



HAL
open science

Spectroscopie du gap et résistivité linéaire dans les supraconducteurs de la famille κ -(BEDT-TTF) X

Chaima Essghaier

► **To cite this version:**

Chaima Essghaier. Spectroscopie du gap et résistivité linéaire dans les supraconducteurs de la famille κ -(BEDT-TTF) X. Supraconductivité [cond-mat.supr-con]. Université Paris-Saclay, 2021. Français. NNT : 2021UPASP020 . tel-03249320

HAL Id: tel-03249320

<https://theses.hal.science/tel-03249320v1>

Submitted on 4 Jun 2021

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.

Spectroscopie du gap et résistivité
linéaire dans les supraconducteurs
de la famille κ -(BEDT-TTF)₂X
*Gap Spectroscopy and linear resistivity in
 κ -(BEDT-TTF)₂X superconductors*

Thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay

École doctorale n°564, physique en Île-de-France (PIF)

Spécialité de doctorat: Physique

Unité de recherche : Université Paris-Saclay, CNRS, Laboratoire de Physique des solides
91405, Orsay, France.

Référent : Faculté des sciences d'Orsay

**Thèse présentée et soutenue à Paris-Saclay,
le 25/03/2021, par**

Chaima ESSGHAIER

Composition du Jury

Pascale FOURY-LEYLEKIAN Professeur, LPS Orsay	Présidente
Claude BOURBONNAIS Professeur, Université de Sherbrooke	Rapporteur & Examineur
Marc-Henri JULIEN Directeur de recherche, LNCMI Grenoble	Rapporteur & Examineur
Marco APRILI Directeur de recherche, LPS Orsay	Examineur
Claude CHAPELIER Directeur de recherche, CEA Grenoble	Examineur
Marie-Aude MEASSON Chargée de recherche, Institut Néel	Examinatrice

Direction de la thèse

Claude PASQUIER Professeur, LPS Orsay	Directeur de thèse
---	--------------------

à mes parents, mes premiers professeurs

Remerciements

“Mais nous souffrons d’un mal incurable qui s’appelle l’espoir.”

Mahmoud Darwich

Cette thèse n’aurait pas pu voir le jour sans la graine d’espoir semée par mes parents. Depuis mes six ans, ou même avant, ils n’ont épargné aucun effort pour répondre à mes nombreuses questions. Cette thèse est le fruit de leurs efforts, leur courage, patience et générosité.

Il a fallu avoir de l’espoir en effet parce qu’en arrivant au LPS, je ne m’attendais pas à trouver un sujet de thèse après une démission (d’une malheureuse première expérience de thèse). J’ai eu un entretien avec C. Pasquier, qui a su être à l’écoute de la rêveuse que j’étais et il m’a proposé d’intégrer son équipe de recherche. Je te remercie Claude de m’avoir ouvert les portes de tes salles de manip ! La petite âme de physicienne que j’avais a beaucoup apprécié voir les outils, les fils et le bruit des machines qui tournaient. C’était un véritable plaisir de travailler dans cette salle de manip et de se l’approprier. Merci de m’avoir donné carte blanche pour essayer de concrétiser mes idées et d’avoir eu la patience de me voir échouer et recommencer.

Parce qu’un travail de recherche c’est avant tout un travail d’équipe, je tiens à remercier tous les membres du groupe HP. Je commence par Pascale Auban-Senzier qui m’a appris les différentes techniques expérimentales et qui a toujours répondu à mes questions, souvent répétitives. Je te remercie Pascale parce que tu as toujours été disponible pour m’aider en cas de besoin. Je n’oublie pas le café du midi, ce beau rituel que tu as instauré avec Émilie Tisserond. Cette pause café m’a permis d’échanger avec Hélène Raffy, Pawel Wzietek, Miguel Monteverde et Jean-Pierre Dalac pour découvrir des per-

sonnes très généreuses scientifiquement et humainement. Je remercie chacun d’entre vous, Miguel pour sa bonne humeur et son écoute, Hélène pour le partage de bonnes publications, Pawel pour son aide constante et Jean-Pierre pour ses encouragements.

En dehors du groupe HP, j’ai eu la chance de rencontrer Richard Deblock, Hélène Bouchiat, Sophie Guéron, Charis Quay Huei Li, Mark O. Goerbig, Inès Safi, Véronique Brouet, Marie-France Mariotto (Merci pour les bons souvenirs pendant les conf!) et Sabine Hoarau qui ont rendu mon séjour au LPS plus agréable et plus riche. Je n’oublie pas de citer Marco Aprili, mon tuteur scientifique et Pascale Foury-Leylekian ma marraine, qui m’ont beaucoup soutenu pendant ces années de thèse.

Ma thèse a duré plus longtemps que prévu au point que j’ai fini par me sentir une thésarde émérite! J’ai vu des gens soutenir et partir et d’autres personnes venir à leur place. J’ai donc une liste longue de personnes à remercier, j’espère n’oublier personne. Avec Pierre F. et Marko K., je ne me sentais moins seule au labo, quand il fallait rester tard, les lumières de leurs bureaux me rassuraient. Quand il a commencé à faire beau, nous allions avec Émilie T., Anil M., Raphaëlle D., Alex L. et Manali V. pour des pique-niques au bord du Lac de Mail ou pour des petites virées nocturnes dans Paris. Avec l’aide de Maelenn C., Jonas M., Manon M. et Diana W. (MERCY pour tout), j’ai réussi à mettre en place le Cookies Club qu’on a créé pour présenter des séminaires en mangeant des Cookies entre non-permanents!

La thèse était longue comme un fleuve et agitée comme un océan, elle ne ressemblait en aucun cas à la magnifique Méditerranée que j’avais laissée derrière moi. En la traversant, j’ai vu des tempêtes et des orages et j’ai décidé de me réfugier un moment sur une petite île. J’ai alors fait de l’enseignement pendant un an, au Lycée Marguerite Yourcenar. J’avais deux classes de Seconde (les 5 et les 6). Je remercie ici tous les “jeunes gens” et toutes belles âmes que j’ai rencontrées en 2019-2020.

Avant de passer aux remerciements personnels, je voudrais remercier C. Bourbonnais et M.-H. Julien d’avoir accepté de rapporter ma thèse. Merci aux examinateurs C. Chapelier, M.-A. Méasson et M. Aprili, ainsi qu’à P. Leylekian-Foury d’avoir présidé ma soutenance. Je remercie également Daniel

Guterding pour avoir répondu à mes questions et pour m'avoir partagé ses données théoriques.

Je remercie ici mes amis de l'atelier de théâtre d'Orsay : Charlotte, Julien, Léo, Apolline et Paul pour la joie de vivre et les bons souvenirs sur scène, où la vie avait plus de sens. Merci à Amina, Lina, Khalifa, Avishek, Nourchen, Faten, Hinda, Nahla, Riadh, Imen, Paul, Jonas, Ambroise, Yazid, Thibaut, Romain et Lina pour leur présence constante, pour les photos, les repas, les invitations, les balades et l'écoute ! Sans vous, mon rôle dans le théâtre de la vie n'aurait pas pu évoluer tant que ça ! Merci à mon Ami Alpha (Barhoum) qui m'a fait découvrir Tunis avec de nouveaux yeux, merci d'avoir partagé avec moi les meilleurs moments en Tunisie. Merci mon cher ami pour tes appels et pour tes encouragements. Et à celle qui m'a vu grandir à côté d'elle sur les bancs de l'école, à ma confidente et partenaire de crime, à Bouthayna qui est partie trop tôt, sans crier gare, je dis MERCI pour tout et je payerai le café dans un monde meilleur (tu me manques) !

