF-TCNQ, le DSeDTF-TCNQ et le TTF-TCNQ [80], dans le régime HT-BP et HT-HP,  $S$  est négatif et est linéaire en température avec une faible amplitude ce qui est caractéristique d'un comportement métallique et d'un gaz d'électrons dégénéré [81] où les électrons sont les porteurs majoritaires. En considérant la structure de bandes, on peut donc en déduire que les bandes LUMO dominant le processus de conduction à ces hautes températures. Entre 300K et 200K,  $S$  a un comportement quasi-linéaire en température dont la pente diminue lorsque la pression augmente. Pour  $P=1$  et 3 kbar,  $S$  devient positif à 60K et pour 8 et 10kbar vers 80K. Ce passage vers les valeurs positives signifie, qu'en dessous de ces températures, les trous sont les porteurs majoritaires dans le système. Les bandes HOMO dominant désormais le processus de conduction. Nous pouvons également remarquer que la courbure vers le haut de  $S$  se produit à une température similaire à celle observée à 1bar par RMN où le déplacement de Knight associé aux molécules  $Ni(dmit)_2$  commence à baisser fortement et est de l'ordre de grandeur de notre température  $T_{c,CM}$  obtenue par analyse de la résistivité transverse. Il est donc tentant d'associer cette température à la température d'ouverture d'un pseudo-gap au niveau de Fermi.

La figure 3.33 représente la variation du coefficient Seebeck  $S$  dans le régime HT et HP.



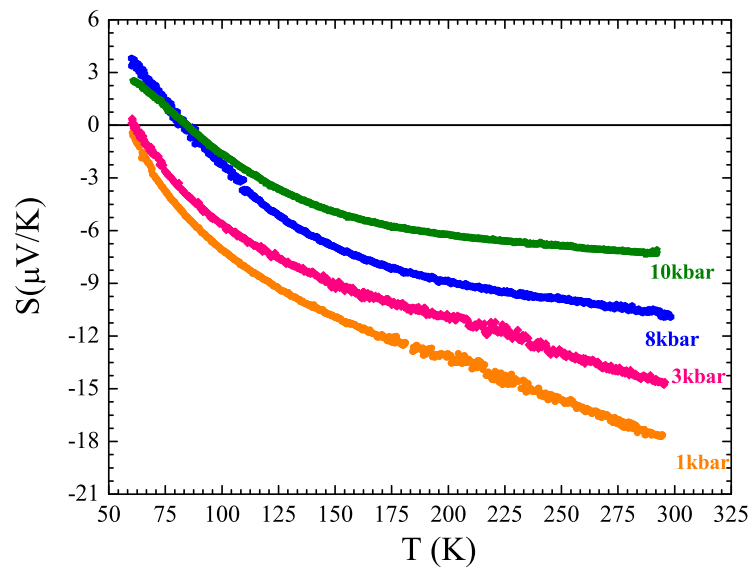


FIGURE 3.32: Variation du pouvoir thermoélectrique  $S$  en fonction de la température dans le régime BP et HP dans  $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ .

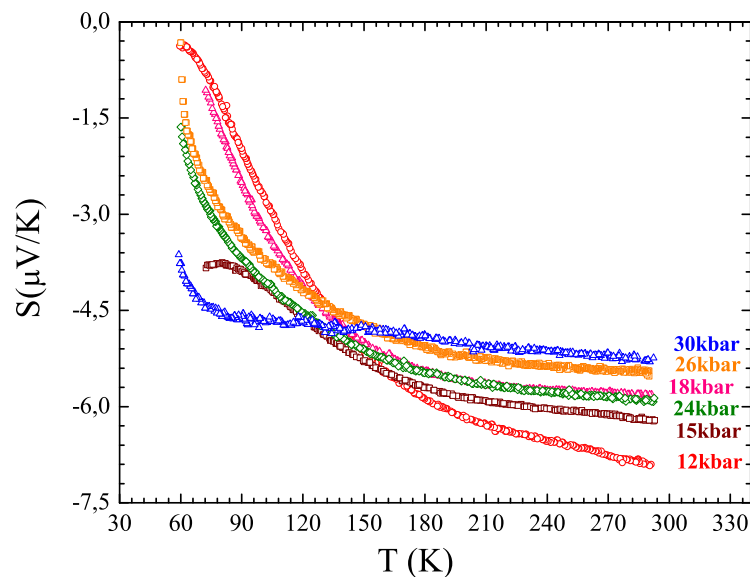


FIGURE 3.33: Variation du pouvoir thermoélectrique  $S$  en fonction des HT dans le régime HP et HT dans  $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ .

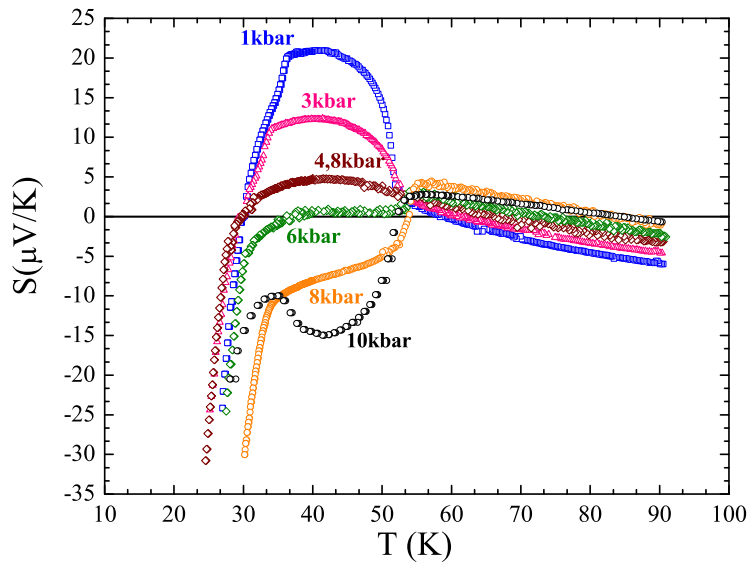


FIGURE 3.34: Variation du pouvoir thermoélectrique  $S$  en fonction de la température dans le régime basse pression (BP) dans le  $TTF[Ni(dmit)_2]_2$ .

Entre 300K et 120K,  $S$  a des valeurs négatives montrant que notre composé  $TTF[Ni(dmit)_2]_2$  garde un comportement métallique à hautes pressions où les électrons sont les porteurs majoritaires dans le système. À partir de 170K, selon la pression,  $S$  change de comportement, il augmente rapidement lorsque la température diminue mais garde des valeurs négatives. On observe quelques anomalies pour 15 et 18kbar sur lesquelles nous reviendrons plus tard. Dans ce régime HP, les bandes LUMO dominant toujours le processus de conduction.

Dans le régime basse température, le comportement du coefficient  $S$  est totalement différent des hautes températures et non monotone. En effet, sur la figure 3.34 est représentée la variation de  $S$  entre 100K et 20K pour les BP. Notons que parmi ces courbes de  $S(T)$ , nous n'avons pas représenté la courbe représentative de la mesure de TEP à pression ambiante (1bar). Étant donné la complexité et les difficultés rencontrées lors du montage de l'échantillon pour la mesure du pouvoir thermoélectrique, celui-ci n'a pas pu résister à l'effet du refroidissement même lent et a donné des courbes incohérentes à cause des cassures provoquées au sein des aiguilles le formant.

D'après Chaikin *et al.* [81], le fait que  $S$  approche de zéro à partir des valeurs négatives, quand on est proche de la transition se produisant dans le TTF-TCNQ, peut être attribué à la formation de fortes corrélations électron - électron dans le système. Pour L. Coleman [82], ces corrélations sont dues à des fluctuations de l'état supraconducteur avec la formation de paires d'électrons. Ceci pourrait coller dans les composés où la supraconductivité apparaît à relativement haute température. Cependant, pour  $TTF[Ni(dmit)_2]_2$  la SC apparaît à une température bien plus

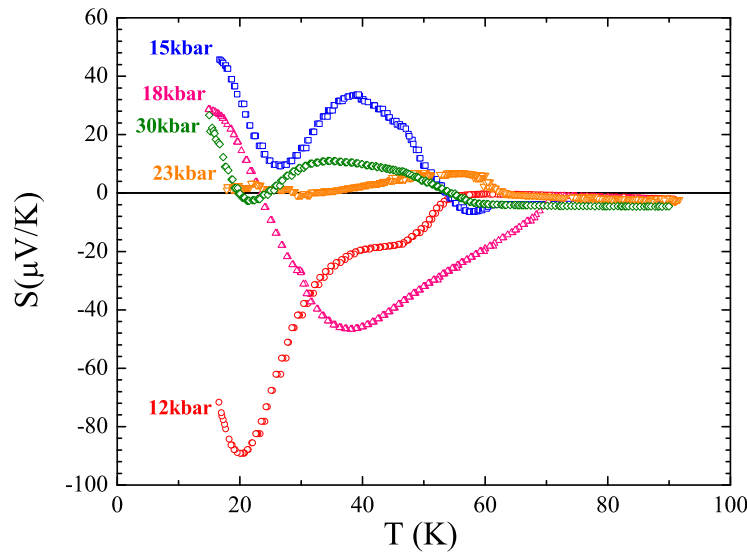


FIGURE 3.35: Variation du pouvoir thermoélectrique  $S$  en fonction des hautes températures (HT, entre 300K et 50K) dans le régime haute pression (HP) dans le  $TTF[Ni(dmit)_2]_2$ .

basse ( $T_{c,max} = 1.6K$ ) que la transition observée à 53K ou 38K. Cette hypothèse est donc à écarter. Il faut également rappeler que des mesures complémentaires dans TTF-TCNQ avaient montré que les "fluctuations supraconductrices" étaient en fait de la paraconductivité associée à la conduction de Fröhlich [67].

Les résultats les plus importants sont les suivants : les courbes de  $S(T)$  de la figure 3.34 montrent une première anomalie importante à une température notée  $T_{S1}$  où  $S$  voit son évolution changer brutalement pour atteindre un pic en valeurs positives. A 1kbar, ce pic atteint la valeur maximum et son amplitude diminue par la suite quand la pression augmente. A 6kbar, ce pic de valeurs positives disparaît et  $S$  diminue lentement en gardant des valeurs très proches de zéro. A 8kbar,  $S(T)$  repart vers les valeurs négatives et diminue lentement dans un premier temps. En dessous de  $T_{S1}$ , à une température notée  $T_{S2}$ , on observe une deuxième anomalie dans la courbe  $S(T)$  :  $S$  diminue brutalement. On remarque aussi qu'en dessous de  $T_{S2}$ ,  $S$  présente un pic et atteint des valeurs négatives  $\approx -300\mu V/K$ . Pour les pressions en dessous de 12kbar,  $T_{S2}$  évolue peu entre 30 et 40K. Ces températures  $T_{S1}$  et  $T_{S2}$  correspondent aux températures  $T_1$  et  $T_2$  obtenues par mesures de résistivité transverse, respectivement.

Dans le régime HP, les courbes de TEP ont un comportement très complexe avec la température et il est quasi impossible d'en déduire une tendance générale. S'il est facile de suivre la courbe  $T_{S1}(P)$  bien marquée par une cassure dans la courbe de  $S(T)$  à pression fixe, l'évolution de  $S$  pour  $T > T_{S2}$  varie très faiblement avec la pression. Si la courbe à 12kbar est dans la continuité de celle à 8kbar, à 15kbar, le TEP est positif désormais. A 18kbar, le TEP reprend des valeurs très

négatives vers 40K, au delà, S prend des valeurs plutôt positives mais proches de zéro avec un pic arrondi pour des températures de l'ordre de 30-40K. Pour P>12kbar, S(T) ne diverge plus vers les grandes valeurs négatives comme pour les basses pressions où  $|S| \approx 300\mu V/K$ , mais atteint  $|S|_{max} \approx 80\mu V/K$ . A partir de 25kbar, S(T) présente une transition vers les valeurs positives pour T>64K mais une variation relativement lente et un maximum peu élevé.

### 3.4.2 Analyse et discussion des résultats

Dans la littérature, plusieurs théories sont proposées pour expliquer la variation de S avec la température. Dans la suite, nous allons en présenter quelques unes pour tenter de comprendre ce qui se passe dans notre système lorsque la pression et la température varient.

Pour tous les matériaux, le coefficient Seebeck est la somme de deux termes :  $S=S_e + S_g$  [83].  $S_e$  est la contribution de la diffusion associée à la redistribution des électrons de conduction dans le gradient de température.  $S_g$  représente la contribution des phonons et leurs interactions suite au gradient de température. Ce terme varie en 1/T à haute température (phonon drag) et devient négligeable à basse température.

L'expression générale du coefficient Seebeck obtenue à partir de l'équation de Boltzmann [84] est donnée par :

$$S_e = \frac{\pi^2 k_B}{3e} \left[ \frac{\partial \ln \sigma(E)}{\partial E} \right]_{E=E_F} = \frac{\pi^2 k_B}{3e \sigma} \left[ \frac{\partial \sigma(E)}{\partial E} \right]_{E=E_F} = \frac{\pi^2 k_B}{3e \sigma} \left[ \frac{\partial n(E)}{\partial E} e \mu + n e \frac{\partial \mu(E)}{\partial E} \right]_{E=E_F} \quad (3.5)$$

où  $\sigma(E)$  est la conductivité électronique en fonction de l'énergie,  $n(E)$  est la densité d'électrons en fonction de l'énergie et  $\mu(E)$  la mobilité des porteurs en fonction de l'énergie. Le coefficient Seebeck est donc la somme d'un premier terme,  $S_{sb}$ , associé à la structure de bande qui peut être calculé selon différents modèles et d'un terme,  $S_d$ , associé à la diffusion des porteurs et donc leur mobilité. En pratique, ce dernier terme est très difficile à déterminer, il est souvent négligé en considérant que le taux de diffusion varie très peu avec l'énergie.

Un autre modèle connu pour le TEP est l'utilisation de la formule de Heikes qui s'applique dans la limite atomique ( $t \ll U$  où U est l'interaction électron - électron sur site). Dans la limite des basses températures,  $U \gg k_B T$ ,

$$S = \pm \frac{k_B}{e} \ln \left[ \frac{\rho}{2N(1-\rho)} \right] \quad (3.6)$$

où  $N$  est le nombre d'orbitales par site et  $\rho$  est le remplissage de bandes. Dans la limite des hautes températures,  $U \ll k_B T$ ,

$$S = -\frac{k_B}{e} \ln \frac{2N - \rho}{\rho} \quad (3.7)$$

Dans TTF[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, nous avons  $N = 1$  pour un transfert de charge  $\rho = 0.8$  et  $U \approx 40 \text{ meV}$ , déduite des mesures de SQUID [70] qui est proche de la température ambiante. L'équation 3.6 donne, à température et pression ambiante,  $|S| \approx 60 \mu\text{V}/\text{K}$ , l'équation 3.7,  $|S| \approx 108 \mu\text{V}/\text{K}$ . Ces valeurs sont beaucoup plus grandes que la valeur expérimentale ( $S_{exp} \approx -20 \mu\text{V}/\text{K}$ ). Ceci est logique car dans TTF[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>,  $U/4t = 7\%$  [70], la limite atomique n'est donc pas valable. Dans la suite, nous oublierons ce modèle.

Pour un système métallique à une bande et des électrons libres à 3D, le coefficient Seebeck s'écrit [84] :

$$S = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{6eE_F} \quad (3.8)$$

Sachant que  $S(300\text{K}) \approx -20 \mu\text{V}/\text{K}$ , on en déduit, à partir de 3.8, que  $T_F \approx 2000 \text{ K}$ . Cette valeur est proche de celle utilisée par Bourbonnais *et al.* [55] pour analyser les données de RMN. Si on considère le système à une seule bande dans le modèle des liaisons fortes, le coefficient Seebeck s'écrit :

$$S = -\frac{\pi^2 k_B^2 T}{6|e||t|} \left( \frac{\cos(\frac{1}{2}\pi\rho)}{1 - \cos^2(\frac{1}{2}\pi\rho)} \right) \quad (3.9)$$

où  $t$  est l'intégrale de saut d'un site à l'autre et  $\rho$  est le remplissage de bandes. Si on prend  $\rho$  comme étant le transfert de charge donneurs-accepteurs on en déduit la largeur de bande  $4t \approx 0.25 \text{ eV}$ . Ceci donne  $T_F \approx 2300 \text{ K}$ . Nous remarquons que la valeur de la largeur de bande est environ trois fois plus faible que celle obtenue par les calculs DFT effectués par E. Canadell *et al.* dans le cadre de cette thèse ( $\approx 0.7 \text{ eV}$ , 3.4) [66]. Cependant, dans TTF-TCNQ [81], ce modèle a permis de bien comprendre la valeur de  $S$  corrélée à la largeur de bande et au remplissage de bandes. Contrairement au TTF-TCNQ qui est mono-bande, TTF[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> est un système multi-bandes. Les deux modèles ci-dessus donnent le même ordre de grandeur que les estimations effectuées par ailleurs mais ils ne peuvent pas s'appliquer à notre système qui est multi-bandes avec différents remplissages.

A température ambiante, la figure 3.30 ( $S(300\text{K}, P)$ ) montre une réduction d'un facteur quatre de  $S$  lorsqu'on varie la pression de 1bar à 30kbar. Le système étant métallique, quelque

soit le modèle utilisé,  $S \propto T/t$  en négligeant les processus de diffusion. Ceci implique que la largeur de bande,  $4t$ , augmente d'un facteur quatre à 30kbar. Ceci est impossible, donc il faudrait tenir compte des processus de diffusion. Néanmoins, à haute température, le taux de relaxation des électrons est faible et varie peu. D'autre part, le TEP varie linéairement en température, ceci suggère fortement que le terme de diffusion a peu d'influence. La forte évolution du TEP avec la pression ne peut donc s'expliquer que par un poids différent de la contribution de chacune des bandes en fonction de la pression. Nous allons maintenant considérer des modèles tenant compte du caractère multi-bandes de TTF[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>.

Dans un système où la conduction s'effectue via un seul type de porteurs mais différents processus de diffusion, la résistivité est la somme des résistivités associées à chaque processus [85]. Ceci est équivalent à considérer un système formé par des conducteurs mis en série. Par conséquent, le coefficient Seebeck s'écrit sous la forme [86] :

$$S = \left( \frac{\sum_i W_i S_i}{\sum_i W_i} \right) \quad (3.10)$$

où  $S_i$  est le coefficient Seebeck de chaque conducteur et  $W_i$  la résistance thermique électronique correspondante. Pour un métal, la loi de Wiedemann-Franz [87] permet de relier la résistance thermique,  $W_0$  à la résistivité électrique  $\rho_0$  selon :

$$W_0 = \rho_0 / L_0 T \quad (3.11)$$

où  $L_0$  est le nombre de Lorenz donné par [88] :  $L_0 = \pi^2 k_B^2 / 3e^2 = 2.44 \times 10^{-8} \Omega / K^2$ . Cependant, utiliser la loi de Wiedemann-Franz dans la formule 3.10 revient à négliger la contribution des phonons à la conduction thermique. Dans ce cas, l'équation 3.10 devient :

$$S = \left( \frac{\sum_i (S_i / \kappa_i)}{\sum_i (1 / \kappa_i)} \right) \quad (3.12)$$

Dans un système où existent différents types de porteurs (électrons et trous), les contributions s'effectuent maintenant en parallèle et il faut donc plutôt faire intervenir les conductivités dans le calcul du coefficient Seebeck qui est donné par :

$$S = \left( \frac{\sum_i \sigma_i S_i}{\sum_i \sigma_i} \right) \quad (3.13)$$

Dans notre système, nous avons quatre types de porteurs indépendants : les électrons de la bande LUMO<sub>Ni(dmit)<sub>2</sub></sub>, les trous des bandes TTF, les trous de la bande HOMO<sub>I,Ni(dmit)<sub>2</sub></sub> et

les trous de la bande  $\text{HOMO}_{II, Ni(dmit)_2}$ . Nous pouvons donc utiliser l'équation 3.13 pour tenter d'expliquer l'évolution du coefficient Seebeck en fonction de la température et de la pression. La conductivité électronique de  $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$  est la somme de toutes les conductivités associées à chaque bande :

$$\sigma = \sum_i \sigma_i = \sigma_N + \sigma_T + \sigma_{H1} + \sigma_{H2} \quad (3.14)$$

où N est l'indice pour les électrons de la LUMO, H1 et H2 pour les trous des  $\text{HOMO}_I$  et  $\text{HOMO}_{II}$  respectivement de  $\text{Ni}(\text{dmit})_2$  et T pour les trous du TTF. Dans un métal, la conductivité électronique s'écrit en fonction de la densité de chaque type de porteur et de leur mobilité. L'équation 3.14 devient :

$$\sigma = n e \mu_N + p_T e \mu_T + p_{H1} e \mu_{H1} + p_{H2} e \mu_{H2} \quad (3.15)$$

où n désigne la concentration d'électrons,  $p_i$  la densité de trous pour la bande i et  $\mu_j$ , la mobilité des porteurs de la bande j. En conséquence, l'équation 3.13 peut s'écrire :

$$S = \frac{\sigma_N S_N + \sigma_T S_T + \sigma_{H1} S_{H1} + \sigma_{H2} S_{H2}}{\sigma_N + \sigma_T + \sigma_{H1} + \sigma_{H2}} \quad (3.16)$$

L'équation 3.16 va nous aider à mieux comprendre l'évolution de S(T,P) et donc des porteurs dans le système, même si le nombre de paramètres est de 12 (mobilité, densité de porteurs et coefficient Seebeck pour 4 bandes différentes). Nous allons devoir utiliser des approximations que nous allons justifier.

A 300K, S est négatif. Il augmente ensuite de façon presque linéaire avec la température. D'après l'équation 3.16, le terme  $(\sigma_n S_n / \sigma)$  domine et on peut négliger les autres termes relatifs aux autres porteurs et bandes d'énergie. Donc, c'est la mobilité des électrons qui est la plus importante et  $\sigma_N \gg \sigma_{T,H1,H2}$ . En dessous d'une température variant avec la pression, la courbure vers le haut de S peut être attribuée à une contribution croissante des trous dans la conduction. A basse pression, cette température est de l'ordre de 150K, similaire à la température  $T_{c,CM}$  d'apparition des fluctuations ODC détectées par les mesures de transport au cours de cette thèse ou les mesures RMN [56] ou rayons X antérieures [50]. Ceci implique la perte de porteurs pour la LUMO. Ces fluctuations engendrent la perte de densité d'états au niveau de Fermi et l'ouverture d'un pseudo gap dans le spectre des énergies comme cela a été montré dans TTF-TCNQ [89]. Cette baisse de densité d'électrons conduit donc à une conductivité  $\sigma_N$  qui diminue. D'autre part, ceci est également cohérent avec l'augmentation des densités de charge en refroidissant sur les bandes

$HOMO_I$  et  $HOMO_{II}$  obtenus par le calcul de structure de bandes (figure 3.2). D'un point de vue expérimental, la transition ODC à  $T_1$  est inobservable en résistivité longitudinale ce qui veut dire qu'à cette température,  $\sigma_N$  est devenue négligeable devant les autres conductivités alors qu'elle est dominante à température ambiante.

Un raisonnement strictement identique peut être fait sur les contributions de la  $HOMO_I$  et la transition à  $T_2$  : à haute température, sa contribution à la conductivité ne domine pas celle des électrons car  $S$  est négatif à 300K, mais elle est peut être non négligeable. L'observation de fluctuations pré-transitionnelles autour de  $2k_F = 0.22b^*$  indiquent aussi la perte de densité d'états supplémentaire associée aux  $HOMO_I$  et donc une contribution qui devient négligeable avant la transition, d'où l'absence d'anomalies dans les courbes de résistivité longitudinale à  $T_2$ .

En ce qui concerne la contribution du TTF, les mesures de RMN [55] montrent l'ouverture d'un pseudogap sur la chaîne TTF à partir de 100K et d'importantes fluctuations antiferromagnétiques jusqu'aux plus basses températures (1K) liées aux fortes interactions électron - électron sur cette chaîne. Il est vraisemblable que la contribution de la chaîne TTF à la conduction totale est beaucoup plus faible que celles des  $HOMO_{II}$ . Un autre argument en faveur de cette interprétation est la très faible valeur de  $A$  dans l'analyse du terme en  $T^2$  de la résistivité longitudinale suggérant de faibles corrélations visibles en conductivité à basse température. D'autre part, la bande  $HOMO_{II}$  est une bande faiblement remplie de nature 2D où les fluctuations seront donc beaucoup plus faibles et dont le remplissage augmente notablement en refroidissant (valeurs dans le tableau 3.2). Par conséquent, à basse température ( $T < 40K$  environ), nous pensons que la conduction est totalement dominée par les trous de la  $HOMO_{II}$ .

Grâce aux mesures de TEP, nous pouvons donc mieux comprendre le comportement de la résistivité en fonction de la température et de la pression. Néanmoins, nous pouvons obtenir plus d'informations. Tout d'abord, on peut remarquer que, si à basse température la conductivité est dominée par celle des  $HOMO_{II}$ , la formule 3.16 implique que  $S$  devrait être égale à  $S_{H_2}$ , c'est à dire que  $S$  devrait varier linéairement en température car les électrons de la bande  $HOMO_{II}$  conduisent à un comportement métallique. Ceci n'est évidemment pas le cas. Donc, en dessous de  $T_1$ , cette formule n'est plus valable. En effet, les mesures de résistivité longitudinale et transverse montrent une coexistence dans l'espace réel entre des régions métalliques et des régions isolantes (ODC). Par conséquent, pour le TEP nous allons utiliser la formule 3.12. Donc, pour  $T < T_1$ ,

$$S = \frac{W_M S_M + W_I S_I}{W} \quad (3.17)$$

où  $W_M$  est la résistance thermique de l'ensemble des régions métalliques,  $W_I$  celle des régions isolantes,  $W = W_M + W_I$ ,  $S_M$  est le TEP des régions métalliques et  $S_I$  celui des régions



isolantes. Le terme  $S_M$  varie linéairement avec la température alors que le terme  $S_I$  varie en  $1/T$ . Pour  $T_2 < T < T_1$ ,  $S_I$  ne contient que le terme associé aux LUMO et  $S_M$  est la somme pondérée des contributions des  $HOMO_I$ ,  $HOMO_{II}$  et TTF. Pour  $T < T_2$ ,  $S_I$  inclut également le terme des  $HOMO_I$  et  $S_M$  ne contient plus que les contributions des  $HOMO_{II}$  et TTF. Pour  $T < T_1$ , on peut négliger  $S_M$  devant  $S_I$ . Donc finalement, le TEP ne mesure grossièrement que la contribution des régions isolantes. En conséquence :  $S \approx (W_I/W)S_I$ . Ceci permet d'expliquer les changements brutaux de  $S$  à  $T_1$  et  $T_2$  et les fortes variations observées dans le TEP. Il faut noter que nous ne sommes pas capables de déterminer les valeurs des résistances thermiques et leur évolution avec la température ainsi que les proportions respectives des régions isolantes et métalliques. Dans la suite, nous ferons des raisonnements purement qualitatifs.

Pour  $T_2 < T < T_1$ , nous pouvons nous placer dans une image de semiconducteur avec l'ouverture d'un gap sur les bandes LUMO. Pour un semiconducteur [90] :

$$S = -\frac{k_B}{|e|} \frac{\mu_n - \mu_p}{\mu_n + \mu_p} \frac{2\Delta}{k_B T} + \frac{3}{4} L n \left( \frac{m_n}{m_p} \right) \quad (3.18)$$

où  $\mu_n$  est la mobilité des électrons,  $\mu_p$  celle des trous,  $m_n$  est la masse effective des électrons,  $m_p$  celle des trous et  $2\Delta$  est le gap du semiconducteur (de l'ODC ici). Ainsi, selon que  $\mu_n$  est plus grand que  $\mu_p$ ,  $S$  va vers les valeurs positives ou négatives en refroidissant. Dans  $TTF[Ni(dmit)_2]_2$ , la figure 3.34 montre qu'en dessous de 4.8kbar,  $S(T)$  augmente en dessous de  $T_1$ . Cependant, au dessus de 4.8kbar,  $S(T)$  a tendance à diminuer en dessous de  $T_1$ . A 4.8kbar, de manière surprenante, on ne voit pas d'anomalie en  $S$  à  $T_1$ . Cette évolution avec la pression peut être comprise avec l'image du semiconducteur : on peut dire que si  $P < 4.8$  kbar, on a  $\mu_n < \mu_p$  donc  $S$  va avoir des valeurs positives. Si  $P > 4.8$  kbar, on a  $\mu_n > \mu_p$  donc  $S$  part vers les valeurs négatives. A  $P = 4.8$  kbar, le premier terme de l'équation 3.18 est nul quelque soit la température.

Tenant compte du remplissage de bande de la LUMO qui varie avec la température à pression ambiante (tableau 3.2), donc avec la pression hydrostatique, on peut s'attendre à une évolution des mobilités et des masses effectives respectives des porteurs excités dans l'état ODC associé à la LUMO. Si ce modèle est extrêmement qualitatif, il permet au moins de comprendre qu'une évolution du comportement du TEP avec la pression, en particulier un changement de signe, est possible. Il faut noter que la pression 4.8kbar correspond au minimum de la température  $T_2$ , mesurée en  $\rho_{\perp}$  et en TEP, et est celle où on a la meilleure symétrie électron-trou pour les porteurs excités de la LUMO.

En dessous de  $T_2$ , le TEP devient très négatif ( $\approx -300 \mu V/K$ ). Ceci est attendu pour un matériau très isolant. Nous pensons que effectivement une grande partie de l'échantillon est devenue isolante et que la taille de ces régions augmente avec la pression. Il faut remarquer que

ceci n'empêche pas que  $\sigma_{\parallel}$  reste métallique car la densité de porteurs de la  $HOMO_{II}$  augmente avec la pression pour assurer la conduction. Nous nous retrouvons ainsi avec un système particulier, à la fois très conducteur selon les chaînes grâce à une bande 2D mais très isolant à cause de régions isolantes macroscopiques associées aux transitions ODC successives. On peut même noter que la deuxième transition à  $T_2$  rend une grande partie de l'échantillon isolant surtout vers 7-8 kbar où  $S$  atteint des valeurs extrêmement négatives.

Maintenant, nous allons tenter d'expliquer ce qui se passe dans le régime de hautes pressions. Sur la figure 3.34, la courbe à 10kbar présente une petite anomalie positive autour de 35K qui est invisible pour les plus basses pressions. A cette pression, la valeur de  $S$  à 20K reste très négative (de l'ordre de  $-120 \mu V/K$ ) mais déjà beaucoup plus faible (en valeur absolue) qu'à 8kbar : ceci est le signe d'une nouvelle modification en profondeur de la surface de Fermi. A 12kbar (figure 3.35), l'anomalie négative est fortement réduite. Cependant, à 15kbar cette anomalie prend plus d'importance étant donné que le TEP reste positif pour toute température  $T < 53K$ . Cependant, à 18kbar,  $S(T)$  reprend des valeurs négatives pour souligner le fait qu'un grand changement se passe dans le système. On pourrait lier ceci à la commensurabilité des bandes LUMO et  $HOMO_I$ . Alors qu'en résistivité transverse on ne voit aucune anomalie en dessous de  $T_3$ , ici le TEP présente des oscillations avec la température qui dépendent fortement de la pression. Il semble donc que la surface de Fermi continue à évoluer fortement en dessous de  $T_3$  même si on ne voit pas d'anomalies fortes en  $S(T)$  qui seraient la signature de vraies transitions de phase comme on l'a vu à basse pression. Malheureusement, nous ne comprenons pas le détail de ce comportement avec la température et la pression mais nous verrons, tout à la fin de ce chapitre, qu'il est certainement révélateur de quelque chose de très particulier.

### 3.4.3 Coefficient de transport $K_1$

Les coefficients de transport  $K_n$  sont introduits dans le cadre de la théorie d'Onsager présentée dans l'Annexe 1 de cette thèse. Rappelons qu'ils s'écrivent sous la forme :

$$K_n = \frac{-1}{3} \int 2\tau_k v_k v_k \left( \frac{-\partial f_0}{\partial \epsilon} \right) \Big|_{\epsilon=\mu} (\epsilon(k) - \mu)^n d^3k \quad (3.19)$$

Grâce à l'équation 3.19 et la relation  $\sigma = e^2 K_0$  on peut écrire :

$$S\sigma = \frac{eK_1}{T} \quad (3.20)$$

Cette relation va nous permettre de comparer l'évolution de la conductivité électrique du système et de l'effet Seebeck dans le système.

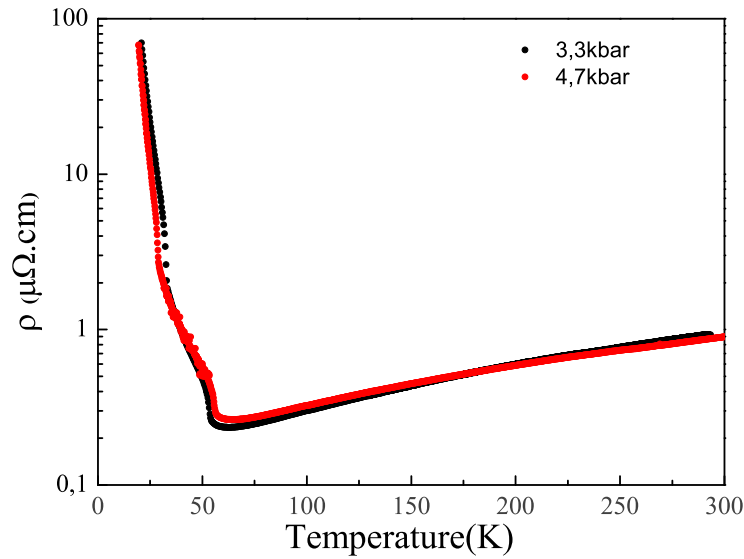


FIGURE 3.36: Résistivité longitudinale mesurée simultanément avec le TEP dans  $TTF[Ni(dmit)_2]_2$ .

Étant donné la fragilité de nos échantillons et les contraintes physiques imposées par les mesures TEP, les échantillons choisis devaient être plus épais que ceux choisis pour les mesures de résistivité. Tous les échantillons pris pour ces mesures avaient typiquement les dimensions  $(0.16 \times 2.25 \times 0.05)\text{mm}^3$ . Pour certains échantillons et pour quelques pressions, nous avons mesuré simultanément le TEP et la résistance électrique en quatre points le long des aiguilles (figure 3.36) qui devrait nous donner la résistance longitudinale similaire à celle représentée sur la figure 3.12, c'est-à-dire un comportement métallique jusqu'aux basses températures. Malgré que la résistivité des échantillons mesurés pour le TEP à température ambiante est proche de la valeur de  $\rho_{\parallel}$  à 300K, elle montre le même comportement que la résistivité transverse, c'est-à-dire deux transitions distinctes à 53K et 38K. Ceci nous a permis de conclure que tant que l'échantillon est épais, nous ne mesurons plus  $\rho_{\parallel}$  mais un mélange de  $\rho_{\parallel}$  et  $\rho_{\perp}$ . Par conséquent, nous allons utiliser la conductivité transverse  $\sigma_{\perp}$  pour calculer le coefficient de transport  $K_1$ .

Le coefficient de transport  $K_1$  est sensible à la symétrie électron - trou, c'est donc un bon moyen pour connaître l'évolution de cette symétrie des porteurs en fonction de la pression et température dans le système. La figure 3.37 représente la variation du coefficient  $K_1$  en fonction de la pression pour 300K, 100K et 60K. A 300K,  $K_1$  est négatif mais relativement constant, ce qui traduit une conduction où les électrons dominent la conduction. En dessous de 100K,  $K_1$  est relativement faible quelque soit la pression. Le fait que  $K_1$  reste relativement constant en fonction de la pression nous permet de dire que la symétrie électron-trou varie peu avec la pression ce qui indique une évolution douce de la surface de Fermi avec la pression. On remarque également que ce rapport devient proche de zéro et donc on a une très bonne "symétrie électron-trou" juste avant

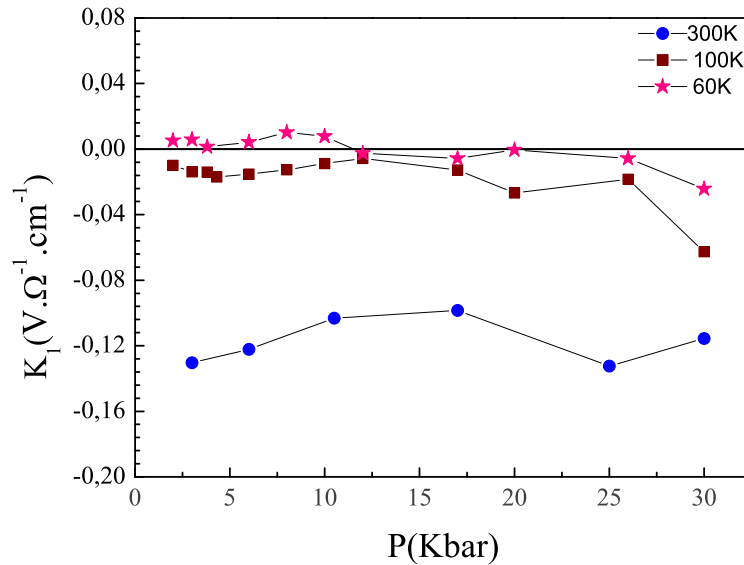


FIGURE 3.37: Variation du coefficient de transport  $K_1$  en fonction de la pression pour 300K, 100K et 60K dans le  $TTF[Ni(dmit)_2]_2$ .

les transitions ODC dans le système ce qui semble logique pour un tel type de transition de phase.

### 3.4.4 Conductivité thermique

A partir des informations mesurées au cours de l'expérience de TEP, nous avons également pu extraire les valeurs de la conductivité thermique sur certains échantillons. La figure 3.38 présente l'évolution de la conductivité thermique avec la température pour différentes pressions dans  $TTF[Ni(dmit)_2]_2$ , pour les deux échantillons # 14 et #17. A pression et température ambiantes, la valeur de la conductivité thermique est de l'ordre de  $100 \text{ W.K}^{-1}\text{m}^{-1}$ . Cette valeur est comparable à celle des métaux purs et confirme le caractère métallique de notre composé. On remarque qu'en augmentant la pression, la conductivité thermique augmente à une température donnée, ce qui est cohérent avec l'amélioration de la conduction quand la pression augmente. Quelque soit les échantillons et la pression, la forme de la courbe en fonction de la température est relativement similaire, à savoir une décroissance très lente pour les hautes températures, suivie d'une décroissance forte en dessous d'une certaine température  $T_{c,th}$  qui augmente avec la pression. On peut noter que plus la pression augmente, plus la partie haute température s'aplatit voire même augmente très légèrement en refroidissant. Nous pouvons remarquer que ce comportement haute température est différent de celui d'un métal pur où un très grand pic de conductivité est observé à basse température comme pour le cuivre (figure 3.39). Nous avons remarqué une certaine diversité des valeurs de conductivité thermique que nous attribuons aux échantillons eux mêmes qui ont

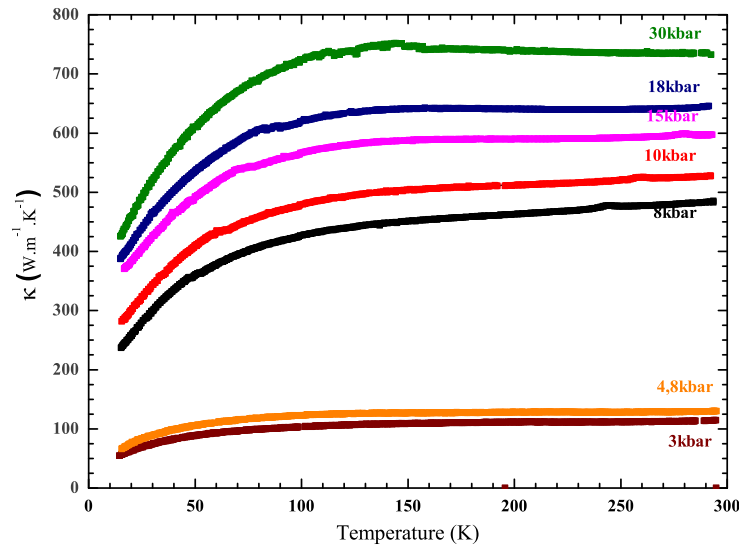


FIGURE 3.38: Variation de la conductivité thermique à 3, 4.8kbar de l'échantillon # 17 et 8, 10, 15, 18 et 30kbar de l'échantillon #14 dans  $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ .

des qualités cristallines différentes, paramètre qui influe beaucoup sur le libre parcours moyen des phonons. Ceci va influencer énormément le libre parcours moyen des phonons. Nous n'avons pas fait une étude détaillée sur ce sujet. Rappelons que pour les mesures de TEP et de conductivité thermique nous avons dû choisir de gros échantillons donc non monocristallins.

On rappelle que la conductivité thermique  $\kappa$  est la somme d'une contribution électronique,  $\kappa_e$ , et d'une contribution phononique (réseau),  $\kappa_{ph}$ . En utilisant la loi de Wiedemann-Franz [87], on peut calculer la contribution électronique car sur ces échantillons nous avons pu mesurer simultanément la conductivité électrique. A température ambiante, à partir des valeurs mesurées pour les conductivités longitudinale et transverse, nous pouvons avoir un ordre de grandeur de la contribution électronique. En utilisant  $\sigma_{\parallel} \approx 1000 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ , la valeur la plus élevée mesurée expérimentalement, avec le nombre de Lorenz,  $L_0 = 2.44 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot \text{K}^{-2}$ , on obtient :  $\kappa_e \approx 0.75 \text{W.K}^{-1}\text{.m}^{-1}$ . Sachant qu'en mesurant la conductivité de ces échantillons on est sensible à la conductivité transverse  $\sigma_{\perp}$ , comme montré sur la figure 3.36, il est peut être préférable d'appliquer la loi de Wiedemann-Franz avec la conductivité transverse. En utilisant  $\sigma_{\perp} \approx 10 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ , nous obtenons  $\kappa_e \approx 7.5 \text{mW.K}^{-1}\text{.m}^{-1}$ . Dans les deux cas, ces valeurs sont extrêmement faibles par rapport aux valeurs mesurées ce qui va nous permettre de négliger la contribution électronique à la conductivité thermique. Par exemple, la figure 3.40 montre l'évolution de la conductivité thermique avec la température à 1bar. La figure 3.41 montre l'évolution de la conductivité thermique électronique calculée à partir de la conductivité électronique transverse mesurée expérimentalement sur le même échantillon #15. La figure 3.42 montre la différence calculée entre les deux courbes précédentes. On vérifie bien que la conductivité thermique des

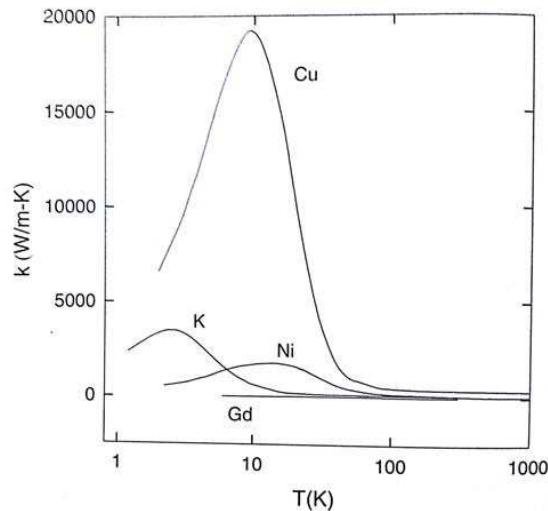


FIGURE 3.39: Variation de la conductivité thermique en fonction de la température pour différents métaux.

phonons l'emporte très largement sur celle des électrons. Dans la suite, nous n'allons considérer que la conductivité thermique des phonons.

Cette conductivité thermique est proportionnelle à la chaleur spécifique  $C_V$ , le libre parcours moyen des phonons et la vitesse du son. La forme générale de la courbe  $\kappa(T)$  ressemble fortement à l'évolution de la chaleur spécifique d'un métal quelconque dans le cadre du modèle de Debye (figure 3.43). Ce modèle considère des phonons de basse énergie (phonons acoustiques) qui ont la même vitesse, la vitesse du son dans le cristal. Par conséquent, on peut considérer que le libre parcours moyen des phonons varie peu avec la température au-dessus de 30K même si nous n'en comprenons pas la raison. Grâce à nos mesures, nous pouvons donc estimer une valeur de la température de Debye,  $\theta_D$  en considérant que la variation de  $\kappa(T)$  reproduit quasiment celle de la chaleur spécifique du modèle de Debye. A basse pression, elle est de l'ordre de 100K et atteint environ 200K à 30kbar. Cette valeur est proche de  $\theta_D = 213K$ , valeur trouvée dans le  $(TMTSF)_2ClO_4$ [91] et attendue pour un composé moléculaire.