À ma sœur Fatma et son mari Raed, merci de m'avoir fait tante pour la première fois d'une jolie petite princesse, Ella. Merci pour vos encouragements et vos visites et pour les retrouvailles avec Ayoub ! Merci Lob, pour tes encouragements et pour les soirées inoubliables à Stuttgart. Mama et Baba, merci pour votre amour, pour vos sacrifices, et pour les grandes et petites gâteries ! Merci de m'avoir appris les maths et le français, merci d'avoir cru en moi, d'avoir fait de moi ce que je suis. Dans un monde pauvre en amour, vous avez su être riches. Merci de m'avoir donné les ingrédients pour rêver et concrétiser. En grandissant, j'ai compris à quel point vous avez été formidablement généreux et patients ! Et c'est pourquoi je vous dédie cette thèse.

Si je ne me suis pas égarée ou perdue pendant cette traversée, c'est parce que Zubair a été mon étoile polaire, mon phare, au milieu des tempêtes et des vagues scélérates. Merci Zubair de m'avoir donné l'exemple pour faire de la bonne physique, comme tu dis. Merci d'avoir insisté à ce que je *faroukise* ma manip et à ce que je sois maîtresse de mon destin. Merci d'avoir emmené l'effet Kondo à Paris, les jonctions Josephson jusqu'aux urgences, les lock-in et ses fréquences dans le RER et la conductance dans les champs... J'ai de la

chance de vivre avec un homme qui venait me chercher après mes soirées... au laboratoire! Mais je ne dois pas exagérer et te présenter comme un physicien fou, parce que tu aimes Python aussi (Merci pour tes cours). Mon ami, tu as toujours été à l'écoute. Je sais que ça n'a pas été facile, et je t'en suis reconnaissante! Merci pour ta patience, ton soutien et tes promesses tenues! Merci les pains au chocolat du samedi, et merci à toute ta famille.

Aux Iftikhar, merci pour votre soutien et compréhension. Mehraj, merci pour ta bonne humeur et tes cadeaux mignons, Umair et Tahoor, merci pour vos encouragements et vos invitations, Tahir, merci pour les cafés à Paris et nos longues discussions, Tata et Tonton, merci pour votre amour et vos prières!

Table des matières

1	Introduction	11
1.1	L'émergence des supraconducteurs organiques	12
1.2	Les composés de la famille κ -(<i>ET</i>) ₂ <i>X</i>	14
1.2.1	Structure cristallographique	14
1.2.2	Structure de bandes	15
1.2.3	Diagramme de phase	16
1.3	Les principaux travaux	17
1.3.1	Symétrie du paramètre d'ordre supraconducteur	18
1.3.2	Comportement de la résistivité à l'état normal	19
2	Méthodes expérimentales	21
2.1	Transport électrique	21
2.2	La spectroscopie tunnel	24
2.2.1	Réalisation des contacts	24
2.2.2	Montage électrique	25
2.3	Cryogénie	26
2.3.1	Réfrigérateur à dilution	26
2.3.2	Diagramme de phase	27
2.3.3	Cycle de refroidissement	29
2.3.4	PPMS	30
2.4	Cellules de pression	31
3	Étude spectroscopique des gaps	37
3.1	La supraconductivité : symétrie des gaps	37
3.2	Microscope à effet tunnel : STM	42

3.2.1	Principe	42
3.2.2	Spectroscopie	44
3.3	Spectroscopie par contact ponctuel	45
3.3.1	Principe expérimental	46
3.3.2	La réflexion d'Andreev	47
3.3.3	Le modèle Blonder-Tinkham-Klapwijk (BTK)	49
3.4	Résultats expérimentaux dans le H_8Br	52
3.4.1	Définition des configurations de mesure	52
3.4.2	Conductance différentielle	53
3.4.3	Discussion et interprétations	55
3.5	Résultats expérimentaux dans le $Cu(NCS)_2$	68
3.5.1	Définition des configurations de mesure	69
3.5.2	Conductance différentielle	69
3.6	Résultats expérimentaux dans le D_8Br	72
3.6.1	Définition des configurations de mesure	73
3.6.2	Conductance différentielle	73
3.6.3	Échantillon tourné de 90°	76
3.7	Conclusion et perspectives	79
3.7.1	Conclusion	79
3.7.2	Perspectives	80
4	Résistivité linéaire dans $Cu(NCS)_2$	81
4.1	État de l'art	81
4.1.1	La résistivité dans les cuprates surdopés	82
4.1.2	La résistivité dans les sels de Bechgaard unidimensionnels	94
4.2	La résistivité dans le $Cu(NCS)_2$	97
4.2.1	Mesures à pression ambiante	97
4.2.2	Mesures sous pression hydrostatique	104
4.3	Discussion	107
4.3.1	Calcul de la densité des porteurs de charge	108
4.3.2	Calcul de la température de Fermi	109
4.3.3	Calcul du coefficient α	110

4.4	Conclusion et perspectives	111
4.4.1	Conclusion	111
4.4.2	Perspectives	112
A	Modèles spectroscopie de gap	115
A.1	Le modèle BTK et ses extensions	115
A.1.1	Modèle BTK	115
A.1.2	Extensions du modèle BTK	117
A.2	Régime tunnel	121

Chapitre 1

Introduction

“Quand on a la foi, on peut se passer de la vérité.”

Friedrich Nietzsche

En 1911, H. Kamerlingh Onnes découvre le phénomène de la supraconductivité dans le mercure. Il écrit dans l'une de ses communications, qu'un "métal pur peut être mis dans un état tel que sa résistance électrique devienne nulle" [1]. Toujours en 1911, les deux chimistes Herbert N. McCoy et William C. Moore, prouvent qu'on peut avoir un état métallique dans des alliages à base d'atomes non-métalliques [2]. Ces deux grandes découvertes ont ouvert la voie vers de nouvelles explorations de l'état supraconducteur dans des éléments métalliques du tableau périodique ainsi que dans de nombreux *métaux synthétiques*¹.

Au fil des années et dans le but d'atteindre une température critique proche de la température ambiante, beaucoup de nouveaux métaux et composés intermétalliques ont été découverts. Parmi les nouveaux supraconducteurs découverts dans les années 1980, les tentatives des chimistes ont donné naissance à une famille de supraconducteurs organiques appelée κ -(BEDT - TTF)₂X.

Nous nous sommes intéressés à l'étude de la phase supraconductrice dans la famille κ -(BEDT - TTF)₂X qui, bien qu'elle ait été découverte depuis

1. “It is possible to prepare composite metallic substances from non-metallic constituent elements” [2]

30 ans environ, elle reste mal comprise. Cette supraconductivité a été découverte en même temps que les cuprates supraconducteurs, un hasard qui fait de ces deux familles de composés des faux jumeaux. En effet, on ne cesse d'y trouver des points communs : des structures cristallines lamellaires, des diagrammes de phase qui présentent en particulier une proximité de la phase supraconductrice avec la phase isolant de Mott, une supraconductivité non-conventionnelle et des modèles théoriques capables de décrire des phénomènes observés dans les uns comme dans les autres [3]. On pourrait même ajouter que résoudre l'énigme dans un système aidera à le résoudre dans l'autre ; cette énigme qui cache derrière elle la symétrie du paramètre d'ordre supraconducteur ainsi que l'origine de la supraconductivité.