La figure 3.42 montre une anomalie en conductivité thermique phononique vers 50K, à une température qui est de l'ordre de la température  $T_1 \equiv T_{ODC1}$  déterminée par mesures de résistivité transverse ou de TEP. Cette anomalie qui apparaît à cette température précise, nous laisse penser qu'elle pourrait être liée à l'apparition de l'état ODC dans  $TTF[Ni(dmit)_2]_2$ . Ceci est confirmé par le fait que cette anomalie apparaît dans les mesures faites dans un autre échantillon mesuré sous pression comme le montre la figure 3.44. Nous remarquons tout de même, que cette anomalie a tendance à s'atténuer en augmentant la pression. Remarquons également qu'une deuxième anomalie apparaît à une température de l'ordre de  $T_2$ . Une analyse détaillée de ces

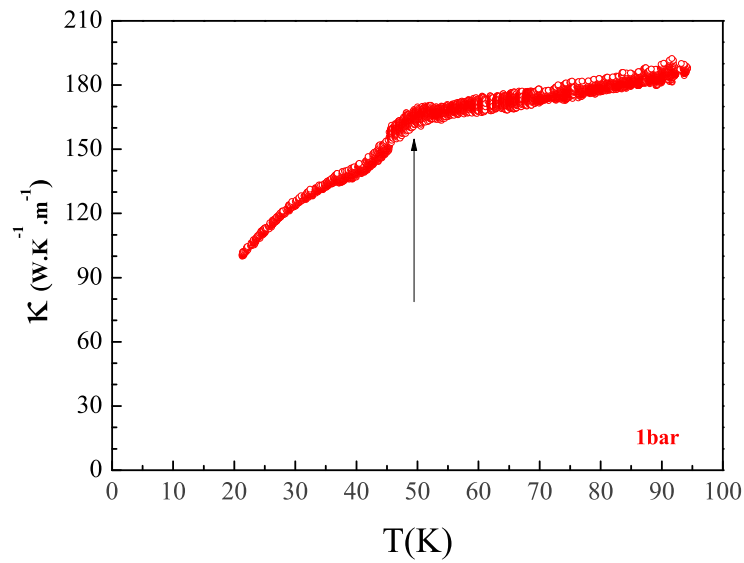


FIGURE 3.40: Variation de la conductivité thermique totale à 1bar de l'échantillon # 15 dans  $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ .

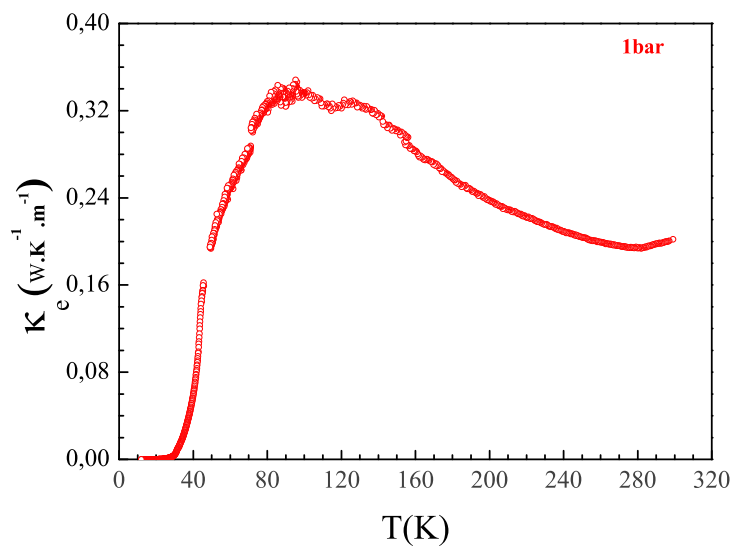


FIGURE 3.41: Variation de la conductivité thermique électronique à 1bar de l'échantillon # 15 dans  $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ .

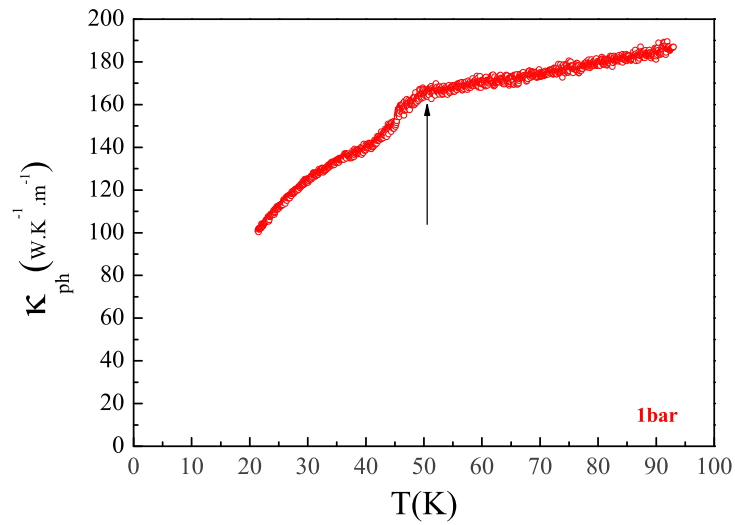


FIGURE 3.42: Variation de la conductivité thermique des phonons à 1bar de l'échantillon # 15 dans  $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ .

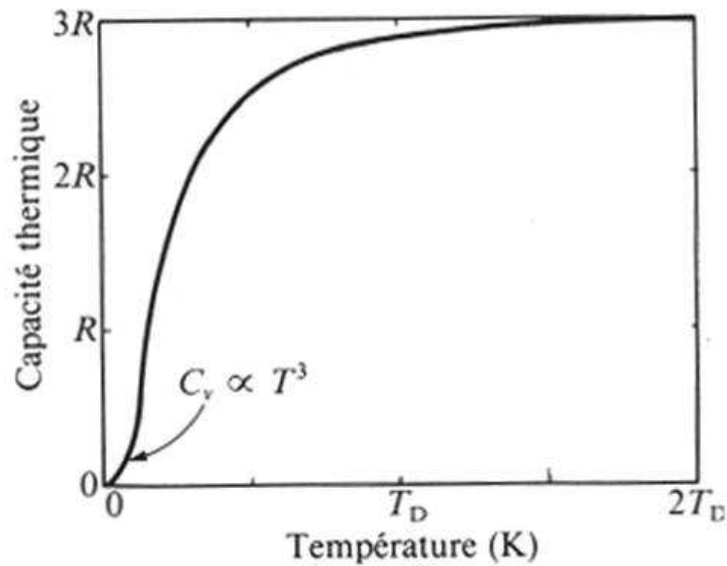


FIGURE 3.43: Variation théorique de la chaleur spécifique avec la température dans le cadre du modèle de Debye.



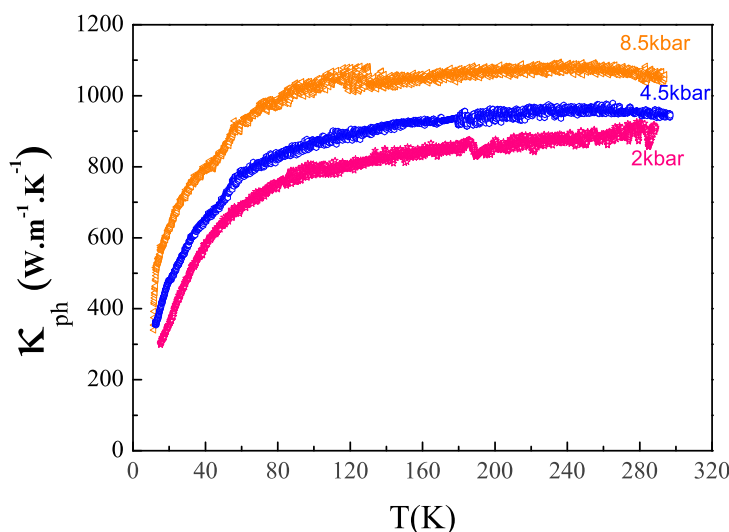


FIGURE 3.44: Variation de la conductivité thermique des phonons à 2, 4.5 et 8.5 kbar de l'échantillon # 16 dans  $TTF[Ni(dmit)_2]_2$ .

anomalies serait à faire.

Ces mesures de conductivité nous ont permis de montrer que la contribution des électrons à la conductivité thermique est négligeable, que la température de Debye  $\theta_D$  varie de 100 à 200K et de montrer l'influence de l'apparition de l'ODC dans le système sur la conductivité thermique de  $TTF[Ni(dmit)_2]_2$ .

### 3.5 Conclusion et discussion : diagramme de phase (T,P)

Grâce aux mesures de résistivité transverse et de TEP, nous pouvons donc établir un nouveau diagramme de phase Température versus Pression de  $TTF[Ni(dmit)_2]_2$  qui est présenté, pour  $T < 80K$ , sur la figure 3.45 :

- A haute température, le système est métallique sur toute la gamme de pression.
- A pression ambiante, nous avons mis en évidence, une première transition vers un état de coexistence entre un métal et un état isolant qui est une ODC, d'après les mesures de rayons X [50]. Nous appellerons  $ODC_1$  cet état ODC qui apparaît en dessous de 53K. Nous avons remarqué que cette température de transition augmente très légèrement avec la pression jusqu'à 12kbar. Cette transition est associée à l'emboîtement des bandes LUMO du  $Ni(dmit)_2$ . A pression ambiante, les calculs de structure de bandes (cf partie 1.2.3 de ce chapitre) montrent que les LUMO sont 1D et

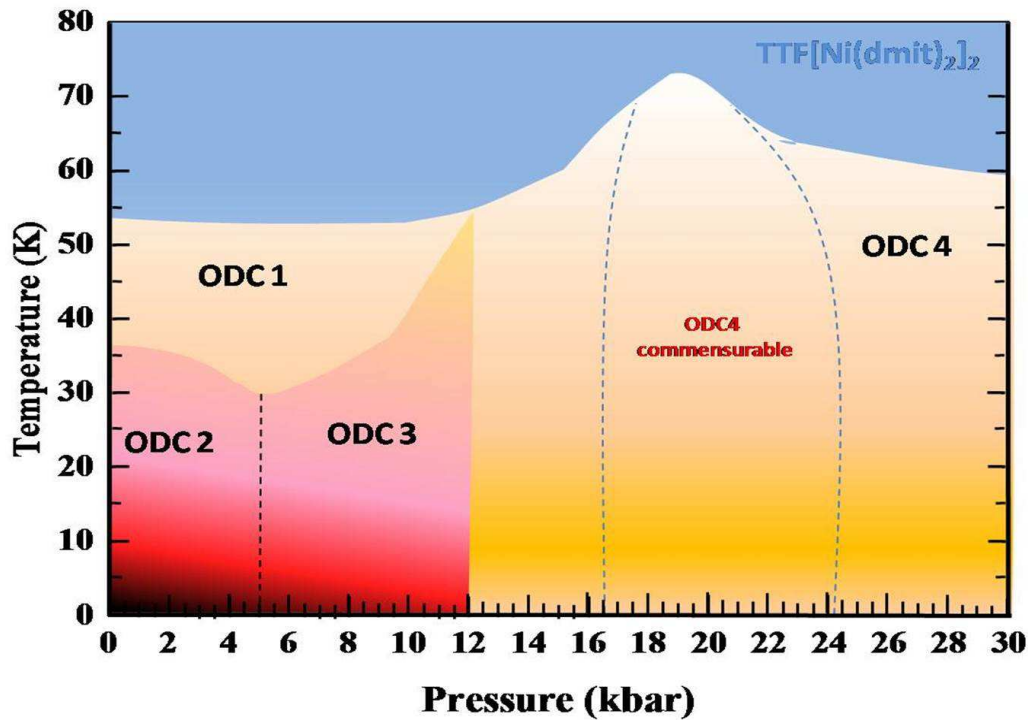


FIGURE 3.45: Diagramme de phase Température-Pression dans  $TTF[Ni(dmit)_2]_2$ .

ce caractère augmente en refroidissant, c'est à dire que l'emboîtement s'améliore aussi en augmentant la pression. D'où une température de transition qui peut augmenter.

- En dessous de cette première transition, une deuxième transition de phase apparaît pour  $T < T_2$ . On remarque que  $T_2$  commence par diminuer puis augmenter avec la pression, donc nous appellerons  $ODC_2$ , ce nouvel état à basse pression ( $P \lesssim 5\text{kbar}$ ) et  $ODC_3$  celle qui apparaît au-delà de cette pression. Ces deux phases sont attribuées à l'emboîtement des  $HOMO_I$ .
- Au-dessus de 12kbar, il n'y a plus qu'une seule transition de phase entre une phase métallique homogène et une phase de coexistence entre un métal et une phase isolante que nous pensons être également une phase ODC. Nous l'appellerons  $ODC_4$ . Nous pouvons remarquer que cette température de transition présente un pic marqué centré sur 19kbar.
- Nous avons observé deux pics de résistivité résiduelle : un premier autour de 4kbar et un deuxième autour de 11kbar (3.17).

Dans la suite, nous allons essayer de comprendre ce diagramme de phase et en particulier l'évolution des différentes transitions avec la pression. En particulier, il nous faut comprendre la différence entre les phases  $ODC_2$  et  $ODC_3$ , pourquoi à haute pression il n'existe plus qu'une seule transition et enfin l'origine du pic de la température de transition à 19kbar.

Nous avons déjà précisé que la transition qui apparaît à  $T_2$  est attribuée à l'emboitement des  $HOMO_I$ . Le fait que cette température de transition diminue dans un premier temps puis augmente, nous fait penser que nous avons deux ODC, nommées précédemment  $ODC_2$  et  $ODC_3$ . Nous remarquons que le minimum de  $T_2$  est large en pression et qu'il correspond également au minimum de la température  $T^*$  de transition vers un liquide de Fermi (figure 3.20). Il est vraisemblable que ces  $ODC_2$  et  $ODC_3$  correspondent à deux vecteurs d'emboitement différents. A priori ils ont la même composante selon la direction  $b^*$  mais une composante transverse selon  $c^*$  différente. En effet, si on reprend la structure de bande calculée par DFT, nous remarquons qu'en refroidissant, cette bande  $HOMO_1$  devient moins gondolée et donc plus unidimensionnelle. A pression ambiante, si on regarde la figure 3.7, à 298K, le vecteur d'emboitement optimal semble être  $(2k_{F,HOMO\ I}, \pm c^*/2)$  dans le plan  $(k_y, k_z)$ . Sur la même figure, à 12K, le vecteur optimal semble être  $(2k_{F,HOMO\ I}, 0)$ . Nous faisons le même raisonnement pour l'évolution du vecteur d'onde avec la pression. On peut donc imaginer que les phases  $ODC_2$  et  $ODC_3$  ont pour vecteurs d'emboitement ceux que nous venons de définir successivement.

En dessous de 12kbar, en refroidissant, nous avons l'emboitement successif des deux bandes LUMO et  $HOMO_I$ . Au dessus de 12kbar, il n'y a plus qu'une seule transition. Une première possibilité est que l'emboitement des LUMO reste et celui des  $HOMO_I$  disparaît. Or, nous avons vu que cette bande  $HOMO_I$  devenait plus 1D quand la pression augmente, donc son emboitement devrait être favorisé. L'autre possibilité est l'inverse : l'emboitement des  $HOMO_I$  mais pas des LUMO. Ces deux hypothèses semblent peu probables. Une dernière possibilité est que l'emboitement à 12kbar concerne simultanément les LUMO et  $HOMO_I$ . Pour que ceci soit réalisable, il faut que ces bandes aient la même vitesse de Fermi, c'est à dire la même pente de variation de l'énergie avec le vecteur d'onde. Ceci est rarissime, mais existe dans le bronze  $K_{0,3}MoO_3$  ([92]). Si on regarde la structure de bande (figure 3.4, 3.5 et 3.6), alors on remarque qu'en refroidissant, les vitesses de Fermi des LUMO et  $HOMO_I$  ont effectivement tendance à se rapprocher. Remarquons que le passage à 12kbar de  $ODC_1$  et  $ODC_3$  vers la nouvelle  $ODC_4$  ne change pas a priori la composante transverse du vecteur d'emboitement. Dans le tableau 3.3, nous avons précisé les composantes des vecteurs d'emboitement que nous pensons exister dans  $TTF[Ni(dmit)_2]_2$  pour chacune des phases ODC.

Le pic de température de transition observé à 19kbar ressemble fortement à celui observé dans le diagramme de phase de TTF-TCNQ sous pression ([93]). Dans TTF-TCNQ, il a été attribué à une commensurabilité du vecteur d'emboitement  $2k_F$  avec le pas du réseau :  $2k_F = 1/3b^*$ . La différence entre TTF-TCNQ et  $TTF[Ni(dmit)_2]_2$  est que pour le premier il n'y a qu'une seule bande à considérer alors que dans notre cas il y a trois types de bandes dont il faut tenir compte. Ici nous devons préciser quelle bande est affectée. A basse pression, nous savons que l'une des transitions est associée aux LUMO, il est donc cohérent de considérer

Phase	vecteur d'emboitement
ODC <sub>1</sub>	(2k <sub>F,L</sub> ,0)
ODC <sub>2</sub>	(2k <sub>F,H1</sub> , ±c*/2)
ODC <sub>3</sub>	(2k <sub>F,H1</sub> ,0)
ODC <sub>4</sub>	(2k <sub>F,HL</sub> ,0)

TABLE 3.3: Tableau des vecteurs d'emboitement proposés dans les différentes phases ODC.

que cette commensurabilité englobe encore ces bandes. A pression ambiante, les mesures de rayons X montrent que  $2k_{F,LUMO}(1\text{bar}) = 0,6b^*$ . Les calculs de structure de bandes, montrent que  $2k_{F,LUMO}$  diminue avec la température à pression ambiante et que donc il diminue aussi avec la pression. Si l'emboitement a lieu entre HOMO<sub>I</sub> et LUMO, le vecteur d'emboitement est compris entre ceux de la LUMO et ceux de la HOMO<sub>I</sub> seuls. Pour la LUMO, le vecteur d'emboitement est  $q_1 = 0,6b^*$  (centré sur  $\Gamma$ ). Celui des HOMO<sub>I</sub> vaut  $q_2 = 0,22b^*$ . Si donc, on emboitait à 1bar la LUMO sur la HOMO<sub>I</sub>, le vecteur d'emboitement HOMO<sub>I</sub>-LUMO serait  $q_{HL} = q_1/2 + q_2/2 = 0,3 + 0,11 = 0,41b^*$ . En augmentant la pression,  $q_1$  diminue (car il diminue en refroidissant), par contre  $q_2$  augmente dans les proportions exactement inverses selon le tableau 3.2 d'après les calculs DFT décrits au début du chapitre. Si on suit ce calcul DFT, on aurait  $q_{HL}$  indépendant de la pression ou de la température. Bref, le calcul DFT ne nous donnera pas la réponse. Néanmoins, on remarque que  $q_{HL}$  se situe entre deux commensurabilités  $1/3b^*$  et  $1/2b^*$ . La possibilité  $0,5b^*$  est peu probable. En effet, si on regarde les LUMOs seules, le vecteur de nesting diminue en partant de  $0,6b^*$ . Dans TTF-TCNQ, le vecteur de nesting varie de  $0,295b^*$  à  $0,33b^*$  en 19kbar, ce qui fait 0,035 en 20kbar environ. On peut penser que la variation devrait être assez proche ici et donc, vers 20kbar, on peut penser à un vecteur d'emboitement légèrement plus grand que  $0,55b^*$  pour les LUMOs seules. Si  $q_{HL} = 0,5b^*$ , cela veut dire que les bandes HOMO<sub>I</sub> et LUMO coupent le niveau de Fermi pour des vecteurs d'ondes très proches (écart de  $0,05b^*$ ). Ceci est peu probable. De plus  $q_{HL} = 0,5b^*$  conduit à  $4k_F = b^*$  et une importance renforcée des interactions électron-électron. Aucune expérience menée ne laisse apercevoir une telle tendance. Par conséquent, nous pensons que  $q_{HL} = 0,33b^*$  comme dans TTF-TCNQ ([67]).

La figure ci-dessous représente les isoTEPs, c'est-à-dire qu'une couleur correspond à une valeur donnée du TEP. Les couleurs sombres correspondent aux valeurs les plus négatives, les couleurs claires aux valeurs les plus positives. Comme déjà indiqué précédemment, autour du pic de T<sub>3</sub>, le TEP devient plutôt très négatif contrairement au reste de la phase ODC<sub>4</sub> où celui-ci est plutôt positif. Nous pouvons alors en déduire un ordre de grandeur de la largeur de la région de commensurabilité que nous définissons comme la transition entre les valeurs les plus négatives et les plus positives. Nous estimons qu'à basse température, la région de commensurabilité limitée

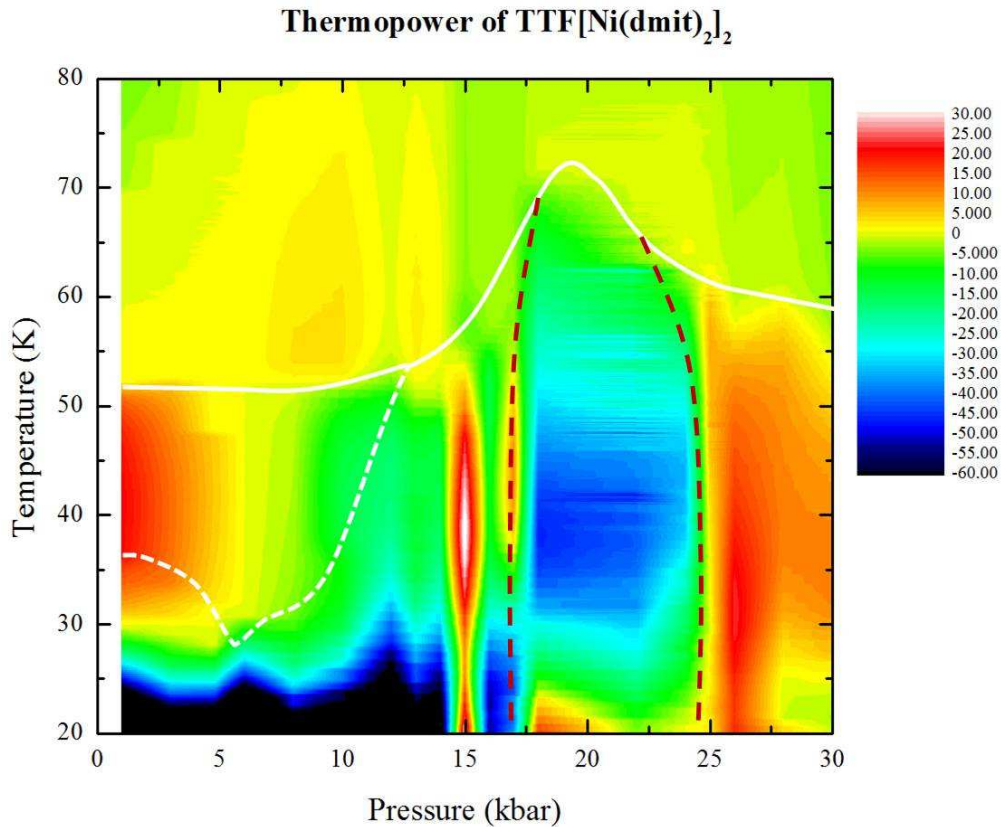


FIGURE 3.46: Diagramme de phase Température-Pression dans TTF[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> .

par les lignes pointillés épaisses s'étend grossièrement entre 17 et 24kbar ce qui fait une largeur de 7 kbar. Dans TTF-TCNQ, cette largeur est de 4 kbar, étant donné les approximations faites ici, nous pensons que finalement le TEP nous permet d'estimer de manière acceptable la largeur de la région de commensurabilité.

Nous allons terminer cette discussion avec l'évolution de la résistivité résiduelle,  $\rho_0$ , avec la pression. Nous pouvons remarquer que ces maxima de  $\rho_0$  apparaissent à des pressions très proches de celles déterminées à plus hautes températures où l'ODC<sub>2</sub> se transforme en ODC<sub>3</sub> et l'ODC<sub>1</sub>+ODC<sub>3</sub> en ODC<sub>4</sub>. Ces transitions entre ODC sont nécessairement du premier ordre car elles correspondent au changement de vecteur d'emboîtement avec la pression pour une même bande, la HOMO<sub>I</sub>. Par conséquent, il existe deux régions de pression : une autour de 5kbar (à 30K) où les phases ODC<sub>2</sub> et ODC<sub>3</sub> coexistent, et un autre autour de 12kbar (à 55K) où ODC<sub>1</sub>+ODC<sub>3</sub> et ODC<sub>4</sub> coexistent. Nous pensons que ces pressions évoluent avec la température et correspondent respectivement à 4kbar et 11kbar à froid d'où une augmentation de la résistivité résiduelle à cause de l'apparition de nouveaux domaines avec une ODC différente.

Maintenant que nous avons bien étudié les phases hautes températures et mis en évidence l'existence de plusieurs ODCs dans le système, nous allons étudier la phase supraconductrice à

basse température.

# Chapitre 4

## L'état supraconducteur dans TTF[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>

Dans le chapitre précédent, nous avons étudié l'état onde de densité de charge du TTF[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> à partir de la température ambiante jusqu'à 6K. Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser aux plus basses températures, c'est-à-dire l'apparition de la supraconductivité dans TTF[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> et son évolution en fonction des paramètres extérieurs que sont la pression, le champ magnétique et le courant appliqué. Nous chercherons également à rechercher l'impact des diverses phases ODC sur la supraconductivité.

Nous avons présenté au chapitre 1 un bref résumé des mesures qui ont été faites sur l'état supraconducteur du TTF[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> au cours des années précédentes. Dans le but de sonder l'état SC et d'étudier ses propriétés, nous avons réalisé différentes mesures de transport dans un intervalle de température [100mK ; 4K]. Nous allons commencer par présenter les variations de la résistivité longitudinale de l'état SC avec la température, la pression et le champ magnétique. Par la suite, nous présenterons l'analyse de ces courbes. Enfin, nous présenterons les mesures de transport non linéaire puis l'influence des phases ODC sur la SC.

### 4.1 Supraconductivité de TTF[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> révélée par mesures de résistivité longitudinale.

#### 4.1.1 Variation de $\rho_{\parallel}$ en champ magnétique nul

A la fin des années 80, Brossard *et al.* [1] confirment la stabilisation de la SC dans TTF[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> avec une  $T_c = 1.6\text{K}$  sous une pression de 7kbar. Nous allons voir dans la suite que,

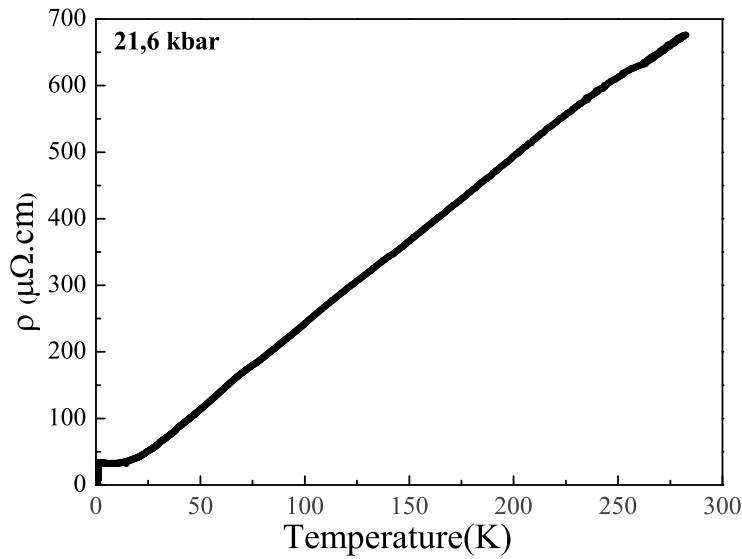


FIGURE 4.1: Variation de la résistivité longitudinale  $\rho_{||}$  en fonction de la température à 21.6kbar dans  $TTF[Ni(dmit)_2]_2$  pour #7.

lors de nos mesures, on arrive à trouver la SC bien en dessous de cette pression. La conductivité électrique longitudinale mesurée le long de l'axe cristallographique  $b$  à pression et température ambiante est élevée, de l'ordre de  $300 \Omega^{-1}cm^{-1}$  [43]. Comme indiqué dans le chapitre précédent, la résistivité montre un comportement métallique pour toutes les pressions (figure 4.1) et ensuite une transition SC à très basse température.

La figure 4.2 représente la variation de la résistivité  $\rho_{||}$  en dessous de 4K à 5.1kbar pour l'échantillon #1. On remarque que la transition est large et se fait en plusieurs étapes, trois transitions successives sont visibles sur cette courbe. Ceci pourrait être le signe d'une SC non homogène dans le composé. La figure 4.3 représente la variation de  $\rho_{||}$  à 12kbar pour l'échantillon # 15. La transition SC est moins large que dans l'échantillon #1. On pourrait en conclure que plus la pression augmente, plus les inhomogénéités dans le système vont être réduites, en fait, cela n'est pas aussi simple. Sur la figure 4.4 sont représentées les courbes de variation de la résistivité longitudinale  $\rho_{||}$  en fonction de la température pour différents échantillons à la même pression. On voit bien que pour la même pression, quand on change d'échantillon la valeur de la résistivité dans l'état normal qui précède la SC varie ainsi que le comportement de la résistivité. Dans le tableau 4.1, on remarque que l'échantillon qui a la résistivité la plus élevée à température et pression ambiante est celui qui possède la résistivité la plus basse à 2K et la transition la plus large en température. Ceci indique que la résistivité des échantillons est sensible aux impuretés présentes dans l'échantillon sans que ceci empêche la SC d'apparaître.

Les figures 4.5 et 4.6 représentent la variation de la résistivité  $\rho_{||}$  en fonction de la



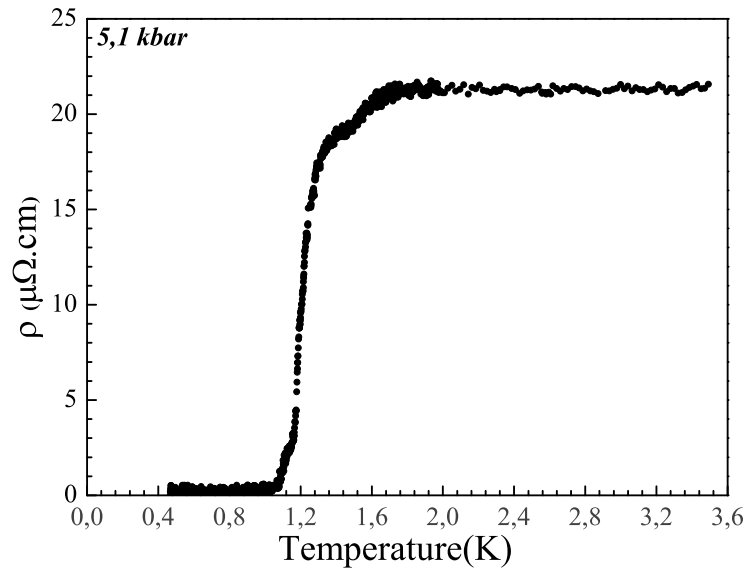


FIGURE 4.2: Variation de la résistivité longitudinale  $\rho_{||}$  en fonction de la température à 5.1kbar dans  $TTF[Ni(dmit)_2]_2$  pour #1.

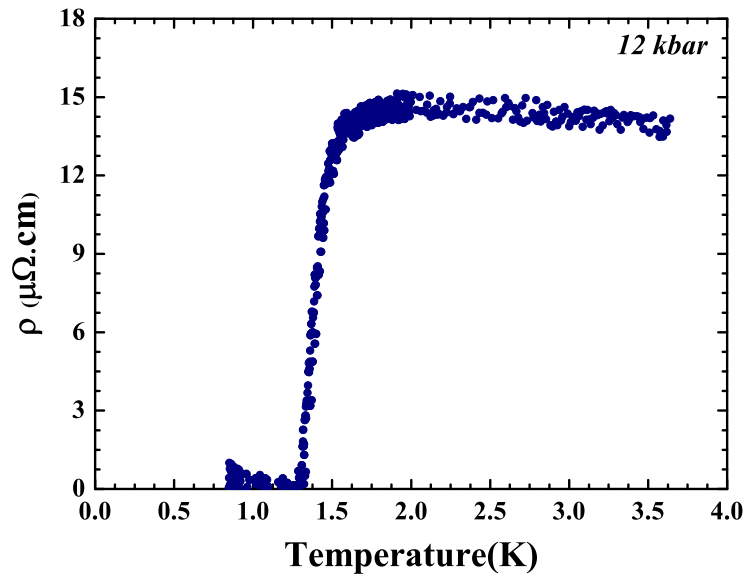


FIGURE 4.3: Variation de la résistivité longitudinale  $\rho_{||}$  en fonction de la température à 12kbar dans  $TTF[Ni(dmit)_2]_2$  pour #15.

	300K/1bar	300K/2kbar	300K/5kbar	2K/5kbar
#1	3000 $\mu\Omega.cm$	1500 $\mu\Omega.cm$	700 $\mu\Omega.cm$	20 $\mu\Omega.cm$
#2	1200 $\mu\Omega.cm$	500 $\mu\Omega.cm$	345 $\mu\Omega.cm$	45 $\mu\Omega.cm$
#3	2600 $\mu\Omega.cm$	890 $\mu\Omega.cm$	710 $\mu\Omega.cm$	35 $\mu\Omega.cm$

TABLE 4.1: Résistivités des échantillons #1, 2 et 3 pour différentes pressions et températures.

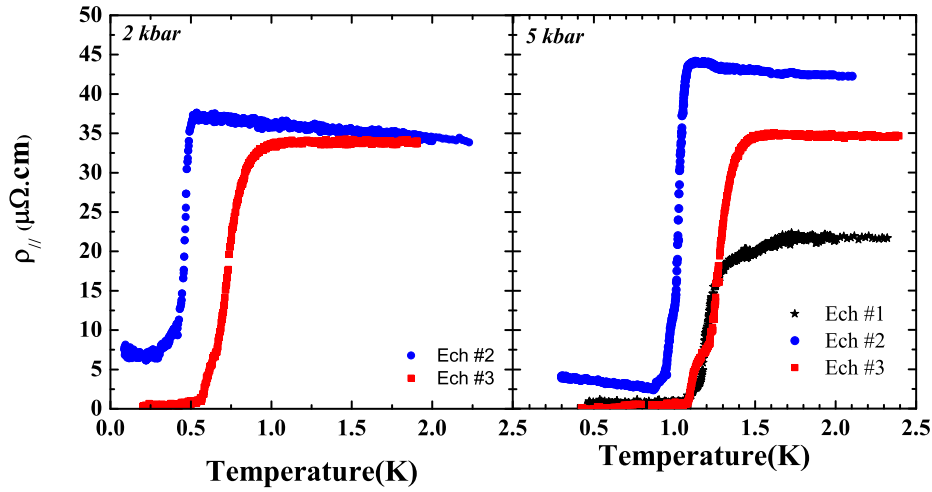


FIGURE 4.4: Variation de la résistivité longitudinale  $\rho_{||}$  en fonction de la température à 2kbar et 5kbar dans  $TTF[Ni(dmit)_2]_2$  pour les échantillons #1, 2 et 3.

température pour les échantillons # 2 et 3 pour différentes pressions. Pour les échantillons #2 et 3, au-dessus de 3kbar, la résistivité de l'état normal augmente dans un premier temps puis diminue à nouveau pour une pression supérieure à 4kbar. Pour l'échantillon #2, en dessous de la transition SC, la résistivité de l'échantillon ne s'annule pas complètement. On pourrait lier ceci à des cassures qui apparaissent dans l'échantillon suite aux contraintes thermiques et sous l'effet de la pression. Par contre, dans l'échantillon #3, la résistivité s'annule en dessous de  $T_c$  et on note la présence d'une « marche » qui devient plus marquée quand la pression augmente.

La figure 4.7 représente la variation de la résistivité  $\rho_{||}$  pour l'échantillon #14. Ici, c'est à partir de 10.5 kbar que la « marche » apparaît dans les courbes de résistivité. La figure 4.8 représente la variation de  $\rho_{||}$  aux plus hautes pressions pour l'échantillon # 5. Même si la transition est large, elle ne s'effectue pas en plusieurs étapes. On peut noter les grandes valeurs de résistivité résiduelle à cause des contraintes fortes existant dans ces échantillons.

La figure 4.9 représente le diagramme de phase Pression - Température de  $TTF[Ni(dmit)_2]_2$  montrant le domaine d'existence de la supraconductivité, ces températures critiques ont été extraites des courbes de résistivité précédentes pour tous les échantillons mesurés, le critère choisi pour la  $T_c$  est le début de la transition SC, connue sous le nom de «  $T_c$  onset ». Tout d'abord, on note que la SC apparaît à 2kbar ce qui est en accord avec les mesures réalisées en 1987 par J. E. Schirber *et al.* [51] mais avec une  $T_c$  plus basse (0.5K). Par la suite,  $T_c$  se met à augmenter avec la pression pour atteindre un premier maximum  $T_{c,max1} = 1.6K$  à 10kbar. A 11kbar, nous avons un minimum de  $T_c$  dont la valeur dépend de l'échantillon. A partir de 12kbar,  $T_c$  augmente à nouveau pour atteindre des valeurs plus élevées que dans le régime basse pression avec un deuxième maximum  $T_{c,max2} = 1.8K$  à 16kbar et diminue à nouveau. Nos mesures se sont

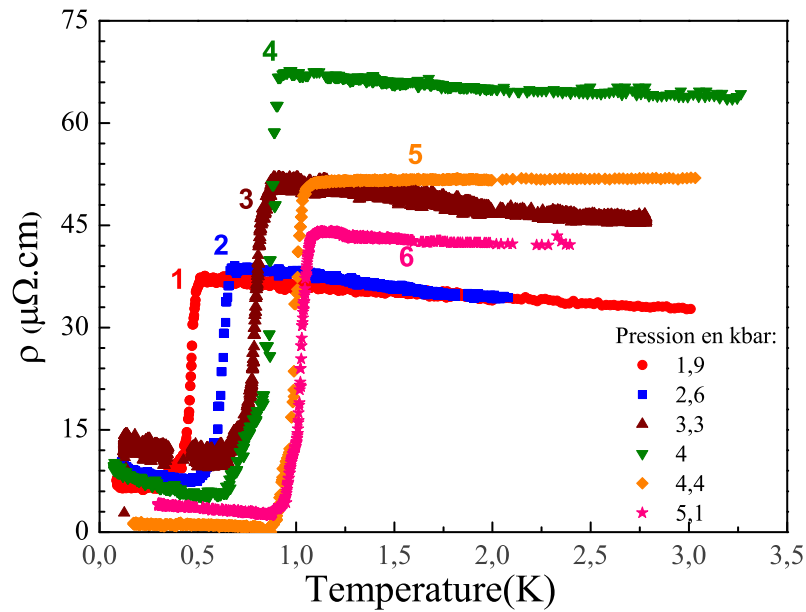


FIGURE 4.5: Variation de la résistivité longitudinale  $\rho_{||}$  en fonction de la température et la pression dans  $TTF[Ni(dmit)_2]_2$  pour l'échantillon #2.

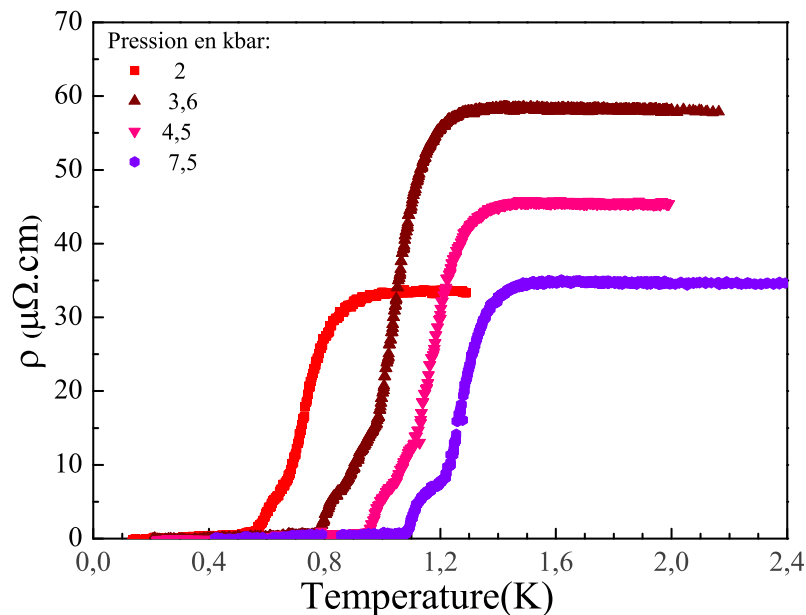


FIGURE 4.6: Variation de la résistivité longitudinale  $\rho_{||}$  en fonction de la température et la pression dans  $TTF[Ni(dmit)_2]_2$  pour l'échantillon #3.

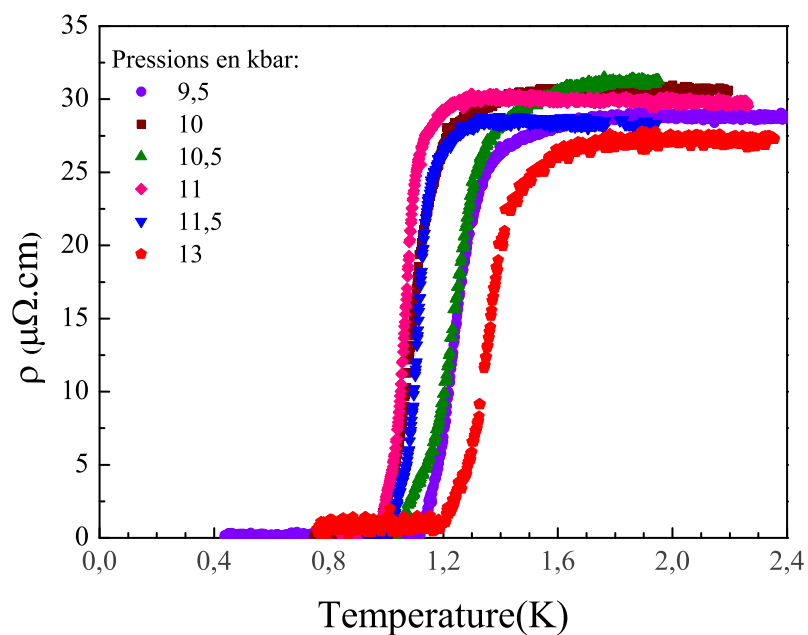


FIGURE 4.7: Variation de la résistivité longitudinale  $\rho_{||}$  en fonction de la température et la pression dans  $TTF[Ni(dmit)_2]_2$  pour l'échantillon #14.

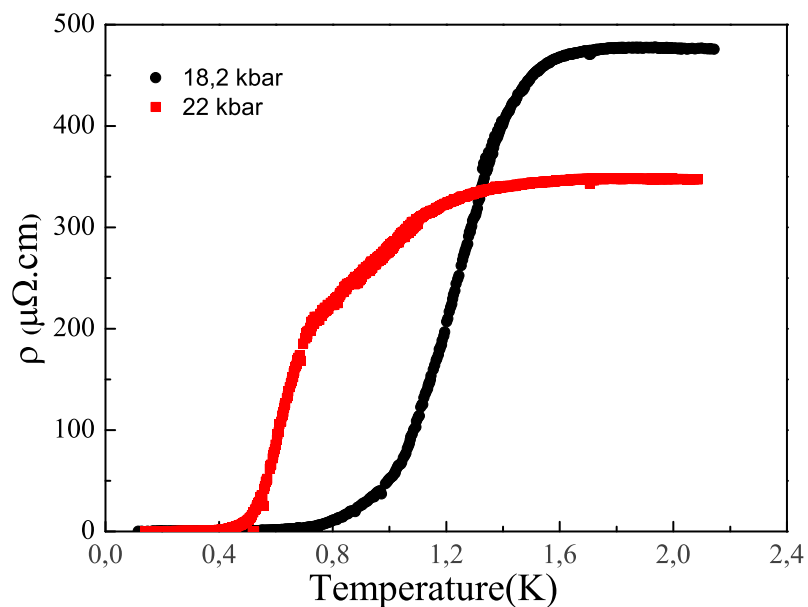


FIGURE 4.8: Variation de la résistivité longitudinale  $\rho_{||}$  en fonction de la température et la pression dans  $TTF[Ni(dmit)_2]_2$  pour l'échantillon #5.

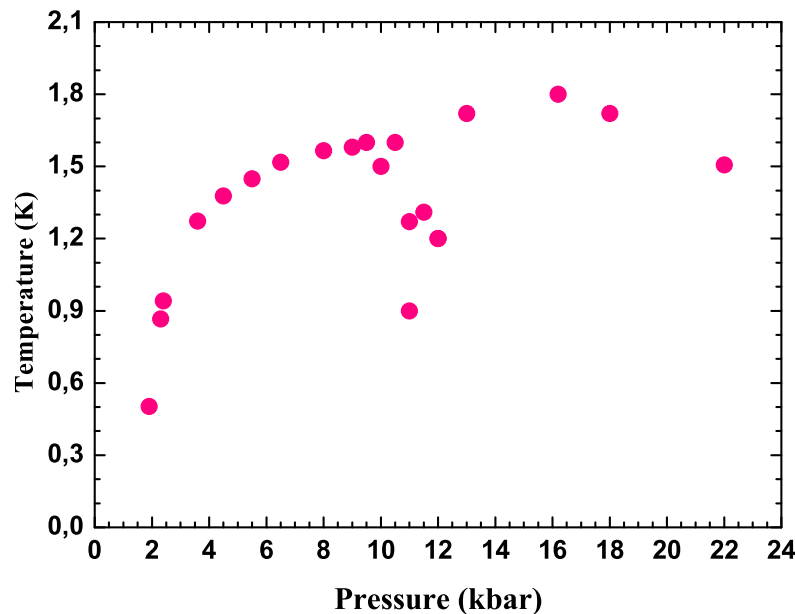


FIGURE 4.9: Diagramme de phase Pression - Température de  $TTF[Ni(dmit)_2]_2$ .

arrêtées à 22kbar. En effet, cette pression correspond à la pression du gel de l'huile à température ambiante qui peut induire des cassures dans l'échantillon. Les valeurs de  $T_c$  au-dessus de 18kbar sont peu fiables. Par conséquent, la destruction systématique des échantillons au gel de l'huile ne nous a pas permis des mesures fiables et reproductibles.