Bien que l'objectif soit ambitieux, vu le grand nombre de travaux déjà publiés et souvent controversés, nous avons essayé dans cette thèse de répondre à ces deux questions pour faire prévaloir une hypothèse au détriment des autres. Notre étude est menée sur deux volets : la symétrie du paramètre d'ordre supraconducteur et le comportement de la résistivité dans l'état normal.

1.1 L'émergence des supraconducteurs organiques

Le concept de *métal synthétique* a pris un véritable essor à la suite de la découverte du sel à transfert de charge composé de l'accepteur d'électrons TCNQ (tétracyano-p-quinodiméthane) [4] et du donneur d'électrons TTF (tétrathiafulvalène) [5]. Cette combinaison a donné une haute conductivité électrique jusqu'à une température $T = 60$ K, interprétée comme le résultat des fluctuations supraconductrices à haute température².

Ce n'est qu'en 1979, que les tentatives de synthèse de supraconducteurs organiques ont été couronnées de succès. L'état supraconducteur a été observé dans le $(TMTSF)_2PF_6$, à $T = 0.9$ K sous une pression de 12 kbar [7].

2. Cette interprétation a été réfutée par des études ultérieures (voir [6] et références y figurant)

En remplaçant PF_6 par d'autres anions tel que ClO_4 ou AsF_6 , on a découvert la première famille de supraconducteurs organiques unidimensionnels, appelée $(TMTSF)_2X$ (où TMTSF dénote tétraméthyl-tétrathia-fulvalène) (voir Figure 1.1 au milieu). Après cette découverte, un important effort a été mené pour synthétiser des supraconducteurs organiques ayant une température critique plus élevée.

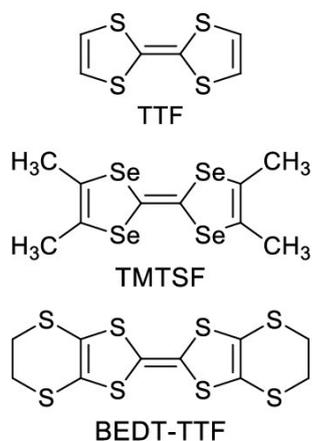


FIGURE 1.1 – Structures moléculaires du tétrathiafulvalène (TTF), du tétraméthyltétratérasélénafulvalène (TMTSF) et du biséthylènedithiotétrathiafulvalène (BEDT-TTF). (Reproduit de [8])

La deuxième famille de supraconducteurs organiques est apparue, en 1983 [9], suite à la synthèse de sels à transfert de charge basée sur la molécule $BEDT-TTF$ (pour bis-éthylènedithio-tétrathia-fulvalène), aussi appelée ET (voir Figure 1.1). Contrairement à la molécule $TMTSF$ qui forme une structure cristalline unidimensionnelle isomorphe avec différents anions X , la molécule ET forme des composés avec des structures cristallines bidimensionnelles diverses [6]. En effet, il existe de nombreux agencements possibles des molécules de ET en phase solide [10], tels que les phases α , β , κ , θ etc, définies par différents motifs formés par les cations ET (voir Figure 1.2).

Dans cette thèse, nous allons nous intéresser uniquement aux composés de la famille $\kappa-(ET)_2X$. Les échantillons étudiés ont été synthétisés par nos collaborateurs chimistes de l'équipe CIMI de l'Université d'Angers.

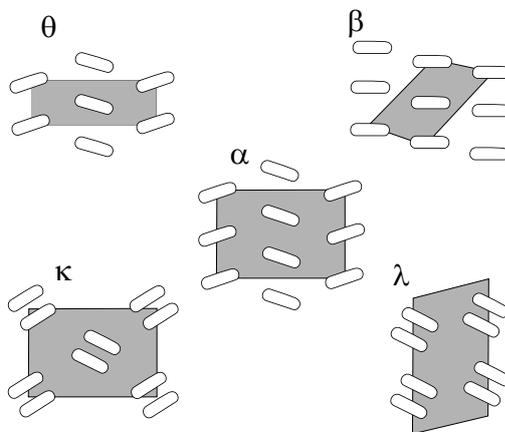


FIGURE 1.2 – Quelques agencements possibles des molécules *BEDT-TTF*. Dans les arrangements κ et λ , les molécules de *BEDT* forment des dimères. (Adapté de [11])

1.2 Les composés de la famille κ - $(ET)_2X$

La phase κ de la famille *ET* est particulièrement intéressante puisqu'elle comporte le plus grand nombre de composés supraconducteurs ayant des températures critiques T_c relativement élevées à pression ambiante (voir Tableau 1.1). Ces composés présentent des similitudes avec les supraconducteurs à haute température critique [12, 13].

1.2.1 Structure cristallographique

Composé	T_c (K)	P_c (bar)	Référence
κ - $(ET)_2Cu[N(CN)_2]Cl$	12.8 K	300	[14–16]
κ - $(D_8$ - <i>ET</i>) $_2Cu[N(CN)_2]Br^3$	(11.5 ± 0.2) K	1	[17]
κ - $(H_8$ - <i>ET</i>) $_2Cu[N(CN)_2]Br$	(11.5 ± 0.3) K	1	[18, 19]
κ - $(ET)_2Cu(SCN)_2$	10.4 K	1	[20, 21]
κ - $(ET)_2I_3$	(3.8 ± 0.2) K	1	[22]

TABLE 1.1 – Les températures et les pressions critiques pour observer la supraconductivité des composés de la famille κ - $(BEDT - TTF)_2X$. (Reproduit de [12, 23]).

Dans la phase κ , les molécules *BEDT* – *TTF* forment des dimères. Les dimères voisins sont coplanaires et orientés pratiquement perpendiculaires les uns par rapport aux autres (voir Figure 1.3 à gauche). L'interaction dimère-dimère donne lieu à un recouvrement d'orbitales électroniques dans plusieurs orientations du plan ce qui confère un caractère bidimensionnel aux composés κ -(*ET*)₂*X* [24]. Ce caractère bidimensionnel est renforcé par l'alternance entre empilements de dimères de *BEDT* – *TTF* et des plans anioniques isolants constitués de chaînes polymérisées (voir Figure 1.3 à droite).