#### 4.1.2 Variation de $\rho_{||}$ en présence d'un champ magnétique H

Nous avons réalisé des mesures de résistivité longitudinale  $\rho_{||}$  en fonction de la température pour un champ magnétique H appliqué perpendiculairement à l'axe de croissance des aiguilles  $TTF[Ni(dmit)_2]_2$  (perpendiculaire à l'axe  $b$ ) pour différents échantillons et différentes pressions. La figure 4.10 représente la variation de  $\rho_{||}$  dans l'échantillon #3 pour 6 pressions différentes et un champ magnétique qui varie entre 0 et 1T. Plus le champ magnétique H augmente, plus la transition SC devient large et  $T_c$  diminue. Pour un champ magnétique d'environ 0.5T, la transition SC disparaît complètement.

Ces courbes nous ont permis d'extraire la valeur du champ critique supérieur  $H_{c2}$  représenté sur la figure 4.11 en fonction de la température pour les basses pressions et la figure 4.12 pour les hautes pressions (au delà de 18kbar). Les valeurs de  $H_{c2}$  que nous avons trouvées sont légèrement plus élevées que celles trouvées dans  $(TMTSF)_2PF_6$  [94] et  $(TMTSF)_2ClO_4$ [95] pour un champ magnétique appliqué selon l'axe  $c$  qui est l'axe de plus mauvaise conduction. Étant donné que dans les chapitres précédents nous avons pu établir que l'axe  $a$  dans notre composé

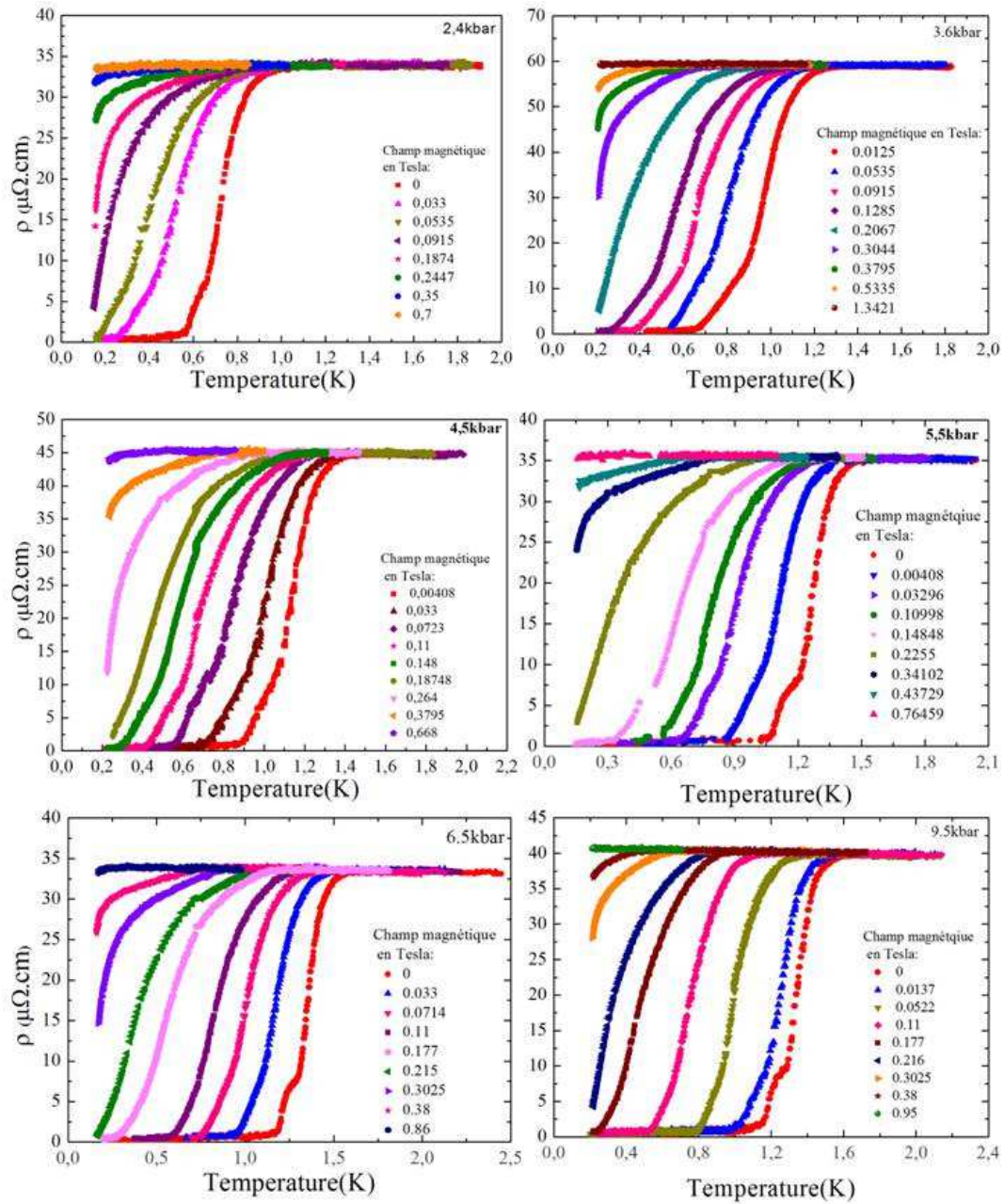


FIGURE 4.10: Variation de  $\rho_{||}$  avec la température pour différentes valeurs du champ magnétique  $H$  pour l'échantillon #3 dans  $TTF[Ni(dmit)_2]_2$ .

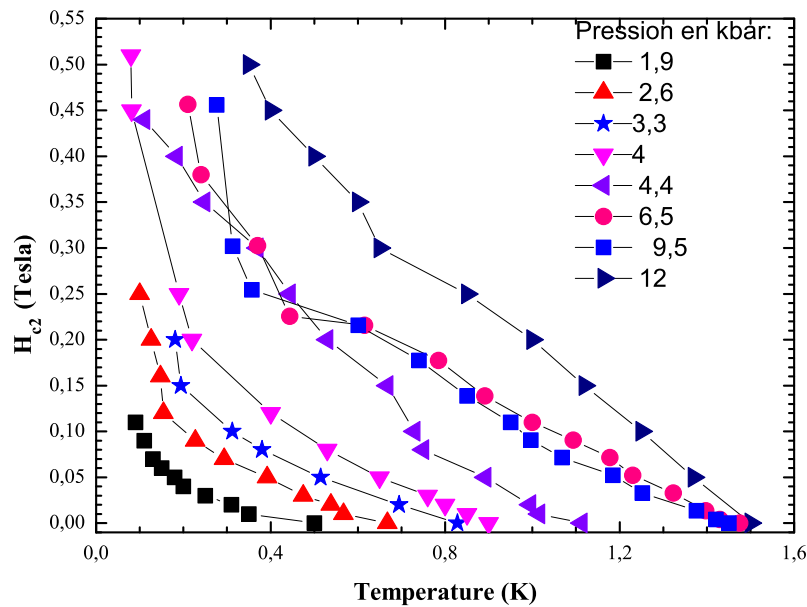


FIGURE 4.11: Variation du champ magnétique  $H_{c2}$  en fonction de la température (régime basses pressions) pour différents échantillons dans  $TTF[Ni(dmit)_2]_2$ .

est celui de la plus mauvaise conduction, on peut conclure que le champ magnétique est appliqué parallèlement à l'axe  $a$  comme nous l'avons espéré au moment du montage des échantillons. De plus, nos valeurs sont très inférieures à celles mesurées par Brossard et al [52] (figure 1.18) qui étaient effectuées avec  $H//c$ , ce qui confirme notre orientation  $H//a$ .

On peut noter deux types de comportements dans la courbe  $H_{c2}(T)$  : un régime basse pression où le champ critique supérieur présente une partie linéaire aux plus hautes températures et une importante courbure « vers le haut » aux basses températures. Au fur et à mesure que la pression augmente, cet effet devient moins marqué et disparaît à haute pression.

En extrapolant la partie linéaire « haute température » à  $T=0K$ , nous pouvons déterminer les valeurs de  $H_{C2,0}$  en fonction de la pression en utilisant la formule classique :  $H_{C2}(T) = H_{C2,0}(1 - \frac{T}{T_c})$ , les résultats sont représentés sur la figure 4.13. Le champ critique suit grossièrement l'évolution de la température critique  $T_c$  comme en témoigne la ligne en pointillés sur la figure. On note la présence d'un trou autour de 11kbar comme pour  $T_c$  et un pic juste après, vers 12kbar.

La divergence du champ critique supérieur à basse température est bien connue en régime de coexistence ODS/SC dans les organiques tels que dans  $(TMTSF)_2PF_6$  [94] [96] [97] ou  $(TMTSF)_2ReO_4$  [98]. Une telle divergence est caractéristique de structures sandwichs (dites aussi géométrie « slabs ») alternant régions métalliques et isolantes (ODC dans notre système en l'occurrence) macroscopiques où les vortex peuvent pénétrer aisément dans ces régions isolantes. Ces régions se comportent comme dans un supraconducteur lamellaire lorsque le champ

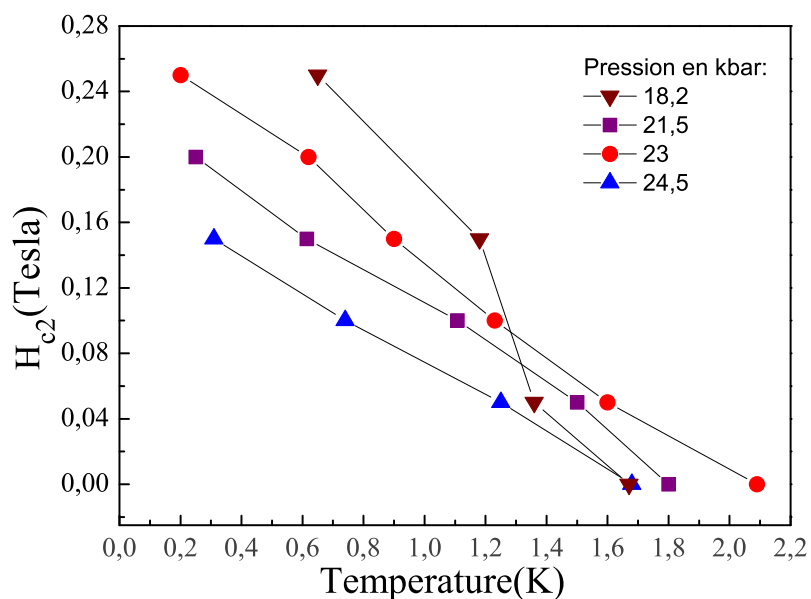


FIGURE 4.12: Variation du champ magnétique  $H_{c2}$  en fonction de la température (régime hautes pressions) pour différents échantillons dans  $TTF[Ni(dmit)_2]_2$ .

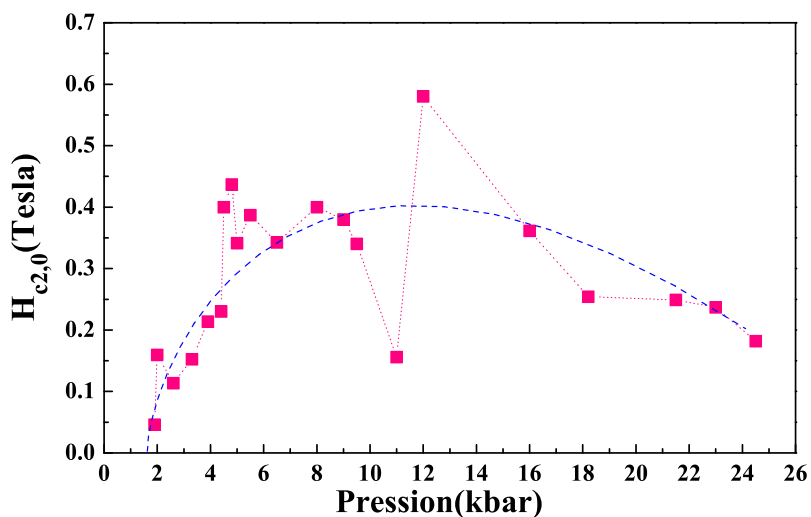


FIGURE 4.13: Variation du champ magnétique  $H_{c2,0}$  obtenu par extrapolation linéaire à température nulle en fonction de la pression pour différents échantillons dans  $TTF[Ni(dmit)_2]_2$ .



magnétique est appliqué parallèlement aux plans avec la formation de vortex Josephson. De cette observation, nous pouvons conclure à l'existence de domaines isolants macroscopiques parallèles à l'axe du champ magnétique appliqué (direction  $a$ ). Ces slabs peuvent alors être des plans  $ab$  ou des plans  $ac$ . Un argument en faveur des plans  $ac$  (c'est à dire orthogonaux à la direction de conduction,  $b$ ) est l'existence de marches dans la transition supraconductrice. L'observation d'une transition vers un état de résistance nulle implique que l'épaisseur de ces domaines serait alors très faible (inférieure à la longueur de cohérence supraconductrice). Néanmoins, on doit noter que dans  $(TMTSF)_2PF_6$  et  $(TMTSF)_2ReO_4$ , il existe un large domaine de pression où la résistance longitudinale reste non nulle, ce qui n'est pas le cas ici. Pour une ODC de vecteur d'onde de nesting  $\vec{Q}$ , il apparaît une modulation de la densité de charge du type  $\cos(\vec{Q}\vec{r})$ . Si le vecteur de nesting contient une composante selon  $k_z$ , cela implique que les domaines ont une extension importante non négligeable également selon la direction  $c$ . Ceci est cohérent avec les taches observées en rayons X à 1bar par Ravy *et al.* [79]. Dans la phase ODC<sub>3</sub>, la composante du vecteur de nesting selon la direction transverse est a priori nulle selon nos estimations et donc, les domaines ODC<sub>3</sub> ont plutôt la forme de tubes allongés selon  $b$  ou de plans contenant  $b$ . D'autre part, la forme des taches de diffraction des rayons X ne sont pas favorables à l'existence de parois selon  $ac$  car elles montrent des pics étroits pour l'ODC<sub>1</sub> dans la direction  $b$  signature d'une grande longueur de corrélation dans cette direction et très larges dans les directions transverses, signature de domaines ODC peu étendus dans les directions transverses. Par contre, pour l'ODC<sub>2</sub>, les taches sont plus 2D, signature de domaines beaucoup plus étendus dans tout le volume de l'échantillon tout en conservant une anisotropie importante entre  $b$  et les directions transverses ce qui est donc en faveur de l'existence de murs (slabs). Par conséquent, on en déduit que les domaines ODC forment plutôt des plans parallèles à  $ab$  que selon  $ac$ . Les transitions SC multiples peuvent être la signature de joints de grain le long des chaînes ou de l'existence possible de domaines transverses mais très fins. Le fait que la divergence de  $H_{C2}(T)$  soit moins marquée au fur et à mesure que la pression augmente et ait visiblement disparue dans la phase ODC<sub>4</sub> indique que ces domaines macroscopiques selon  $bc$  ont tendance à disparaître en augmentant la pression et à plutôt se transformer en grains permettant de nouveau un comportement 'classique' du champ critique comme cela a été observé dans les  $(TMTSF)_2PF_6$  et  $(TMTSF)_2ReO_4$ . Néanmoins, il reste à comprendre le fait que la supraconductivité est inobservable selon la direction transverse. Si les domaines isolants sont effectivement des plans contenant la direction  $a$ , les régions métalliques le sont également et donc, on devrait pouvoir voir la supraconductivité dans la direction transverse, ce qui n'est pas le cas. Ceci veut dire que soit nos mesures de transport transverses étaient effectuées dans la direction intermédiaire  $c$  où là, effectivement, on devrait voir la divergence, mais nous avons plutôt écarté cette hypothèse ; soit il existe également des régions isolantes formant plutôt des plans  $ab$  et dans ce cas, les régions métalliques (supraconductrices) forment plutôt des tubes, ce qui n'est

pas impossible, mais il nous est impossible de le prouver cependant rejoindrait l'image obtenue dans  $(TMTSF)_2ReO_4$  [98]. Ainsi, en augmentant la pression, les filaments (supra)conducteurs ont tendance à plus « grossir » dans la direction  $c$  que dans la direction  $a$  permettant de retrouver une évolution plus « habituelle » du champ critique supérieur.

## 4.2 Transport non linéaire dans $TTF[Ni(dmit)_2]_2$

### 4.2.1 Caractéristique $V(I)$ et courant critique

Afin de sonder l'état SC de  $TTF[Ni(dmit)_2]_2$ , nous avons réalisé des mesures de transport non linéaire, c'est à dire des mesures de la tension  $V$  en fonction du courant  $I$ . Sur la figure 4.14 est représentée la variation de  $V$  en fonction de  $I$  mesurée dans l'échantillon #3 pour différentes pressions. Pour éviter des effets de chauffage ou de bruler l'échantillon (étant donné leur fragilité) et espérer effectuer plusieurs pressions successives sur le même échantillon, nous avons choisi d'injecter un courant pulsé  $I$ , compris entre 0 et  $1000\mu A$  maximum. Pour chaque pression, ces mesures ont été réalisées à partir des basses températures jusqu'au-delà de  $T_c$ . Au-dessus de  $T_c$ , la caractéristique tension-courant est parfaitement linéaire dans toute la gamme mesurée, ce qui permet également de démontrer l'absence d'effet de chauffage notable même pour les pressions où la résistivité au-dessus de  $T_c$  varie de manière non négligeable avec la température comme à basse pression. Bien en dessous de  $T_c$ ,  $V$  est nulle sur tout l'intervalle de courant étudié tant qu'on est dans l'état SC. Quand la température augmente, à partir d'un certain courant  $I$ ,  $V$  n'est plus nulle. Nous avons défini le courant critique comme l'intersection de la partie de la caractéristique  $V(I)$  présentant une variation forte et l'axe  $V=0$ .

Sur la figure 4.15 est représentée la variation de la densité de courant critique  $J_C$  en fonction de la température pour 2.6 et 4kbar mesurés dans l'échantillon #2. On voit bien sur cette courbe que le courant critique augmente fortement aux basses températures. Comme expliqué plus haut, nous ne pouvons pas déterminer les valeurs de  $J_C$  à plus haute pression pour éviter de détruire l'échantillon car il faudrait appliquer des courants beaucoup plus grands. Dans  $TTF[Ni(dmit)_2]_2$ ,  $J_{c0}$  vaut  $65 A/cm^2$  à 2,6 kbar ( $T_c=0,66K$ ) et environ  $110 A/cm^2$  à 4kbar ( $T_c = 0,9K$ ). Ces valeurs sont légèrement moins élevées que dans  $(TMTSF)_2PF_6$  où  $J_c$  dans la phase SC homogène dans la direction de plus haute conduction est  $J_c = 200A/cm^2$  [99] alors que dans la phase inhomogène, cette valeur peut y être beaucoup plus faible. Néanmoins, il est vraisemblable que lorsque  $T_c$  est élevée ( $T_c \approx 1,6K$ ) on retrouve des valeurs similaires à celles de  $(TMTSF)_2PF_6$ .

Comme nous avons vu que la transition SC était large, il est tentant de considérer qu'il y a des jonctions Josephson en série dans notre échantillon. Dans ce cas, nous pouvons tenter

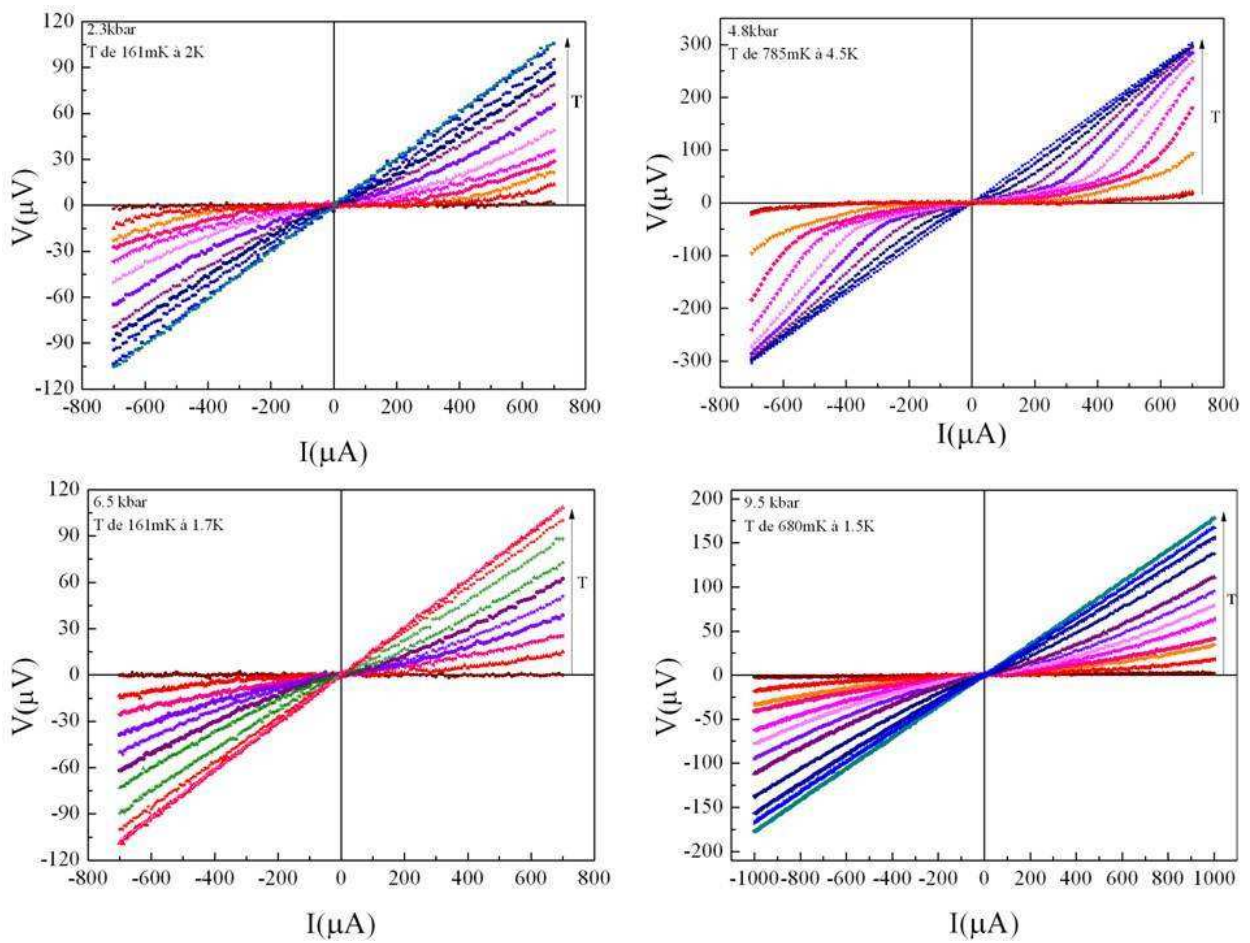


FIGURE 4.14: Variation de la caractéristique  $V(I)$  mesurée dans l'échantillon #3 pour différentes pressions à différentes températures dans  $TTF[Ni(dmit)_2]_2$ .