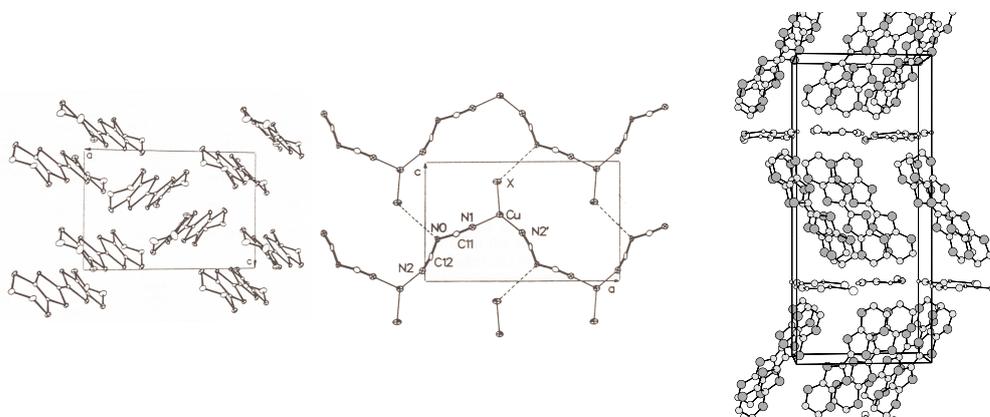


FIGURE 1.3 – (à gauche) Vue en perspective des cations *BEDT* – *TTF* et des anions $Cu[N(CN)_2]X^-$ formant des chaînes polymériques. (Reproduit de [25]) (à droite) Structure cristalline des κ -(*ET*)₂*X*. La cellule unité délimitée par le cadre contient quatre dimères. (Reproduit de [26])

1.2.2 Structure de bandes

La structure de bandes des composés κ -(*ET*)₂*X* a été calculée par la méthode de Hückel étendue en utilisant les dernières orbitales moléculaires occupées (HOMO) [27]. Celle-ci est constituée de quatre bandes : deux bandes fermées et deux bandes ouvertes représentées sur la Figure 1.4 à gauche. Le transfert d'un électron par dimère à un anion conduit au demi-remplissage de la dernière bande, en fixant le niveau de Fermi au milieu [13]. Les deux bandes de conduction ont une forme irrégulière, donnant naissance à deux

3. Le symbole D_8 indique que la molécule *BEDT-TTF* est totalement deutérée. L'absence de ce symbole ou le symbole H_8 indique que la molécule est totalement hydrogénée.

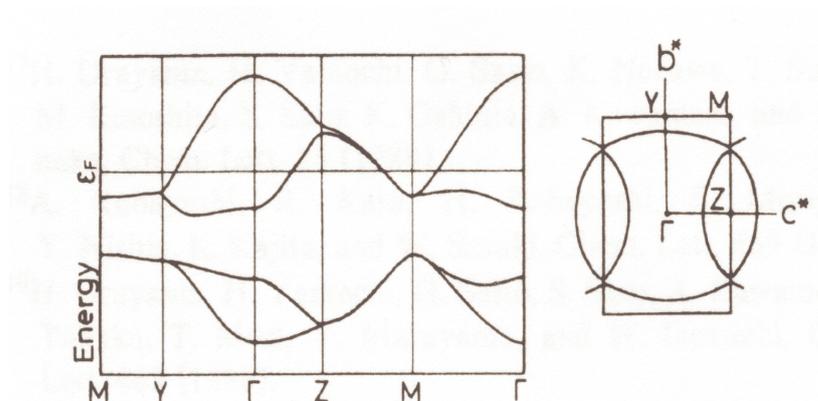


FIGURE 1.4 – (à gauche) Structure de bandes des κ -(ET) $_2X$. (à droite) Surface de Fermi des plans conducteurs. (Reproduit de [13])

surfaces de Fermi : l'une constitue une orbite fermée pour des porteurs de type trou, l'autre est une surface ouverte pour des porteurs de type électrons (voir Figure 1.4 à droite).

1.2.3 Diagramme de phase

Un même composé de cette famille peut présenter des propriétés physiques différentes en fonction de la pression hydrostatique. Comme indiqué dans le Tableau 1.1, l'application d'une pression de 300 bar rend le κ -(ET) $_2Cu[N(CN)_2]Cl$ supraconducteur, alors qu'il est antiferromagnétique à basse température et à pression ambiante. Cette pression, relativement basse pour changer les propriétés d'un cristal, montre l'étroite vicinité des états fondamentaux.

Pour explorer les différents états des composés κ -(ET) $_2X$, nous pouvons remplacer la pression hydrostatique par une pression chimique en changeant d'anion X . Nous obtenons ainsi le diagramme de phase pression-température de la famille κ -(ET) $_2X$ présenté dans la Figure 1.5. Sur ce diagramme les composés sont placés en fonction de leur état à pression ambiante. Pour un composé donné à l'état supraconducteur, il a été montré que la température critique décroît avec la pression appliquée à un taux : $dT_c/dP = -3$ K/kbar

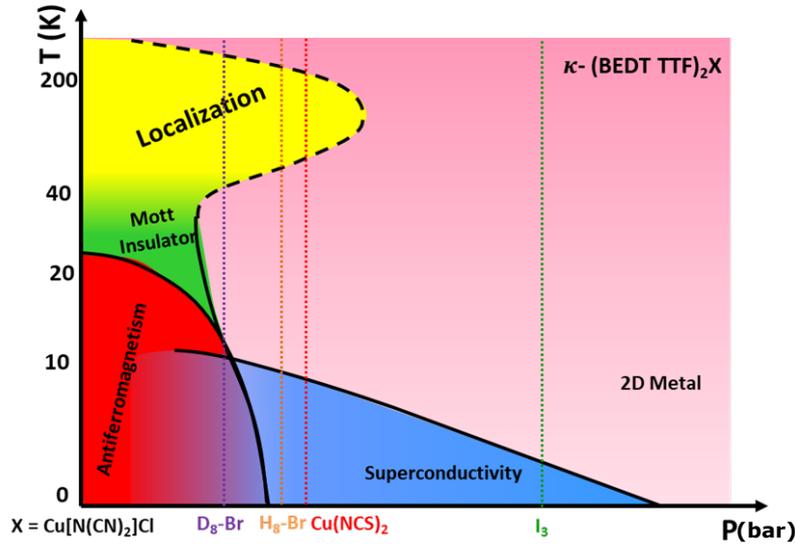


FIGURE 1.5 – Diagramme de phase des composés $\kappa-(ET)_2X$. Pour alléger le texte nous notons D_8Br pour le composé avec ET deutéré et $X = Cu[N(CN)_2]Br$ et H_8Br pour le composé avec ET hydrogéné et $X = Cu[N(CN)_2]Br$. (Adapté de [23])

[28].

Nous pouvons faire un parallèle avec les cuprates, qui présentent également des diagrammes de phase riches avec une proximité de l'état supraconducteur avec l'état antiferromagnétique. Dans les cuprates, c'est le dopage qui permet d'explorer le diagramme de phase.

1.3 Les principaux travaux présentés dans cette thèse

Nous présenterons brièvement nos principaux résultats décrits et discutés dans ce manuscrit. Il s'agit d'un travail expérimental dont les méthodes seront exposées dans le Chapitre 2. Cette thèse est divisée en deux parties qui structurent cette section : la première, qui fera l'objet du Chapitre 3, portera sur la symétrie du paramètre d'ordre supraconducteur et la seconde traitera

du comportement linéaire en température de la résistivité du $Cu(NCS)_2$ dans le Chapitre 4.

1.3.1 Symétrie du paramètre d'ordre supraconducteur

Pour les supraconducteurs conventionnels, la théorie BCS [29] fait apparaître un paramètre d'ordre Δ isotrope, défini comme étant l'énergie minimale nécessaire pour briser une paire de Cooper. Le mécanisme d'appariement de ces paires de Cooper pour les supraconducteurs conventionnels est l'interaction électron-phonon. Comme la symétrie du paramètre d'ordre est liée à la symétrie du mécanisme d'appariement dans un matériau, on attribue une symétrie type s isotrope aux supraconducteurs classiques.