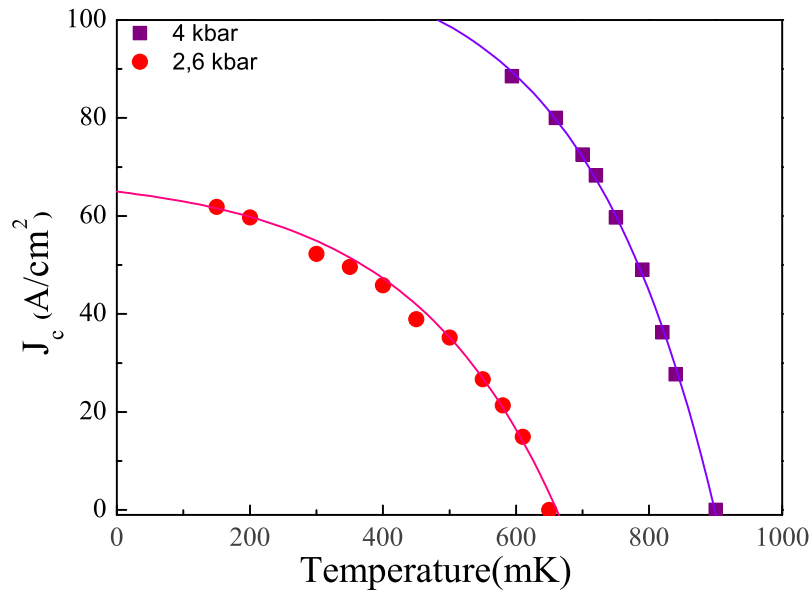


FIGURE 4.15: Variation de la densité de courant critique  $J_C$  avec la température pour 2.6kbar et 4kbar dans l'échantillon #2 dans  $TTF[Ni(dmit)_2]_2$ .

d'appliquer la formule usuelle pour de telles jonctions reliant le courant critique  $I_0$  à la résistance normale  $R_N$  :  $R_N I_0 = \pi\Delta/2e$  [5], où  $\Delta$  est le gap SC. En utilisant nos résultats à 2,6kbar, on trouverait  $\Delta \approx 20\text{meV}$  ce qui est absurde et montre que s'il y a bien des jonctions Josephson dans notre échantillon, il y en aurait une cinquantaine en série. En effet, avec  $T_c = 0,66\text{K}$ , on s'attendrait à un gap de l'ordre de  $0.1\text{meV}$  en utilisant la formule BCS.

## 4.2.2 Conductance différentielle

Sur les courbes de la résistivité longitudinale de  $TTF[Ni(dmit)_2]_2$ , ayant noté la présence de multiples transitions en dessous de  $T_c$ , signe de l'existence probable de jonctions, nous avons réalisé des mesures de conductance différentielle en fonction de la température et la pression en dessous de  $T_c$  afin de sonder la SC et éventuellement d'obtenir des informations sur sa nature. On observe sur la figure 4.16 la présence d'un important Zero Bias Conductance Peak (ZBCP, ou pic de conductance à tension nulle) qui se développe fortement aux températures très inférieures à  $T_c$ . Ce ZBCP a été observé sur tous les échantillons que nous avons mesurés. Nous pouvons remarquer sur la figure 4.16 que son amplitude est quasi-indépendante de la pression.

Une possibilité de la présence du ZBCP est l'effet de chauffage. Néanmoins, la puissance injectée dans l'échantillon est de  $50\text{ pW}$  pour  $V$  de l'ordre de  $1\mu\text{V}$  cette valeur est extrêmement faible, on peut donc négliger les effets de chauffage. D'autres causes peuvent être à l'origine de l'apparition du ZBCP : la réflexion d'Andreev [100] [101], l'effet tunnel sans réflexion [102]

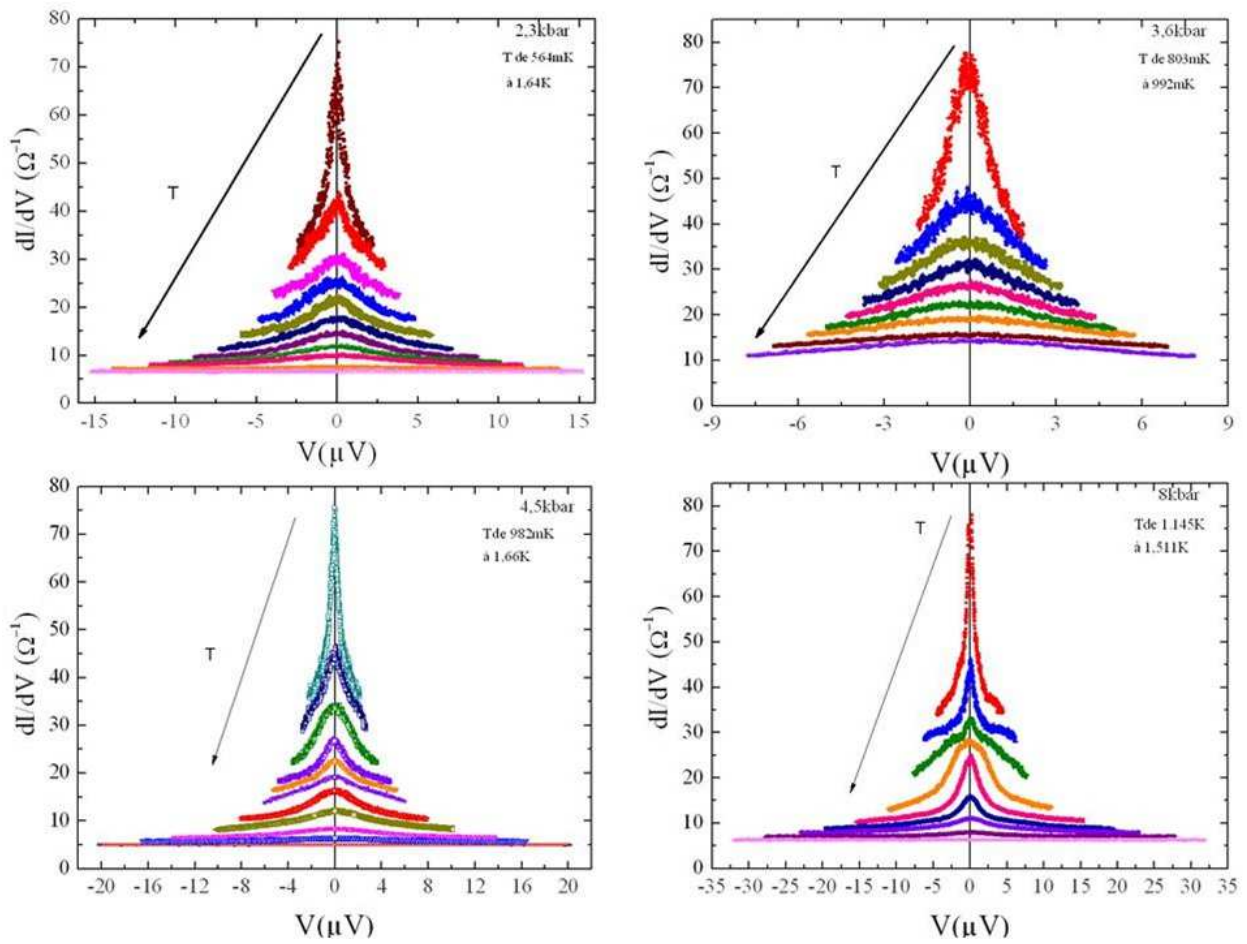


FIGURE 4.16: Variation de la conductance différentielle  $dI/dV$  en fonction de la tension  $V$  dans  $TTF[Ni(dmit)_2]_2$  pour l'échantillon #3 pour différentes températures en dessous de  $T_c$  et pressions.

[103], la diffusion magnétique [104] [105] ou un état lié non conventionnel d'Andreev [106] [101]. Nous pouvons éliminer l'état lié non conventionnel d'Andreev qui est lié à la présence de creux juste après le pic de la caractéristique  $dI/dV = f(V)$ , ce qu'on ne voit pas dans nos courbes. Nos mesures de  $\rho_{||}$  (T) sous champ magnétique montrent une évolution lente équivalente à celle avec la température et permet donc d'exclure l'effet tunnel sans réflexion et la diffusion magnétique qui conduiraient à un dédoublement du pic qu'on n'observe évidemment pas. Nous pouvons donc attribuer ce ZBCP aux réflexions d'Andreev associée à la présence de jonctions SNS (SC/Normal/SC) dans notre échantillon le long de l'axe  $b$ . Les régions normales N peuvent être des joints de grains mais plus vraisemblablement des régions d'ODC fines d'épaisseur  $e \ll \xi$ . Normalement, l'ODC est une région isolante, cependant quand on injecte un courant supérieur au courant de dépiégeage de cette onde on est comme dans un métal normal. Sachant que le champ de dépiégeage d'une ODC incommensurable est de 1 à 100mV/cm, pour un domaine d'épaisseur  $\xi$  de l'ordre de 50nm dans notre cas cela correspond à une tension seuil de dépiégeage de l'ODC qui varie entre 5 et 500nV. On peut dire que les tensions que nous appliquons sont plus grandes et donc nos domaines ODC vont se comporter comme un métal. Néanmoins, notre ZCBP ne mesure pas le dépiégeage car dans ce cas on aurait un  $dI/dV$  qui augmenterait en conséquence. On mesure donc bien de la SC.

Pour une jonction SNS unique, la théorie Blonder-Tinkham-Klapwijk (BTK) [100] prévoit que la conductance à tension nulle est deux fois plus grande que celle à forte tension  $V > \Delta/e$  et la caractéristique  $dI/dV = f(V)$  a une forme de U renversée à faible tension, pour  $V < \Delta/e$ , pour un SC s isotrope. Dans notre cas, l'amplitude du ZBCP est très importante, ce qui est la signature d'un grand nombre de jonctions en série et d'une SC de type d avec changement de la phase du gap SC sur la surface de Fermi [107]. Des mesures de tunneling ou de RMN sous pression seraient indispensables pour le confirmer ou pas.

Une autre possibilité pour le ZBCP est qu'il y ait des régions de notre échantillon avec des courants critiques très faibles associés au fait que ces régions sont devenues SC par effet de proximité. Ceci est effectivement possible étant donné que nous observons des marches dans la transition SC. Si on prend des jonctions en série, devenues toutes SC, lorsqu'on applique un courant, une seule de ces jonctions va commencer par devenir normale, celle qui a la résistance la plus élevée. Ainsi, dès qu'on voit une anomalie dans la caractéristique  $dI/dV$  mesurée, on pourrait dire qu'on a rendu une jonction « normale ». Dans ce cas, on peut appliquer la formule  $I_c R_N = \pi \Delta / 2e$ . Pour la courbe à 8kbar et  $T=1.14K$  (figure 4.16), on observe la fin du ZBCP pour une conductance de  $40 \Omega^{-1}$  qui correspond à une tension de  $2\mu V$ , ce qui donne un courant de  $80\mu A$  et un produit  $I_c R_N$  de  $2\mu V$  et donnerait un gap de  $2\mu eV$  ce qui est très inférieur à la valeur escomptée pour le gap SC à  $3/4 T_c$ . Cette possibilité semble donc à écarter même si d'autres mesures seraient à effectuer. Néanmoins, toute notre étude semble indiquer fortement que  $TTF[Ni(dmit)_2]_2$  est un

supraconducteur de type d. D'autres expériences seraient évidemment à effectuer pour confirmer ou infirmer cette conclusion.

### 4.3 Conclusion : interaction supraconductivité et onde de densité de charge, diagramme de phase

La figure 4.17 représente le diagramme de phase Température - Pression final de TTF[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> obtenu grâce à toutes les mesures faites au cours de cette thèse. Dans la suite, nous allons nous baser sur ce diagramme de phase pour discuter l'évolution de la SC avec la pression et son interaction avec les ODCs du système. Les principaux résultats associés à la SC sont :

- La SC apparaît à 2 kbar en même temps que la phase ODC<sub>2</sub> a tendance à disparaître, ceci est un grand classique et très habituel dans tous les composés avec de la SC et un emboîtement de la surface de Fermi (organiques, chalcogenides...).
- A basse pression, le champ magnétique supérieur H<sub>C2</sub> est divergent, signe en général de l'existence d'une SC non homogène, où des régions métalliques alternent avec des régions isolantes. Au fur et à mesure que la pression augmente, la divergence de H<sub>C2</sub> s'atténue et disparaît à haute pression.
- La SC est indétectable en mesures de résistivité transverse  $\rho_{\perp}$ , ce qui est en accord avec les mesures de TEP qui sont impossibles à effectuer à basse température (le composé devient très isolant pour toutes les pressions).
- A 4 kbar, la résistivité résiduelle  $\rho_0$  de l'état normal est très élevée mais cela n'empêche pas T<sub>c</sub> de monter. Par contre, autour de 11kbar, plus la résistivité résiduelle est grande plus T<sub>c</sub> est basse.
- La transition SC est multiple (en plusieurs étapes) ou large selon les échantillons, signature de jonctions dans le système qui sont soit extrinsèques (« joints de grain ») soit intrinsèques.
- Les caractéristiques courant-tension, V(I), mettent en évidence des anomalies à basse tension avec une forme en V qui suggère une SC de type d ou des régions avec de très faibles courants critiques.

Tout d'abord, nous allons discuter l'apparition de la SC à basse pression. Si l'on considère un modèle qui s'applique aux systèmes quasi-1D tel que (TMTSF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> où *a* est la direction la plus conductrice, *b*, celle intermédiaire, et qu'on tient compte d'un couplage transverse selon la direction intermédiaire *b*, la relation de dispersion s'écrit :  $\epsilon(k) = \epsilon_0(k) = -2t_a \cos(k_x a) -$

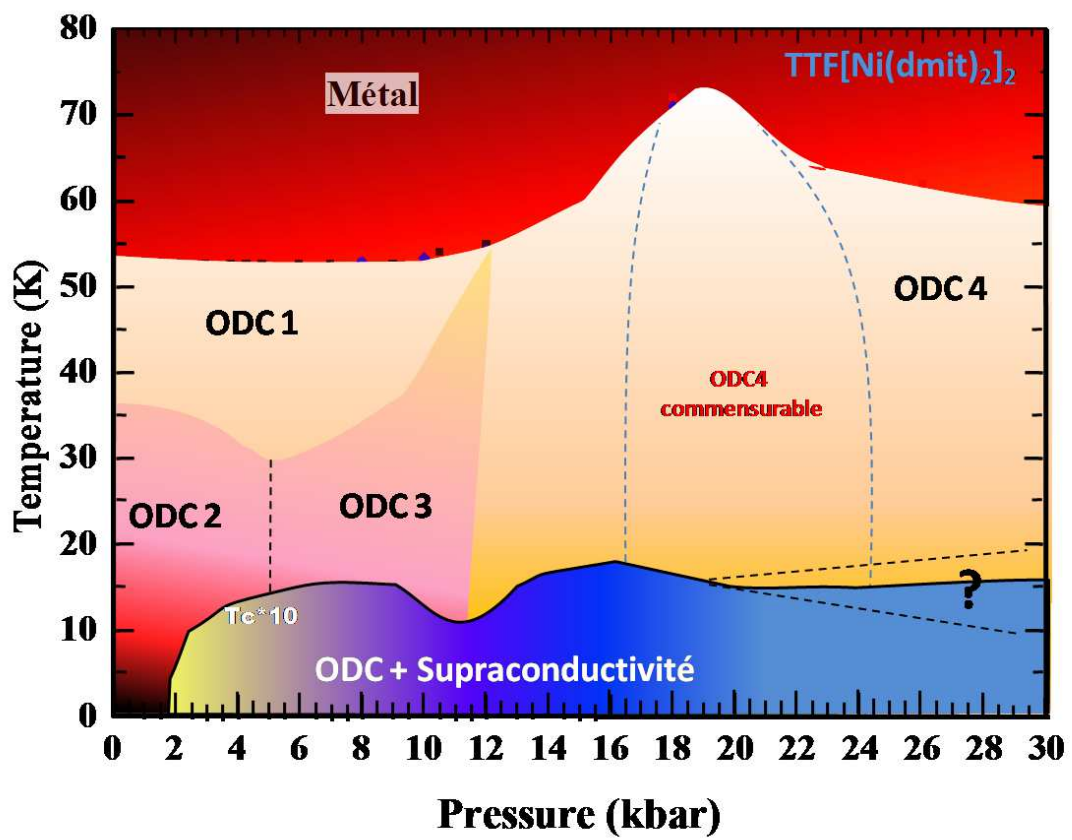


FIGURE 4.17: Diagramme de phase Température - Pression final du  $TTF[Ni(dmit)_2]_2$ .



$2t_b \cos(k_y b)$ , où  $t_a$  et  $t_b$  sont les intégrales de saut dans les directions  $a$  et  $b$  respectivement en tenant compte des premiers voisins uniquement. Cette relation de dispersion conduit à un emboîtement parfait avec un vecteur  $(1/2, 1/2)$  dans le plan  $(k_x, k_y)$  et donc une onde de densité. Par contre, si on tient compte de l'interaction aux deuxièmes voisins dans la direction transverse, on a  $\epsilon(k) = \epsilon_0(k) - 2t'_b \cos(2k_y b)$ . Le coefficient  $t'_b = t_{2b}^2/t_b$  est très faible (de l'ordre de quelques Kelvins) traduit l'écart à l'emboîtement parfait et permet l'apparition de petites poches de porteurs qui vont faire baisser la  $T_c$  de l'onde de densité et ultimement la détruire. Ce sont ces poches qui vont donner lieu aux porteurs SC. Dans notre cas, la SC apparaît lorsque la phase ODC<sub>2</sub> est présente. Cette dernière disparaît effectivement avec la pression mais est remplacée par la phase ODC<sub>3</sub>. Cependant, l'ODC<sub>1</sub> reste présente jusqu'à 12kbar. Il est vraisemblable que le modèle du (TMTSF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> ne s'applique pas dans notre cas car quand l'ODS disparaît dans ce dernier, la SC apparaît. On a vu précédemment que l'ODC<sub>1</sub> est liée à l'emboîtement des LUMOs, les ODC<sub>2</sub> et ODC<sub>3</sub> à celui des HOMO<sub>I</sub>, il est naturel de penser que la SC est liée aux bandes restantes : HOMO<sub>II</sub> et TTF. Nous pensons que les bandes TTF ne sont pas motrices dans l'apparition de la SC étant donné que dans d'autres composés tel que (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>N(Ni(dmit)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, la SC apparaît également et que le cation (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>N ne porte pas de charges libres. De plus, les calculs de structures de bandes nous ont clairement montré que les propriétés du TTF évoluaient très peu avec la pression contrairement aux bandes HOMO<sub>II</sub>. Nous pensons donc que l'apparition de la SC est liée à une densité d'états au niveau de Fermi suffisante dans la bande HOMO<sub>II</sub>. Ceci permet d'expliquer la quasi-indépendance de la SC vis-à-vis de l'évolution des phases ODC avec la pression.

Nous pouvons décrire la texture de l'échantillon à basse température qui se base sur l'absence de transition SC dans la direction transverse ( $a$ ) et la divergence du champ  $H_{c2}$  qui s'amenuise en fonction de la pression. La figure 4.18 montre de manière très simplifiée l'évolution de la texture avec la pression telle que nous l'estimons : la partie haute montre que pour avoir une résistance transverse selon  $a$  qui ne montre pas de supraconductivité, cette texture est la seule possibilité. Il est vraisemblable qu'en augmentant la pression, les domaines ODC deviennent plus fins. Dans les régions où il existe des parties métalliques, les images du bas montrent qu'il n'y a pas que du métal. Les taches observées par rayons X indiquent clairement que les régions ODC<sub>1</sub> sont allongées selon  $b$  mais fines dans les directions transverses (forme de cigares). Elles montrent également que les régions ODC<sub>2</sub> ont une extension spatiale beaucoup plus grande à la fois selon  $b$  et dans les directions transverses  $a$  ou/et  $c$  : ainsi dans la première image en bas à gauche où les phases ODC<sub>1</sub> et ODC<sub>2</sub> existent, on a des cigares d'ODC<sub>1</sub> et des murs inclinés par rapport à  $b$  d'ODC<sub>2</sub> pour que  $H_{c2}$  puisse diverger et tenir compte d'un vecteur d'emboîtement non parallèle à  $b^*$ . Pour la phase ODC<sub>3</sub>, le vecteur d'emboîtement semble être purement selon  $b^*$  et donc les domaines ont une inclinaison simple. La disparition progressive de la divergence de  $H_{c2}$  avec la pression est certainement la signature d'un « affinement » de ces parois comme cela a été remarqué dans

$(TMTSF)_2PF_6$  dans le régime de coexistence [94] [96]. On peut même imaginer qu'à l'approche de la phase  $ODC_4$ , ces murs ne sont plus parfaitement continus. Pour la phase  $ODC_4$ , nous n'avons pas beaucoup d'informations. Nous proposons qu'il y ait des grains d' $ODC_4$  toujours allongés selon  $b^*$  car nous n'observons plus aucune divergence du champ critique à basse température.

Maintenant, nous allons essayer de comprendre la raison pour laquelle à 4 kbar  $T_c$  augmente alors que  $\rho_0$  est grand, tandis qu'à 11 kbar il y'a une dépression de  $T_c$  alors que  $\rho_0$  est grand. Nous pouvons rappeler que dans le diagramme de phase de Brossard *et al.* [1], les phases dites de condensation disparaissaient au delà de 5kbar. Ce diagramme semblait indiquer qu'au-delà de 5kbar, le désordre dans l'échantillon devenait beaucoup plus faible. En utilisant notre diagramme de phase, 5kbar correspond au passage de l' $ODC_2$  à l' $ODC_3$ . Lors de la coexistence  $ODC_2$  et  $ODC_3$  on remplace des murs isolants inclinés, caractéristiques de l' $ODC_2$ , par des murs droits parallèles à  $b$ , caractéristiques des régions  $ODC_3$ . On remarque que le cheminement des électrons devient un peu tortueux avec des entonnoirs en régime de coexistence selon la figure 4.18 mais finalement, on simplifie le cheminement des porteurs en prenant des murs droits. Cette évolution est favorable à la SC et a tendance à améliorer le libre parcours moyen des électrons et à faire plutôt augmenter  $T_c$ .