Dans le cas des supraconducteurs non-conventionnels, la théorie BCS ne fonctionne pas. Nous partons donc d'un paramètre d'ordre $\Delta(\vec{k})$ dépendant du vecteur d'onde qui décrit la direction des paires de Cooper au niveau de Fermi et nous chercherons la signature expérimentale qui nous permettra d'étudier la symétrie du paramètre d'ordre dans les composés $\kappa - (BEDT - TTF)_2X$. Ceci pourrait permettre d'en savoir plus sur le mécanisme d'appariement, qui reste à ce jour une question ouverte.

Pour des jonctions tunnel, la conductance différentielle en fonction de la tension donne une information spectroscopique sur la densité d'états du supraconducteur. Nous allons sonder le gap supraconducteur dans $\kappa-(H_8-ET)_2Cu[N(CN)_2]Br$ (noté H_8Br dans la suite) Nos résultats expérimentaux nous permettront d'identifier des gaps supraconducteurs. Les calculs numériques proposés par le modèle BTK (Blonder-Tinkham-Klapwijk) et ses extensions [30, 31] ainsi qu'un modèle tunnel proposé pour ajuster des mesures récentes sur le même composé de la conductance par le microscope à effet tunnel [32] viendront renforcer notre étude. La comparaison avec ces modèles, présentée à titre d'illustration dans la Figure 1.6, nous permettra d'exclure l'hypothèse d'une symétrie purement s ou purement d .

L'étude d'un seul composé de la famille $\kappa-(ET)_2X$ peut s'avérer insuffisante pour la compréhension de la physique de ces systèmes. Nous nous intéresserons donc aussi, aux composés $\kappa-(ET)_2Cu(SCN)_2$ (noté $Cu(NCS)_2$

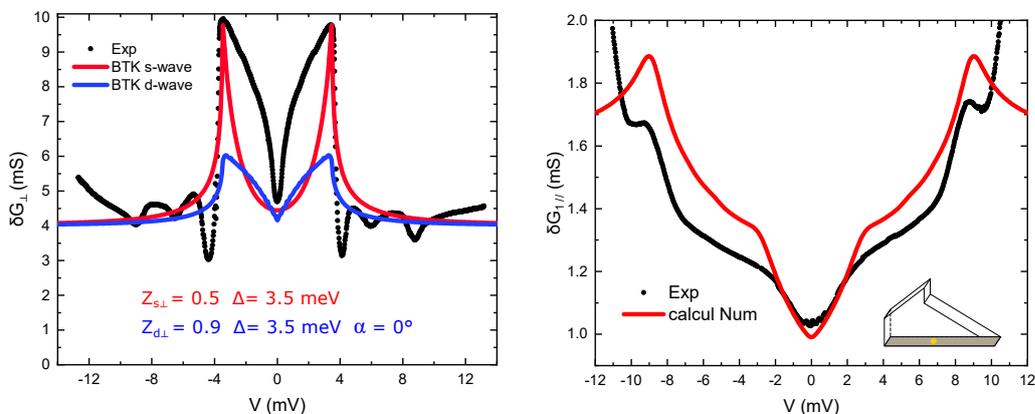


FIGURE 1.6 – (à gauche) Comparaison de la conductance différentielle mesurée selon la configuration transverse à 100 mK et à champ nul (symboles fermés en noir), avec le modèle BTK. En rouge, le tracé pour un gap de symétrie s et en bleu pour un gap de symétrie d . (à droite) Comparaison entre la mesure de la conductance différentielle longitudinale mesurée à $T = 100$ mK avec le modèle tunnel.

dans la suite) et κ -(D_8 - ET) $_2Cu[N(CN)_2]Br$ (noté D_8Br dans la suite). Nous verront en particulier que ces deux composés présentent un pic de conductance à tension nulle. Ce type de phénomène suscite depuis quelques années un intérêt grandissant.

1.3.2 Comportement de la résistivité à l'état normal

“Je ne cherche pas à connaître les réponses, je cherche à comprendre les questions”. Confucius

Comme évoqué plus haut, le mécanisme d'appariement dans les supraconducteurs non-conventionnels n'est toujours pas compris. Les chercheurs ont étudié la phase supraconductrice de différentes façons sans pour autant réussir à répondre à cette question fondamentale.

Une approche possible serait d'étudier ces matériaux à basse température à l'état normal (en appliquant un champ magnétique). Ces mesures ne sont pas nouvelles et datent des années mêmes de la découverte de la supraconductivité à haute température critique [33, 34]. Elles reviennent toutefois à

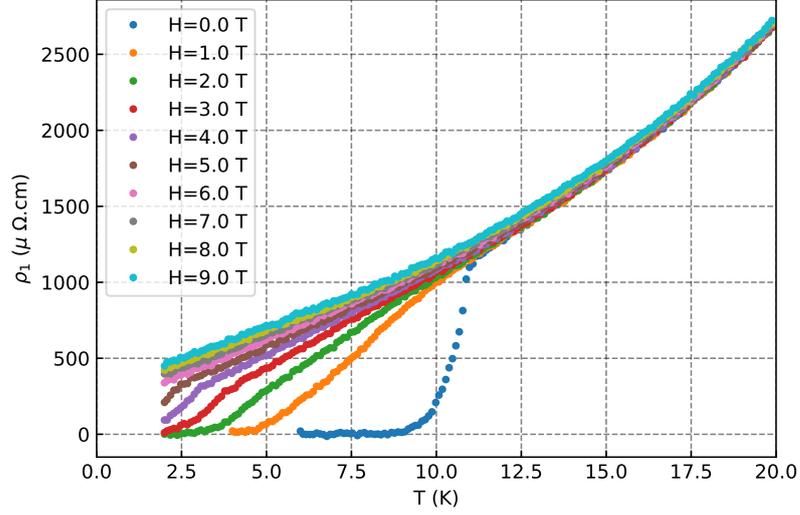


FIGURE 1.7 – La résistivité ρ_1 en fonction de la température pour différentes valeurs de champ magnétique.

l'actualité aujourd'hui. En effet, plusieurs de ces mesures présentent un comportement linéaire en température inhabituel pour la résistivité électrique. Cette loi de puissance qui s'écarte de la loi quadratique prévue par la théorie des liquides de Fermi [35], a été observée dans plusieurs matériaux tels que les cuprates, les fermions lourds et les conducteurs moléculaires unidimensionnels. Bien que l'origine de cette loi demeure inconnue, la pente associée à la linéarité en température de la résistivité semble présenter un caractère universel [36].

De notre côté, nous étudierons le comportement de la résistivité dans le $Cu(NCS)_2$ en fonction de la température comme illustré dans la Figure 1.7. Nos résultats seront discutés à la lumière de la loi universelle et de récents travaux proposant un mécanisme de dissipation Planckienne [37].

Chapitre 2

Méthodes expérimentales

“Success consists of going from failure to failure without loss of enthusiasm”

Winston Churchill

Dans ce chapitre, nous allons présenter les techniques expérimentales de mesures de transport électrique et de spectroscopie tunnel en décrivant le montage électrique. Nous présenterons aussi les systèmes de refroidissement utilisés et la méthode expérimentale qui permet de mettre l'échantillon sous pression hydrostatique.

2.1 Transport électrique

La mesure de transport électrique consiste à injecter un courant I et mesurer la tension V aux bornes de l'échantillon. Sa résistance est ainsi déduite à l'aide de la loi d'Ohm : $R = U/I$. En fonction de la valeur obtenue, on choisit *in fine* l'une ou l'autre des deux configurations suivantes :

Mesure en deux points

Cette méthode consiste à mesurer la tension aux bornes de l'échantillon reliés à un générateur de courant (voir Figure 2.1). Dans cette configuration, on mesure la résistance de l'échantillon (R) et la résistance des fils de mesure ainsi que la résistance des contacts électriques : $R + r_1 + r_2$.

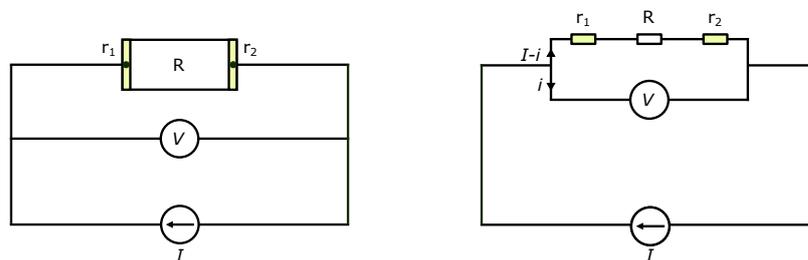


FIGURE 2.1 – Schéma de principe de mesure de la résistance en deux points.

Dans le cas où on a un composé ayant une résistance très importante devant celle des fils et des contacts, le choix de cette configuration est justifié.

Remarque : Dans notre cas par exemple, les résistances des échantillons sont de l'ordre de $10\ \Omega$ à température ambiante mais les fils de contacts sont en manganin¹ et leur résistance est d'environ $150\ \Omega$ chacun. Nous ne pouvons donc pas opter pour cette méthode.

Mesure en quatre points

Cette méthode, mise en oeuvre dans le Chapitre 4, permet d'annuler les contributions des contacts et des fils de mesures dans la mesure de la résistance. En utilisant quatre contacts alignés, on injecte le courant aux extrémités et on mesure la tension sur les deux contacts intérieurs (voir Figure 2.2). Le courant traversant les résistances r_3 et r_4 est nul.

En pratique, afin de réduire les résistances de contacts et de définir des contacts bien alignés, nous déposons de l'or sur nos monocristaux par évaporation Joule sous vide secondaire. Pour cela nous préparons des masques mécaniques à l'aide de fines bandes de Mylar qu'on utilise pour cacher les parties qu'on ne souhaite pas dorer pendant l'évaporation (voir la Figure 2.3 à gauche). A l'aide de la laque d'argent et de fils d'or, de diamètre $\varnothing = 25\ \mu\text{m}$,

1. Le choix de fils résistifs est important pour le bon fonctionnement d'un réfrigérateur à dilution. Généralement, les fils ayant une faible résistance électrique, ont une faible résistance thermique et risquent donc d'apporter de la chaleur. Ce qui ne permettrait pas d'atteindre des températures optimales.

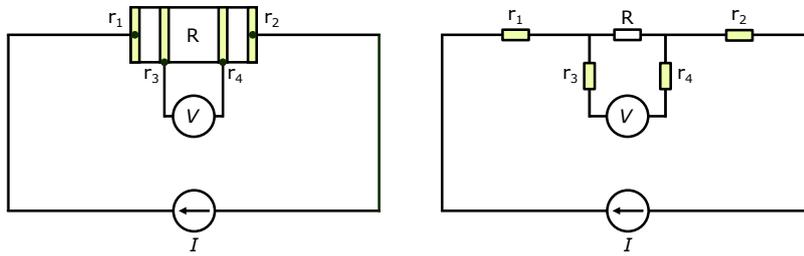


FIGURE 2.2 – Schéma de principe de mesure de la résistance en quatre points.



FIGURE 2.3 – Préparation des échantillons avant l'évaporation des contacts en or à l'aide de masques mécaniques (à gauche). Montage d'un échantillon dans la configuration de mesure en quatre points (à droite).

nous montons l'échantillon sur le porte-échantillon² pour être mesurer. Nous manipulons délicatement les fils d'or afin d'aligner l'échantillon suspendu perpendiculairement à la verticale (voir la Figure 2.3 à droite).

Quand les contacts sont alignés dans le plan conducteur du matériau 2D on parle de résistance longitudinale (Figure 2.4 à gauche). La résistance transverse au plan conducteur est obtenue en positionnant les électrodes sur les deux faces parallèles au plan conducteur de telle sorte que I^+ et V^+ soient sur la même face et I^- et V^- soient sur la face opposée (Figure 2.4 à droite).

². Le porte-échantillon du PPMS permet de mesurer trois échantillons à la fois.

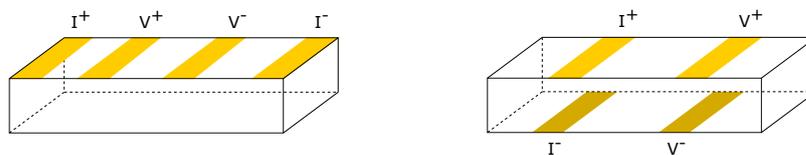


FIGURE 2.4 – Schéma de principe de mesure (à gauche) de la résistance longitudinale et (à droite) de la résistance transverse. La prise de contact se fait avec des électrodes représentées en couleur dorée. Pour la configuration transverse, les électrodes plus sombres sont placées sur la face du dessous.

2.2 La spectroscopie tunnel

2.2.1 Réalisation des contacts

Nos échantillons sont formés par un empilement de plans supraconducteurs espacés par des plans isolants. D'un point de vue microscopique, on peut voir l'échantillon comme une série de jonctions Josephson «S/I/S» en dessous de la température critique. Notre but est de sonder la supraconductivité et en particulier les gaps supraconducteurs. On a eu l'idée de faire de la spectroscopie tunnel sur ces échantillons en réalisant des contacts avec de la laque d'argent. Notre technique consiste à faire des contacts aussi petits que possible ce qui donne des jonctions tunnel («N/I/S»), comme nous le verrons dans le Chapitre 3. Pour réaliser ces jonctions, on utilise un fil d'or fin ayant un diamètre de $25\ \mu\text{m}$, préalablement recuit $T = 500\ \text{°C}$ pour l'adoucir et le rendre plus facile à manipuler. Puis, à l'aide d'une pince, on plie le fil d'or pour avoir une forme en V, et on le colle avec une petite goutte de laque d'argent (voir la Figure 2.5).