Maintenant, nous allons étudier la région autour de 11kbar. En dessous de 11kbar, l' $ODC_1$  et l' $ODC_3$  font apparaître des domaines isolants avec des modulations de la densité de charge de longueur d'onde  $\lambda_1$  et  $\lambda_3$  respectivement. Dans la phase  $ODC_4$ , nous avons des régions isolantes avec une modulation de la densité de charge de modulation  $\lambda_4$ . Ainsi, à 11kbar, quand ces trois ODCs coexistent, il existe des régions avec trois modulations différentes, donc un désordre plus important. Ceci est certainement ce qui explique le pic de  $\rho_0$ . Contrairement à la situation autour de 5kbar, le libre parcours moyen des électrons va diminuer si l'on considère le schéma ad hoc de la figure 4.18. Dans un SC, en présence d'impuretés magnétiques,  $T_c$  diminue. Dans un SC non conventionnel, en présence d'impuretés non magnétiques et de nœuds dans le gap SC,  $T_c$  diminue avec le libre parcours moyen. Dans les organiques, la thèse de Nada Joo [95] a mis en évidence l'influence du désordre non magnétique sur la SC dans  $(TMTSF)_2ClO_4$  en substituant les anions  $ClO_4$  par des anions  $ReO_4$ . Dans  $TTF[Ni(dmit)_2]_2$ , il est peu probable que la coexistence de ces trois ODC corresponde à l'introduction d'impuretés magnétiques. En effectuant une analyse similaire à celle de Nada Joo, la figure 4.19 présente la variation de  $T_c$  en fonction de  $\rho_0$ . Nous observons une variation linéaire entre ces deux paramètres, ce qui nous laisse penser qu'une modélisation de l'évolution de  $T_c$  avec  $\rho_0$  peut être analysée dans le cadre d'un modèle de SC en présence d'impuretés ponctuelles. Dans ce cadre, nous allons assimiler les grains isolants à des centres de diffusion que l'on considère comme ponctuels. Dans le cadre de la théorie d'Abrikosov et Gor'kov [108],  $T_c$  varie avec le temps de relaxation  $\tau$  selon la formule :

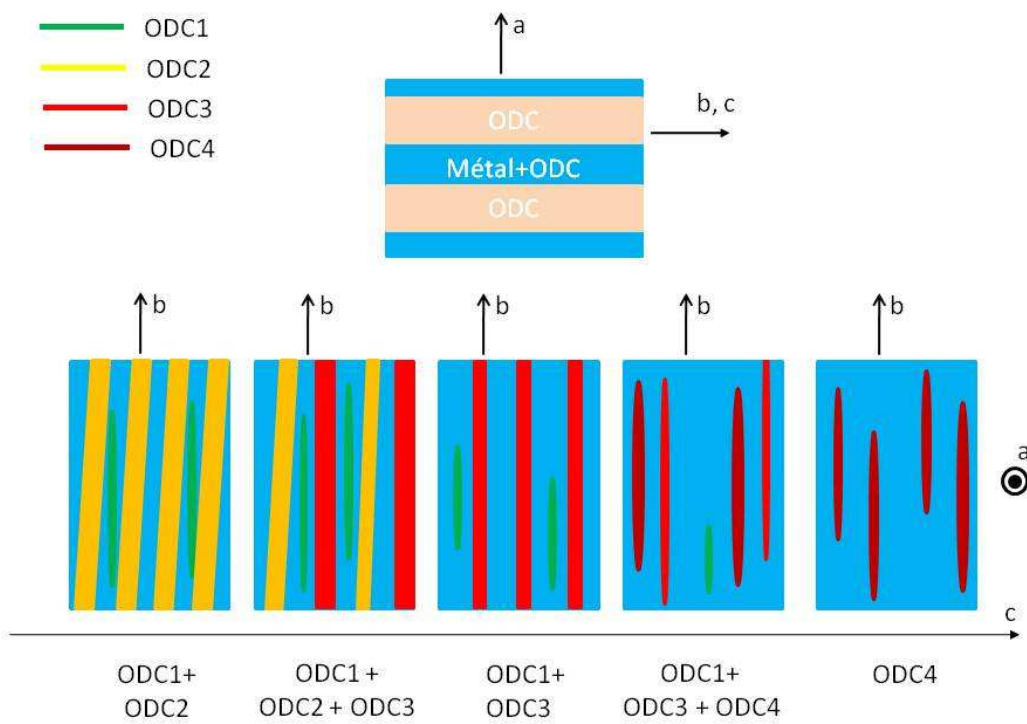


FIGURE 4.18: Evolution proposée de la texture avec la pression dans  $TTF[Ni(dmit)_2]_2$ .

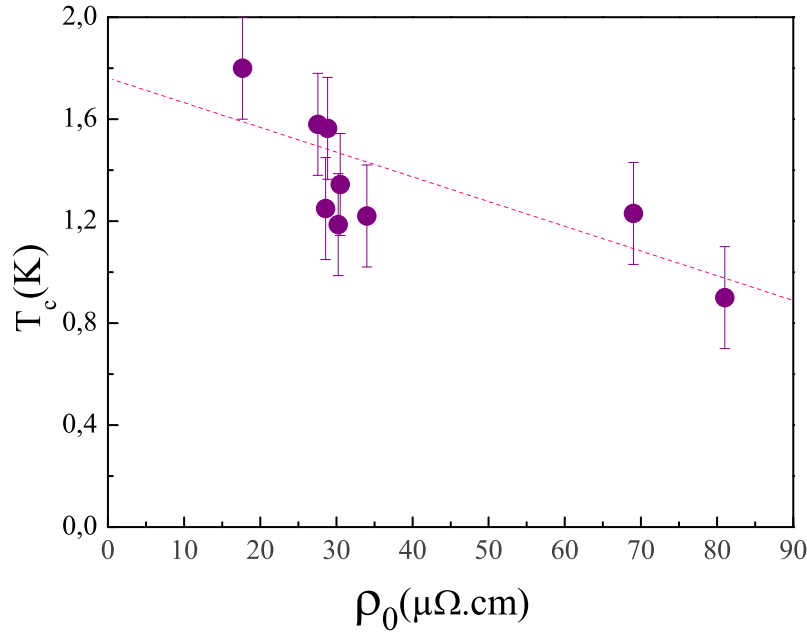


FIGURE 4.19: Variation de la température critique  $T_c$  avec la résistivité résiduelle  $\rho_0$  dans  $TTF[Ni(dmit)_2]_2$ . La ligne droite est un ajustement par la formule 4.1

$$\ln\left(\frac{T_{C0}}{T_C}\right) = \Psi\left(\frac{1}{2} + \frac{\alpha T_{C0}}{2\pi T_C}\right) - \Psi\left(\frac{1}{2}\right) \quad (4.1)$$

où  $\Psi$  est la fonction digamma,  $\alpha = \frac{\hbar}{2\tau k_B T_{C0}}$  et  $T_{C0}$  est la température critique SC pour un système infiniment pur,  $\tau$  est proportionnel à  $1/\rho_0$ . Malheureusement, nous ne pouvons pas déterminer expérimentalement cette équation étant donné que nous ne connaissons pas la densité de porteurs ni la masse effective des électrons. La ligne continue présentée sur la figure 4.19  $T_c = f(\rho_0)$  un ajustement par la formule d'Abrikosov et Gorkov. En extrapolant à  $\rho_0 = 0$ , on obtient  $T_{c0} \approx 1.8K$  qui est légèrement supérieure à la valeur que nous aurions obtenue par extrapolation linéaire de la courbe de  $T_c$  en fonction de la pression (figure 4.9) en utilisant les données basse et haute pressions. L'analyse précédente met très certainement en évidence la présence de nœuds dans le gap SC. On peut noter que c'est la deuxième expérience, après l'existence d'un ZBCP qui suggère fortement l'existence de nœuds dans le gap, même si, ici, on ne peut pas dire si on a une supraconducteur anisotrope, p, d...

Il semble qu'au-delà de 20kbar, il y ait aussi une baisse de  $T_c$  qui serait ici associée au fait de la commensurabilité de l'ODC<sub>4</sub> et certainement au fait que les domaines isolants sont plus grands. Néanmoins, nos mesures au-delà de 20kbar sont peu fiables et nous n'avons pas pu obtenir des valeurs de  $T_c$  au-delà de 22kbar. Une étude plus complète serait à faire.

Nous venons de voir que les états ODC influent sur la phase SC mais de manière indirecte simplement par des effets de désordre. Nous pensons donc que cette SC est associée aux HOMO<sub>II</sub>. Il est vraisemblable que la SC dans TTF[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> soit non conventionnelle. Deux résultats de ce chapitre laissent penser à une supraconductivité avec des nœuds et un résultat fait pencher pour une supraconductivité de type d. D'autres expériences sont évidemment indispensables pour vérifier ce point.



# Annexe A

## Théorie de transport électrique et thermique, Théorie d'Onsager

### A.1 Généralités

Une force thermodynamique est une grandeur vectorielle  $\vec{F}_i$  mesurant l'écart par rapport à l'équilibre. Elle est associée au vecteur courant volumique  $\vec{J}_i$ , dit flux, d'une grandeur extensive par l'expression :

$$\sigma_s = \sum_i \vec{J}_i \cdot \vec{F}_i \quad (\text{A.1})$$

où  $\sigma_s$  est le taux de création de l'entropie dans le système. Cette équation a une structure bilinéaire, représentant la somme des produits de chaque courant volumique par la force thermodynamique associée. C'est aussi l'équation fondamentale de la thermodynamique dans un milieu continu.

Les forces thermodynamiques thermique  $\vec{F}_u$ , électrique  $\vec{F}_e$  et diffusive  $\vec{F}_n$  sont respectivement définies par :

$$\vec{F}_u = \vec{\nabla}\left(\frac{1}{T}\right) \quad (\text{A.2})$$

$$\vec{F}_e = \vec{\nabla}\left(-\frac{\phi}{T}\right) \quad (\text{A.3})$$

$$\vec{F}_n = \vec{\nabla}\left(-\frac{\mu}{T}\right) \quad (\text{A.4})$$

La théorie de Onsager a été élaborée en 1931 pour le couplage des phénomènes irréversibles tels que la conduction électrique et la diffusion thermique. Dans cette théorie, on considère que les forces thermodynamiques varient peu dans l'espace et dans le temps, en supposant qu'il existe une relation linéaire entre les courants volumiques et ces forces thermodynamiques. En d'autres termes, on suppose qu'il existe une relation de symétrie dans tous les systèmes thermodynamiques permettant de décrire les phénomènes de transport et de relaxation par des lois linéaires. En pratique, ces lois linéaires permettent de mesurer les coefficients de transports avec un minimum d'expériences.

Dans le cadre de cette théorie, le courant volumique  $\vec{J}_i$ , d'origine thermique, électrique, diffusif.. peut être écrit sous la forme :

$$\vec{J}_i = \sum_k L_{ik} \vec{F}_k \quad (\text{A.5})$$

où les coefficients  $L_{ik}$  sont des coefficients phénoménologiques, dits coefficients *cinétiques*, et qui varient avec la température ou la pression. La matrice  $\mathbf{L}$  de ces coefficients caractérise la réponse linéaire du système. Les termes diagonaux, dits coefficients propres, sont reliés aux conductivités thermique, électrique, ou diffusive. Les termes non diagonaux, dits coefficients mutuels, décrivent le couplage entre les phénomènes irréversibles, c'est à dire qu'un courant volumique peut dépendre non seulement de la force thermodynamique à laquelle il est associée mais aussi d'autres forces présentes dans le système.

## A.2 Applications aux effets thermoélectriques

Dans un conducteur où existent N particules ( pour simplifier on va considérer un seul type de porteurs de charge  $-e$ ), existent des phénomènes thermoélectriques associés à la présence de courant électrique et de courant de chaleur dans le système. La température T et le potentiel électrostatique  $\phi$  varient dans l'espace mais sont constants au cours du temps. On définit le potentiel électrochimique local par :

$$\bar{\mu} = \mu [T(r)] - e\phi(r) \quad (\text{A.6})$$

On définit, respectivement, le flux de particules et le flux d'énergie par :

$$\vec{J}_N = L_{NN} \nabla \left( \frac{-\bar{\mu}}{T} \right) + L_{NE} \nabla \left( \frac{1}{T} \right) \quad (\text{A.7})$$



$$\vec{J}_E = L_{EN} \nabla \left( \frac{-\bar{\mu}}{T} \right) + L_{EE} \nabla \left( \frac{1}{T} \right) \quad (\text{A.8})$$

La théorie d'Onsager nous permet d'écrire :  $L_{EN} = L_{NE}$ . Par conséquent, le taux de création de l'entropie s'écrit :

$$\sigma_S = \vec{J}_E \nabla \left( \frac{1}{T} \right) + \vec{J}_N \nabla \left( \frac{-\bar{\mu}}{T} \right) \quad (\text{A.9})$$

On définit le flux de chaleur :

$$\vec{J}_Q^* = \vec{J}_E - \bar{\mu} \vec{J}_N \quad (\text{A.10})$$

ou encore :

$$\vec{J}_Q^* = \vec{J}_Q + s_p T \vec{J}_N \quad (\text{A.11})$$

où  $\vec{J}_Q$  est le terme qui décrit la conduction de la chaleur dans le système et  $s_p$  est l'entropie par particule. Les flux de particules et de chaleurs peuvent donc être écrit sous la forme :

$$\vec{J}_N = -L_{11} \frac{1}{T} \nabla (\bar{\mu}) + L_{12} \nabla \left( \frac{1}{T} \right) \quad (\text{A.12})$$

$$\vec{J}_Q^* = -L_{21} \frac{1}{T} \nabla (\bar{\mu}) + L_{22} \nabla \left( \frac{1}{T} \right) \quad (\text{A.13})$$

La théorie d'Onsager nous permet d'écrire  $L_{12} = L_{21}$ .

Au final, les coefficients cinétiques seront donnés par :

$$L_{11} = L_{NN} \quad (\text{A.14})$$

$$L_{12} = L_{NE} - \bar{\mu} L_{NN}, \quad L_{21} = L_{EN} - \bar{\mu} L_{NN} \quad (\text{A.15})$$

$$L_{22} = L_{EE} - \bar{\mu} (L_{EN} + L_{NE}) + \bar{\mu}^2 L_{NN} \quad (\text{A.16})$$

$$L_{NE} = L_{12} + \bar{\mu} L_{11}, \quad L_{EN} = L_{21} + \bar{\mu} L_{11} \quad (\text{A.17})$$

$$L_{EE} = L_{22} + \bar{\mu} (L_{12} + L_{21}) + \bar{\mu}^2 L_{11} \quad (\text{A.18})$$

### A.3 Conduction électrique

Pour un matériau donné, maintenu à température fixe, la densité de porteurs est spatialement uniforme. Si on lui appliquait un champ magnétique uniforme  $\vec{E}$  de densité  $\vec{J}$ , on obtiendrait la loi d'Ohm donnée par :

$$\vec{J} = \sigma \vec{E} \quad (\text{A.19})$$

où  $\sigma$  est la conductivité électrique.

Dans la théorie générale, cette équation s'écrit sous la forme :

$$\vec{J}_N = L_{NN} \vec{\nabla} \left( -\frac{\bar{\mu}}{T} \right) \quad (\text{A.20})$$

où  $\bar{\mu} = \mu - e\phi$  est le potentiel électrochimique et  $\vec{J}_N$  est le flux de particules N . Lorsque la température et la densité de porteurs sont constantes, le potentiel électrochimique peut s'écrire sous la forme :  $\vec{\nabla}(\bar{\mu}) = e\vec{E}$ . En considérant que  $\vec{J} = -e\vec{J}_N$ , on peut écrire :

$$\sigma = \frac{e^2}{T} L_{NN} \quad (\text{A.21})$$

### A.4 L'effet Seebeck

#### A.4.1 Approche simple

En 1821, T.J. Seebeck note l'apparition d'une différence de potentiel  $\Delta V$  à la jonction de deux conducteurs de natures différentes soumis à un gradient de température,  $\Delta T$  . En circuit ouvert, on définit le coefficient Seebeck, S, par :

$$S = \Delta V / \Delta T \quad (\text{A.22})$$

S est en  $\text{V.K}^{-1}$ . La mesure du coefficient de Seebeck S définit le pouvoir thermoélectrique (PTE) du matériau. Il est lié au transport d'entropie par les porteurs de charges dans le système.

Étant donné que ce PTE ne peut être mesuré que pour un couple de matériaux, il est nécessaire de disposer d'une référence. Pour un matériau donné dont le coefficient S est inconnu, la mesure du PTE consiste à appliquer un gradient de température  $\Delta T$  à une des extrémités en mesurant la différence de potentiel  $\Delta T$  induite. Un thermocouple différentiel et un thermocouple

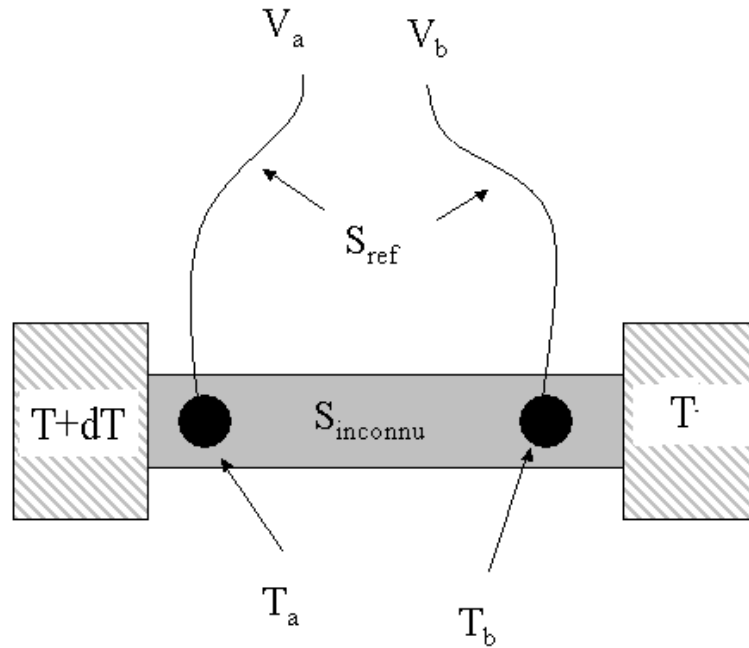


FIGURE A.1: Schéma expérimental de mesure du coefficient Seebeck du  $TTF[Ni(dmit)_2]_2$

pour la température sont fixés aux deux extrémités du matériau ( figure A.1) pour déterminer  $\Delta T = T_a - T_b$  et  $\Delta V = V_a - V_b$ .

Ainsi :

$$S_{inconnu} \approx \Delta V / \Delta T - S_{ref} \quad (\text{A.23})$$

Il faut préciser que le gradient de température  $\Delta T$  doit évidemment rester petit par rapport à la température absolue  $T$  de l'échantillon. En choisissant des matériaux de référence à faible PTE (un métal) on obtient :

$$S_{inconnu} = \Delta V / \Delta T \quad (\text{A.24})$$

#### A.4.2 Pouvoir thermoélectrique (PTE)

Le pouvoir thermoélectrique absolu peut être défini comme une propriété physique d'un matériau donné, donné par la relation :

$$\vec{E} = -S\vec{\nabla}T \quad (\text{A.25})$$

où  $\vec{E}$  est le champ électrique et  $\vec{\nabla}T$  est le gradient de température.

Cette équation représente le fait que les porteurs de l'extrémité chaude, qu'on appellera porteurs 'chauds', du matériau ont une énergie cinétique plus importante que les porteurs de l'extrémité froide, qu'on appellera porteurs 'froids'. Cet excès d'énergie cinétique va engendrer un déplacement des porteurs 'chauds' vers la source froide dans l'échantillon d'où l'apparition d'un champ électrique. On est donc plus dans un état d'équilibre.

Si on considère que les porteurs dans le système sont des électrons, le champ électrique  $\vec{E}$  et le gradient de température  $\vec{\nabla}T$  auront la même direction. Sachant que  $\vec{E} = -\vec{\nabla}V$  donc  $\vec{\nabla}V = -S\vec{\nabla}T$ . Par conséquent, pour les électrons le coefficient  $S$  est négatif. Par analogie, si les porteurs dans le système étaient des trous, le coefficient Seebeck  $S$  sera positif.

Dans le cadre général de la théorie d'Onsager, l'équation (1.27) va s'écrire sous la forme :

$$\frac{-1}{e}\vec{\mu} = -S\vec{\nabla}T \quad (\text{A.26})$$

On en déduit l'expression du coefficient de Seebeck dans la théorie d'Onsager qui sera donnée par :

$$S = \frac{-1}{eT} \left( \frac{L_{EN}}{L_{NN}} - \bar{\mu} \right) \quad (\text{A.27})$$

Pour un gaz de Fermi dégénéré sans corrélations, le coefficient Seebeck peut aussi être écrit en fonction des coefficients de transport  $K_n$  sous la forme :

$$S = \frac{K_1}{eTK_0} \quad (\text{A.28})$$

où ces coefficients sont définis par [84] :

$$K_n = \frac{-1}{3} \int 2\tau_k v_k v_k \frac{-\partial f_0}{\partial \epsilon} \Big|_{\epsilon=\mu} (\epsilon(k) - \mu)^n d^3k \quad (\text{A.29})$$

où  $\tau_k$  est le temps de diffusion dépendant du moment  $k$ ,  $v_k$  la vitesse,  $\epsilon_k$  l'énergie,  $f_0$  la fonction de distribution de Fermi-Dirac et  $\mu$  est le potentiel chimique.

La conductivité électrique sera donnée par :  $\sigma = e^2 K_0$ . On obtient donc :  $S\sigma = \frac{eK_1}{T}$ . Cette expression nous permet de déterminer le rapport entre la conductivité électrique et le coefficient Seebeck qui peut être un bon moyen pour connaître les propriétés du système étudié.

Si on suppose que le temps de diffusion ne dépend pas de l'énergie, on peut considérer que le comportement du PTE de la région métallique est celui d'un électron libre et obtenir l'expression donnée par :

$$S = \frac{-\pi^2 k_B T}{6e T_F} \quad (\text{A.30})$$

Si les porteurs dans le système sont des trous, le signe (-) dans l'expression précédente disparaît.

## A.5 Conductivité thermique

Dans un solide, en présence d'un gradient de température  $\Delta T$ , on définit le flux d'énergie  $\vec{J}_E$  traversant une section  $\Sigma$  du solide et qui lui est perpendiculaire, par :

$$\vec{J}_E = -\kappa \vec{\nabla}(T) \quad (\text{A.31})$$

$\kappa$  est la conductivité thermique totale, somme de tous les processus de conduction thermique dans ce système. Dans les métaux, la conductivité thermique totale  $\kappa$  est définie par la somme de la conductivité thermique électronique,  $\kappa_e$ , et la conductivité thermique des phonons,  $\kappa_p$  (due aux vibrations du réseau) en considérant que les électrons et les phonons sont indépendants et que toutes les autres contributions sont négligeables.