Pour sonder la supraconductivité dans les différentes orientations, on réalise trois contacts sur trois faces de notre échantillon perpendiculaires aux axes \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} (voir la (Figure 2.5)). Il faut noter que \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} ne sont pas les axes cristallographiques. Par convention \vec{c} sera la direction définissant l'épaisseur de l'échantillon. Avec des échantillons fragiles et fins comme le $\kappa\text{-(BEDT - TTF)}_2\text{Cu(NCS)}_2$ et le $\kappa\text{-(BEDT - TTF)}_2\text{Cu[N(CN)}_2\text{]Br}$ il faut faire attention pour ne pas faire un court circuit entre les différentes faces du cristal. Cette opération est extrêmement délicate parce qu'on doit avoir



FIGURE 2.5 – Schéma de principe représentant la configuration des contacts : les fils d'or en forme de "V" sont collés à la laque d'argent sur les trois faces cristallographiques de l'échantillon.

la bonne fluidité de la laque d'argent pour que le contact soit ponctuel et robuste.

Remarque : Le but c'est d'avoir la résistance de contact la plus petite possible. On a eu l'idée de remplacer la laque d'argent par la laque de graphite, en imaginant qu'elle serait plus efficace avec nos échantillons organiques. Nos tests ont montré que ce n'était pas forcément une bonne idée.

2.2.2 Montage électrique

Pour détecter les gaps supraconducteurs, nous mesurons la conductance différentielle en fonction de la tension en réalisant le montage de la Figure 2.6 :

Avant de polariser l'échantillon, on calcule la valeur I_{max} de courant à appliquer. Cette valeur dépend de la largeur de gap à sonder et de la résistance du contact. Elle est donc variable en fonction de la température et du champ magnétique appliqué.

Notre but est de tracer la conductance différentielle dI_{ac}/dV en fonction de la tension V aux bornes du contact. Le courant I_{ac} est délivré par une source de tension Keithley[®] 6221 et la tension différentielle est mesurée par un amplificateur à détection synchrone (Lock-in amplifier). Nous disposons d'un logiciel qui nous permet d'enregistrer un tableau de points $(I, dV/dI_{ac})$. En intégrant point par point la fonction $dV/dI_{ac}(I)$, on obtient $V(I)$ et on peut ainsi tracer dI_{ac}/dV en fonction de V .

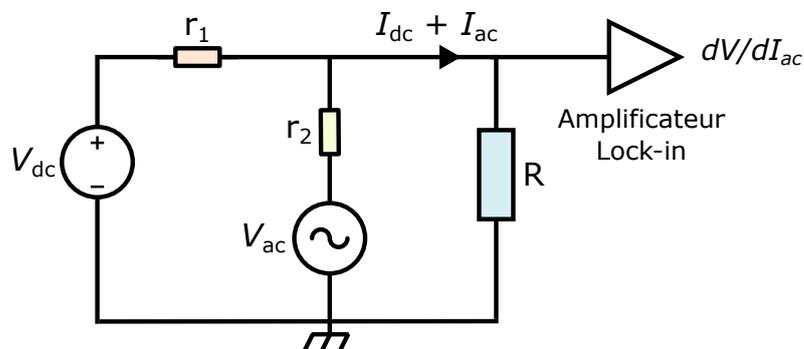


FIGURE 2.6 – Principe du circuit du montage. La résistance R de l'échantillon est polarisée en courant par une source de tension continue V_{dc} suivie d'une résistance $r_1 = 10 \text{ k}\Omega$. On mesure cette résistance R à l'aide d'un Lock-in qui délivre une tension V_{ac} couplée à une résistance $r_2 = 1 \text{ M}\Omega$ (d'où $I_{ac} = V_{ac}/10^6$) et qui mesure la tension différentielle dV/dI_{ac} aux bornes de l'échantillon.

2.3 Cryogénie

Nous cherchons à sonder des propriétés de transport exigeant des températures basses et un fort champ magnétique (mesures dans l'état supraconducteur en dessous de $T_c = 10$ à 12 K et $H_c = 10 \text{ T}$). Dans notre groupe, « Corrélations Électroniques et Hautes Pressions » nous disposons d'un réfrigérateur à dilution permettant de descendre à des températures voisines de 100 mK et d'une bobine supraconductrice permettant d'atteindre un champ magnétique de 14 T .

2.3.1 Réfrigérateur à dilution

L'Hélium est le seul élément qui reste liquide à des températures proches du zéro absolu, à des pressions inférieures à 25 atm . Il possède huit isotopes, mais seulement deux sont stables, l'Hélium III (^3He) et l'Hélium IV (^4He).

La température d'ébullition, dans les conditions standards, de l' ^4He est 4.2 K , celle de l' ^3He est 3.2 K . Il est possible d'atteindre des températures plus basses en baissant la pression de vapeur saturante³. Pour l' ^4He , la tempéra-

3. La pression de vapeur saturante est la pression à laquelle la phase gazeuse d'un

ture limite est de 0.9 K pour une tension de vapeur de 1.5 Pa. En utilisant des pompes puissantes on peut arriver à 0.3 K avec de l' ^3He , pour une pression de vapeur saturante de 0.3 Pa [38].

Pour de nombreux travaux de recherche, y compris les nôtres, une température de 300 mK n'est pas suffisante. Pour atteindre des températures plus basses, de l'ordre de 100 mK jusqu'à quelques mK, on utilise les réfrigérateurs à dilution de ^3He dans ^4He . Ci dessous, nous allons donner les propriétés physiques du mélange $^3\text{He}/^4\text{He}$ qui sont à l'origine du principe de fonctionnement d'un tel réfrigérateur.

2.3.2 Diagramme de phase

La Figure 2.7 est une représentation du diagramme de phase du mélange $^3\text{He}/^4\text{He}$, en fonction de la concentration en ^3He , X qu'on peut écrire sous la forme :

$$X = \frac{n_3}{n_3 + n_4}$$

où n_3 est le nombre de molécules d' ^3He et n_4 est le nombre de molécules d' ^4He .

Pour des températures au dessus de 0.86K, le mélange est parfaitement miscible. Il est superfluide pour $X < 62\%$ et normal pour toutes concentrations supérieures.

A $T = 0.86\text{K}$, on remarque la présence d'un point tri-critique. En dessous de cette température, le liquide se sépare en deux phases, une phase concentrée riche en ^3He et une phase diluée riche en ^4He . La phase concentrée, plus légère flotte au dessus de la phase diluée.

La concentration en ^4He , dans la phase concentrée est donnée par

$$X_4 = 0.85 T^{3/2} e^{-0.56/T}$$

élément est en équilibre avec sa phase liquide ou solide à une température donnée dans un système fermé.