La conductivité thermique varie énormément d'un matériau à un autre, ce qui en fait un bon moyen pour connaître les processus mis en œuvre dans un matériau donné. Si on considère  $n$  particules se déplaçant uniformément dans le matériau, on peut écrire :

$$\kappa = \frac{1}{3} C v \ell \quad (\text{A.32})$$

où  $C$  est la capacité calorifique totale du système,  $\ell$  le libre parcours moyen et  $v$  la vitesse de déplacement des  $n$  particules.

### A.5.1 Conductivité thermique électronique

La conductivité thermique électronique  $\kappa_e$  est la conductivité thermique associée aux porteurs dans le métal, c'est à dire les électrons, elle s'écrit :

$$\kappa_e = \frac{1}{3} C_e V_F \ell = \frac{n \pi^2 k_B^2 \tau}{3m} T \quad (\text{A.33})$$

où  $C_e$  est la capacité calorifique d'un gaz d'électrons,  $V_F$  la vitesse d'un électron au niveau de Fermi,  $l$  le libre parcours moyen,  $n$  la concentration en électrons,  $m$  la masse de l'électron et  $\tau$  le temps de relaxation entre deux collisions. Dans les métaux purs, comme l'or et l'argent, c'est  $\kappa_e$  qui domine dans l'expression de la conductivité thermique totale.

A haute et basse température, la loi de Wiedemann-Franz [87] nous permet de considérer que, dans un métal relativement pur, le rapport entre la conductivité thermique électronique  $\kappa_e$  et la conductivité électrique  $\sigma$  est proportionnel à la température  $T$ . Cette loi est appliquée si l'énergie est conservée, c'est-à-dire que pendant chaque collision élastique d'un électron l'énergie échangée est négligeable par rapport à  $k_B T$ .

$$\frac{\kappa_e}{\sigma} = \frac{\pi^2 k_B^2}{3e^2} T = LT \quad (\text{A.34})$$

où  $L \approx 2.44 \times 10^{-8} \text{V}^2 \text{K}^{-2}$  est une constante indépendante du métal, dite le nombre de Lorenz, qui prouve que tous les métaux ont le même rapport entre la conductivité thermique et électrique avec la température absolue  $T$ . Cette relation nous permet de savoir si le matériau est un bon conducteur thermique ou non car les impuretés ont une grande influence sur la conductivité thermique électronique du matériau.

## A.5.2 Conductivité thermique des phonons

La conductivité thermique des phonons ou contribution du réseau s'écrit :

$$\kappa_{ph} = \frac{1}{3} C_P v l \quad (\text{A.35})$$

où  $C_P$  est la chaleur spécifique liée au réseau,  $v$  la vitesse de son dans un matériau,  $l = v\tau$  et  $\tau$  le temps de relaxation des phonons qui dépend fortement des interactions dans le système en fonction de la température. Dans les non-métaux, la conductivité thermique des phonons domine. Dans l'approximation de Debye, la conductivité thermique s'écrit sous la forme :

$$\kappa_{ph} = \frac{k_B}{2\pi^2 v} \left(\frac{k_B}{\hbar}\right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4 e^x \tau(\omega, T)}{(e^x - 1)^2} dx \quad (\text{A.36})$$

où  $\theta_D$  est la température de Debye,  $\omega$  est la fréquence des phonons et  $x = \frac{\hbar\omega}{k_B T}$ .

A très basses températures dans les matériaux purs, la conductivité thermique varie en  $T^3$  puisque la diffusion des phonons domine étant donné que leur libre parcours moyen est quasiment constant.

# Bibliographie

- [1] L. Brossard, M. Ribault, L. Valade, et P. Cassoux. *Phys. Rev. B*, **42(7)**, p.3935 (1990).
- [2] V. L. Ginzburg et L.D. Landau. *Soviet Physics JETP*, **20**, p.1064 (1950).
- [3] J. Bardeen, L.N. Cooper, et J.R. Schrieffer. *Phys. Rev.*, **108**, p.1175 (1957).
- [4] L.N. Cooper. *Phys. Rev.*, **104(4)**, p.1189 (1956).
- [5] B. D. Josephson. *Phys. Lett.*, **1**, p.251 (1962).
- [6] P. W. Anderson et J. M. Rowell. *Phys. Rev. Lett.*, **10**, p.230 (1963).
- [7] A.F. Andreev. *Sov. Phys. JETP*, **19**, p.1228 (1964).
- [8] P.W. Anderson. *J. Phys. Chem. Solids*, **11**, p.26 (1959).
- [9] B. T. Matthias, H. Suhl, et E. Corenzwit. *Z. Phys. B. Lett.*, **1**, p.92 (1958).
- [10] L.P. Gork'ov et G. Grüner. *Elsevier Science* (1989).
- [11] H. Fröhlich. *Proc. R. Soc. A*, **223**, p.296 (1954).
- [12] Pascale Diener. *Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier Grenoble I* (2008).
- [13] R.E. Peierls. *Quantum Theory of Solids*, page 108 (1955).
- [14] J. G. Bednorz et K. A. Müller. *Z. Phys. B*, **64**, p.189 (1986).
- [15] A. Schilling, M. Cantoni, J. D. Guo, et H. R. Ott. *Nature*, **363**, p.56–58 (1993).
- [16] M. Monteverde, M. Nuñez-Regueiro, C. Acha, D.A. Pavlov, K.A. Lokshin, S.N. Putilin, et E.V. Antipov. *Europhysics Letters*, **72**, p.075133 (2005).
- [17] J. A. Wilson, F. J. Di Salvo, et S. Mahajan. *Phys. Rev. Lett.*, **32(16)**, p.882 (1974).
- [18] R. Corcoran, P. Meeson, Y. Onuki, P. A. Probst, M. Springford, K. Takita, H. Harima, G. Y. Guo, et B. L. Gyorffy. *J. Phys. : Condens. Matter*, **6(24)**, p.4479 (1994).
- [19] M. D. Johannes, I. I. Mazin, et C. A. Howells. *Phys. Rev. B*, **73(20)**, p.205102 (1994).
- [20] K. Iwaya, T. Hanaguri, A. Koizumi, K. Takaki, A. Maeda, et K. Kitazawa. *Physica B*, **329-333(Part 2)**, p.1598 (2003).

- [21] C-H. Du, W. J. Lin, Y. Su, B. K. Tanner, P. D. Hatton, D. Casa, B. Keimer, J. P. Hill, C. S. Oglesby, et H. Hohl. *J. Phys. : Condens. Matter*, **12(25)**, p.5361 (2000).
- [22] R. M. Fleming et D. E. Moncton. *Phys. Rev. B*, **30(4)**, p.1877 (1984).
- [23] Y. Kamihara, H. Hiramatsu, M. Hirano, R. Kawamura and. H. Yanagi, T. Kamiya, et H. Hosono. *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, p.10012–10013 (2006).
- [24] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, et H. Hosono. *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, p.3296 (2008).
- [25] M. Rotter, M. Tegel, et D. Johrendt. *Phys. Rev. Lett.*, **101**, p.107006 (2008).
- [26] R. Zhi-An, L. Weiland, Y. Jie, Y. Wei, S. Xiao-Li, C. Guang-Can, D. Xiao-Li, S. Li-Ling, Z. Fang, et Z. Zhong-Xian. *Chinese Phys. Lett.*, **25**, p.2215 (2008).
- [27] W. A. Little. *Phys. Rev. A*, **134**, p.1416 (1964).
- [28] L. Balicas, K. Behnia, W. Kang, E. Canadell, P. Auban-Senzier, D. Jérôme, et et J. Fabre. *J. Phys.*, **4**, p.1539 (1994).
- [29] D. Jérôme. *Science*, **252**, p.1509 (1991).
- [30] D. Jérôme, A. Mazaud, M. Ribault, et K. Bechgaard. *J. Phys. Lett.*, **41**, p.L95 (1980).
- [31] K. Bechgaard, K. Carneiro, M. Olsen, F. B. Rasmussen, et C. S. Jacobsen. *Phys. Rev. Lett.*, **46(13)**, p.852 (1981).
- [32] P.M. Grant. *J. Phys. C3*, **44**, p.847 (1983).
- [33] B. Gallois. *Thèse, Univ. Bordeaux* (1987).
- [34] L. Ducasse, M. Abderraba, J. Hoarau, M. Pesquer, B. Gallois, et J. Gaultier. *J. Phys.*, **C.19**, p.3805 (1986).
- [35] S. Flandroisa, C. Coulona, P. Delhaesa, D. Chasseaub, C. Hauwb, J. Gaultierb, J. M. Fabrec, et L. Giralc. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **79**, p.663 (1982).
- [36] V. N. Laukhin, E. E. Kostyuchenko, Yu. V. Sushko, I. F. Shchegolev, et E. B. Yagubskii. *JETP Lett.*, **41**, p.81 (1985).
- [37] F. Creuzet, G. Creuzet, D. Jérôme, D. Schweitzer, et H.J. Keller. *J. Phys. Lett.*, **46**, p.L1079 (1985).
- [38] H. Urayama, H. Yamochi, G. Saito, K. Nozawa, T. Sugano, M. Kinoshita, S. Sato, K. Oshima, A. Kawamoto, et J. Tanaka. *Chem. Lett.*, **55** (1988).
- [39] J.M. Williams, A. M. Kini, H. H. Wang, K. D. Carlson, U. Geiser, L. K. Montgomery, G. J. Pyrka, D. M. Watkins, et J. M. Kommers. *Inorg. chem.*, **29**, p.3272 (1990).
- [40] A. M. Kini, U. Geiser, H. H. Wang, K. D. Carlson, J. M. Williams, W. K. Kwok, K. G. Vandervoort, J. E. Thompson, , et D. L. Stupka. *Inorg. chem.*, **29**, p.2555 (1990).



- [41] S. Yausuzuka, K. Murata, T. Arimoto, et R. Kato. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **76**, p.033701 (2007).
- [42] J.P. Pouget, S.K.Khanna, F. Denoyer, R. Comès, A.F. Garito, et A.J. Heeger. *Phys. Rev. Lett.*, **37**, p.437 (1976).
- [43] M. Bousseau, L. Valade, M. F. Bruniquel, P. Cassoux, M. Garbauskas, L. V. Interrante, et J. Kasper. *Nouv. J. Chem.*, **8**, p.3–6 (1984).
- [44] Sylvie Hebrard-Bracchetti. *Thèse de Doctorat, Université Bordeaux I* (1996).
- [45] P. Cassoux, L. Valade, M. Bousseau, J-P. Legros, M. Garbauskas, et L. Interrante. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **120**, p.377 (1985).
- [46] F. Bouquet, Y. Wang, R. A. Fisher, D. G. Hinks, J. D. Jorgensen, A. Junod, et N. E. Phillips. *Europhys. Lett.*, **56(6)**, p.856 (2001).
- [47] E. Canadell, I.E. I. Rachidi, S. Ravy, J. P. Pouget, L. Brossard, et J. P. Legros. *J. Phys. France*, **50**, p.2967–2981 (1989).
- [48] S. Flandrois et D. Chasseau. *Acta. Cryst.*, **B33**, p.2744 (1977).
- [49] M. L. Doublet. *Thèse de Doctorat, Université d'Orsay* (1995).
- [50] S. Ravy, J. P. Pouget, L. Valade, et J. P. Legros. *Europhys. Lett.*, **9(4)**, p.391–396 (1989).
- [51] J. E. Schirber, D. L. Overmyer, J. M. Williams, H. H. Wang, L. Valade, et P. Cassoux. *Phys. Lett.*, **120A(2)**, p.87–88 (1987).
- [52] L.Brossard, M.Ribault, M.Bousseau, L.Valade, et P.Cassoux. *C.R.Acad.Sci.(Paris)*, **302**, p.205 (1986).
- [53] W. Kang, D. Jérôme, L. Valade, et P. Cassoux. *Synth. Metals*, page 42 (1991).
- [54] J.P. Ulmet, P. Auban, A. Khmou, L. Valade, et P. Cassoux. *Phys. Lett. A*, **113**, p.217–219 (113).
- [55] C. Bourbonnais, P. Wzietek, D. Jérôme, F. Creuzet, L. Valade, et P. Cassoux. *Europhys. Lett.*, **6(2)**, p.177–182 (1988).
- [56] A. Vainrub, D. Jérôme, M.F. Bruniquel, et P. Cassoux. *Europhys. Lett.*, **12**, p.267–272 (1990).
- [57] M. Bousseau, L. Valade, J.P. Legros, P. Cassoux, M. Carbauskas, et L. V. Interrante. *J. Am. Chem. Soc.*, page 1908 (1986).
- [58] A. E. Pullen, C. Faulmann, H-L. Liu, D.B. Tanner, K. A. Abboud, et J. R. Reynolds. *Inorganica Chimica Acta*, pages 90–95 (1998).
- [59] K. Kajita, Y. Nishio, S. Moriyama, R. Kato, H. Kabayashi, W. Sasaki, A. Kobayashi, H. Kim, et Y. Sasaki. *Solid State Commun.*, **65(5)**, p.361–363 (1988).

- [60] R. Ramakumar, Y. Tanaka, et K. Yamaji. *Phys. Rev. B*, **56(2)**, p.795 (1997).
- [61] T. Imai, T. Inabe, T.Otsuka, T. Okuno, et K. Awaga. *Phys. Rev. B*, **54(10)**, p.6838 (1996).
- [62] O. Maldonado. *Cryogenics*, **32**, p.908 (1992).
- [63] K. Yokogawa, K. Murata, H. Yoshino, et S. Aoyama. *Jpn. J. of App. Phys.*, **46 (6A)**, p.3636–3639 (2007).
- [64] A. Kobayashi, H. Kim, Y. Sasaki, R. Kato, et H. Kobayashi. *Solid State Commmun.*, **62(2)**, p.57–64 (1987).
- [65] W. Kang. *Thèse de Doctorat, Université de Paris-Sud, centre d’Orsay* (1989).
- [66] E. Canadell et P. Alemany. *Communication privée*.
- [67] D. Jérôme et H. J. Shultz. *Adv. Phys.*, **31**, p.299 (1982).
- [68] P. Auban-Senzier, D. Jérôme, et J. Moser. *Physical phenomena at high magnetic fields III, Z. Fisk, L. Gorkov et R. Schrieffer (World Scientific, Singapour)*, pages 211– 217 (1999).
- [69] J. Moser, M. Gabay, P. Auban-Senzier, D. Jérôme, K. Bechgaard, et J. M. Fabre. *Eur. Phys. J. B*, **1**, p.39–46 (1998).
- [70] L. Brossard, E. Canadell, L. Valade, et P. Cassoux. *Phys. Rev. B*, **47(3)**, p.1647 (1993).
- [71] N. Doiron-Leyraud, P. Auban-Senzier, S. R. de Cotret, C. Bourbonnais, D. Jérôme, K. Bechgaard, et L. Taillefer. *Phys. Rev. B*, **80**, p.214531 (2009).
- [72] D. Meddeb, S. Charfi-Kaddour, B. Bellafi, et M. Héritier. *Phys. Rev. B*, **85**, p.245129 (2012).
- [73] M. Weger, M. Tittelbach, E. Bealthes, D. Schweitzer, et H.J. Keller. *J. Phys. Conds. Matter*, **5**, p.8569 (1993).
- [74] M. Weger, K. Bender, T. Klutz ans D. Schweitzer, F. Gross, C.P. Heidmann, Ch. Probst, et K. Andres. *Synth. Met.*, **28**, p.49 (1988).
- [75] M. Weger. *J. Low Temp. Phys.*, **95**, p.131 (1994).
- [76] P. Limelette, P. Wzietek, S. Florens, A. Georges, T. A. Costi, C. Pasquier, D. Jérôme, C. Mézière, et P. Batail. *Phys. Rev. Lett.*, **91**, p.16401 (2003).
- [77] S. Biermann, A. Georges, A. Lichtenstein, et T. Giamarchi. *Phys. Rev. Lett.*, **87**, p.276405 (2001).
- [78] P. Auban-Senzier, C.R. Pasquier, D. Jérôme, S. Suh, S.E. Brown, C. Mézière, et P. Batail. *Phys. Rev. Lett.*, **102**, p.257001 (2009).
- [79] S. Ravy, E. Canadell, et J. P. Pouget. *Proceedings of the ISSP Inetrnational Symposium, Tokyo, Japan, August 28-30*, page 252 (1989).
- [80] P. M. Chaikin, R. L. Greene, S. Etemad, et E. Engler. *Phys. Rev. B*, **13(4)**, p.1627 (1976).

- [81] P. M. Chaikin, J.F. Kwak, T.E. Jones, A.F. Garito, et A.J. Heeger. *Phys. Rev. B*, **31(9)**, p.601 (1973).
- [82] L. Coleman. *Solid State Commun.*, **12**, p.1125 (1973).
- [83] R.J. Griphover, J.B. Vanzutveld, et J. Bass. *Phys. Rev.*, **163(3)**, p.598–603 (1967).
- [84] J.M. Ziman. *Electrons and Phonons (Oxford Univ. Press., Oxford, England)* (1960).
- [85] A. Matthiessen. *Ann. Phys. u. Chem. (Lpz.)*, **7, 761**, p.892 (1864).
- [86] D. K. C. MacDonald. *Thermoelectricity (Wiley, New York)* (1962).
- [87] G. Wiedemann et R. Franz. *Ann. Phys.*, **89**, p.497–531 (1853).
- [88] L. Lorenz. *Ann. Phys.*, **13**, p.422–447 (1881).
- [89] F. Zwick, D. Jérôme, G. Margaritondo, M. Onellion, J. Voit, et M. Grioni. *Phys. Rev. Lett.*, **81**, p.2974–2977 (1998).
- [90] J. F. Kwak, G. Beni, et P. M. Chaikin. *Phys. Rev. B*, **13**, p.641–646 (1976).
- [91] P. Garoche, R. Brusetti, et D. Jérôme. *J. Phys. Letters*, **43**, p.L–147 (1982).
- [92] J.P. Pouget, C. Noguera, A.H. Moudden, et R. Moret. *J. Phys. France*, **46**, p.1731–1742 (1985).
- [93] D. Jérôme et H.J. Shultz. *Extended Linear Chain compounds, Vol. 2, edited by J.S. Miller(New York : Plenum Press)*, page 159 (1982).
- [94] I.J. Lee, M.J. Naughton, G.M. Danner, et P.M. Chaikin. *Phys. Rev. Lett.*, **78**, p.3555 (1997).
- [95] N. Joo. *Thèse de Doctorat, Université de Paris Sud, Orsay* (2006).
- [96] I.J. Lee, P.M. Chaikin, et M.J. Naughton. *Phys. Rev. Lett.*, **88**, p.207002 (2002).
- [97] N. Kang, B. Salameh, P. Auban-Senzier, D. Jérôme, C.R. Pasquier, et S. Brazovskii. *Phys. Rev. B*, **81**, p.10 (2010).
- [98] C.V. Colin, B. Salameh, C.R. Pasquier, et K. Bechgaard. *J. Phys. Condens. Matter*, **20**, p.434200 (2008).
- [99] T. Vuletic, P. Auban-Senzier, C. Pasquier, S. Tomic, D. Jérôme, M. Héritier, et K. Bechgaard. *Eur. Phys. J. B*, **25**, p.391–331 (2002).
- [100] G.E. Blonder, M. Tinkham, et T.M. Klapwijk. *Phys. Rev. B*, **25**, p.4515 (1982).
- [101] G. Deutscher. *Rev. Mod. Phys*, **77**, p.109 (2005).
- [102] C.W.J. Beenakker. *Phys. Rev. B*, **46**, p.12841 (1993).
- [103] A. Kastalsky, A. W. Kleinsasser, L.H. Greene, R. Bhat, F.P. Milliken, et J.P. Harbison. *Phys. Rev. Lett.*, **67**, p.3026 (1991).

- [104] J. A. Appelbaum. *Phys. Rev.*, **154**, p.633 (1967).
- [105] L.Y.L. Shen et J.M. Rowell. *Phys. Rev.*, **165**, p.566 (1968).
- [106] S. Kashiwaya et Y. Tanaka. *Rep. Prog. Phys.*, **63**, p.1641 (1995).
- [107] S. Kashiwaya, Y. Tanaka, M. Koyanagi, et K. Kajimura. *Phys. Rev. B*, **53**, p.2667 (1996).
- [108] A. A. Abrikosov et L. P. Gor'kov. *Sov. Phys. JETP*, **12**, p.1243 (1961).

**Wafa KAddour**

2013

Université Paris-Sud, Orsay

## **RESUME**

Les composés moléculaires de basse dimensionnalité sont caractérisés par l'apparition de certaines instabilités à basse température : supraconductivité, onde de densité de charge, onde densité de spin... Au cours de cette thèse, nous étudions la compétition entre les états onde de densité de charge et supraconductivité dans le composé multi-bandes à deux chaînes TTF[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>. Nous revisitons le diagramme de phase Température-Pression de ce composé grâce à des mesures de résistivité, de pouvoir thermoélectrique et de conductivité thermique.

A basse pression, deux ondes de densité de charge détectées par mesures de rayons X et observées par nos mesures de résistivité transverse sont associées aux bandes 1D LUMO et HOMO<sub>1</sub> de la chaîne Ni(dmit)<sub>2</sub>. A 12kbar, la fusion de ces deux instabilités est associée à l'emboîtement des bandes LUMO avec les bandes HOMO<sub>1</sub> à travers le point  $\Gamma$  de la première zone de Brillouin. A 18kbar et sur un intervalle de 5-6kbar, on observe un pic de commensurabilité attribué au vecteur d'emboîtement commensurable  $2k_F = 1/3b^*$ .

## **Mots Clés :**

Onde de densité de charge, Supraconductivité, Résistivité, pouvoir thermoélectrique, conductivité thermique, composés moléculaires, basse dimensionnalité, TTF[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>.

## **Abstract**

At low temperature, low dimensionality materials are known to have some instabilities such as superconductivity, charge density wave, spin density wave... In this thesis, we studied the competition between charge density wave and superconductivity in the 1D multiband compound TTF[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>. Resistivity, thermoelectric power and thermic conductivity measurements, allowed us to review the Temperature – Pressure phase diagram of this compound.

At low pressure, two charge density waves, detected by X ray measurements and observed in our transverse resistivity measurements, are associated to the 1D bands LUMO and HOMO of the Ni(dmit)<sub>2</sub> chains. At 12kbar, the fusion of those two charge density waves is associated to the nesting of the LUMO bands with the HOMO ones through the  $\Gamma$  point of the Brillouin zone. At 18 and around 5-6kbar, we observe a commensurability pic due to the commensurate wave vector  $2k_F=1/3b^*$ .

## **Key Words**

Charge density wave, superconductivity, resistivity, thermoelectric power, thermic conductivity, molecular compounds, low dimensionality, TTF[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>.