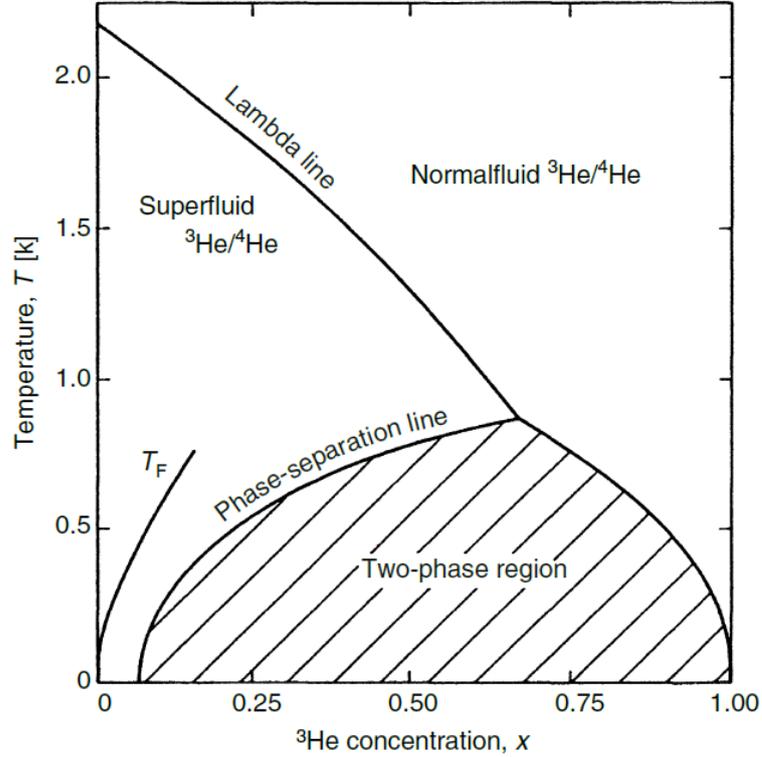


FIGURE 2.7 – Diagramme de phase du mélange $^3\text{He}/^4\text{He}$. X est la concentration en ^3He . A température nulle $X = 0.064$. (Reproduit de [39]).

celle de l' ^3He dans la phase diluée est donnée s'écrit

$$X = 0.064 (1 + 8.4 T^2 + 9.4 T^3)$$

Quand la température tend vers le zéro absolu, la concentration en ^3He tend vers une limite finie et on obtient un mélange dont sa phase diluée est à 6.4% et sa phase concentrée est à 100% d' ^3He .

N.B. : La limite de solubilité de 6.4% indique qu'on peut toujours extraire des atomes d' ^3He de la phase diluée même à température nulle.

En dessous de 0.5K, dans la phase diluée, l' ^4He superfluide, se trouve dans son état fondamental avec une entropie négligeable. Il se comporte comme un solvant inerte, vis-à-vis de l' ^3He qui se comporte comme un quasi gaz en équilibre avec l' ^3He liquide de la phase concentrée.

Du passage d'un atome d' ^3He de la phase concentrée à la phase diluée résulte un effet frigorifique. Pour qu'il y ait un abaissement de la température, il faut que cette transformée soit effectuée d'une manière adiabatique [38].

2.3.3 Cycle de refroidissement

En 1962, l'étude des propriétés osmotiques des solutions diluées d' ^3He dans l' ^4He a donné naissance au réfrigérateur à dilution. En 1962, London, Clarke et Mendoza ont proposé le principe de fonctionnement d'un réfrigérateur à dilution permettant de descendre plus bas que 0.1K [40]. Les recherches ont commencé à ce moment là, un peu partout dans le monde et ont permis aujourd'hui d'avoir le savoir faire d'un réfrigérateur à dilution.

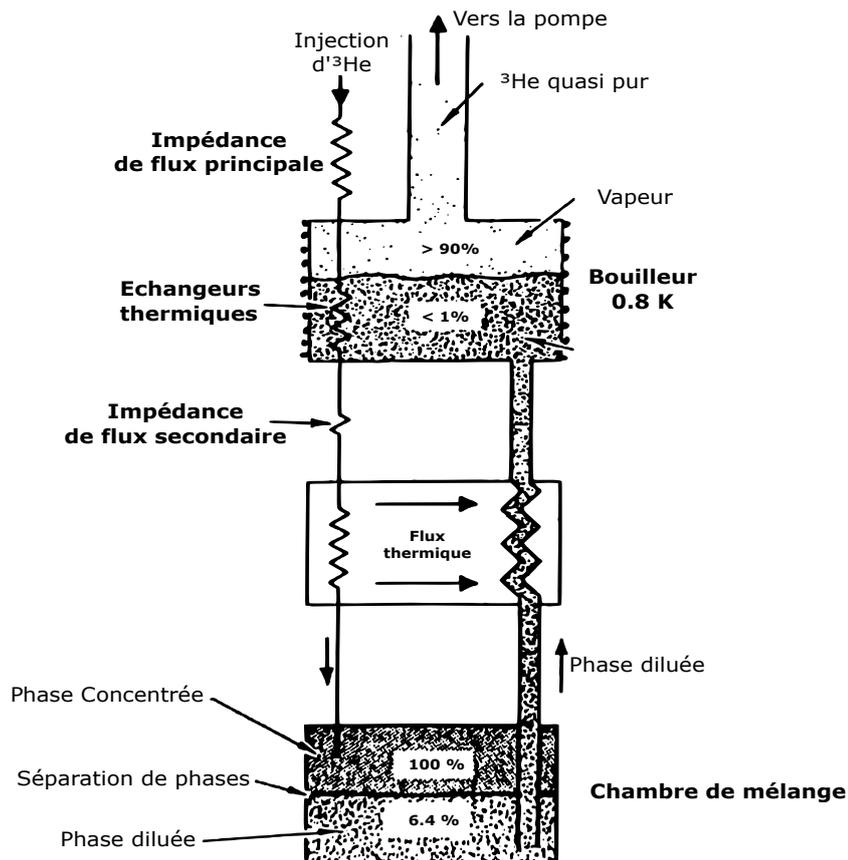


FIGURE 2.8 – Schéma de principe de fonctionnement d'un réfrigérateur à dilution (*reproduit et adapté de [39]*).

La réalisation d'un réfrigérateur à dilution repose sur des composants assurant la circulation de l' ^3He dans un circuit fermé présentés dans la Figure 2.8.

Le gaz d' ^3He provenant de la sortie d'une pompe installée à température ambiante, est pré refroidi à 4.2 K par le bain ^4He liquide du cryostat puis condensé à 1.5 K par des détentes Joule-Thomson. L' ^3He maintenant liquide passe par une impédance d'écoulement principale, puis s'écoule à travers un échangeur thermique à l'intérieur (ou en contact thermique) avec le bouilleur, à une température inférieure à 0.7 K. En dessous du bouilleur on installe une impédance d'écoulement secondaire afin d'empêcher l'évaporation de l' ^3He . Le liquide va ensuite passer par des échangeurs thermiques pour refroidir suffisamment avant qu'il n'entre dans la phase concentrée, dans la chambre de mélange. La phase diluée se trouve au fond de la boîte de mélange, elle est pompée via un tube qui la connecte au bouilleur. Au niveau du bouilleur, la concentration de la phase diluée en ^3He liquide est faible (moins de 1%). Cependant, la concentration en ^3He gazeux à 0.7 K, est d'environ 90%.

En injectant dans la phase concentrée, l' ^3He pompé du bouilleur, on crée un cycle fermé où l' ^3He circule continuellement à travers l'interface entre phase diluée et phase concentrée afin de produire du froid [39].

2.3.4 PPMS

Les mesures de résistivité du Chapitre 4 ont été effectuées grâce au PPMS (Physical Properties Measurement System) disponible au Laboratoire de Physique des Solides (voir Figure 2.9 à gauche). Le PPMS est un système automatisé permettant d'atteindre une température minimale de 2 K dans un cryostat type VTI⁴ avec de l' ^4He pompé et un champ magnétique de 9 T. Bien entendu, on aurait pu faire nos mesures avec notre réfrigérateur à dilution qui descend plus bas en température et plus haut en champ magnétique mais l'avantage du PPMS est l'automatisation et la simplicité qui vient avec les systèmes commerciaux. En effet, la régulation en température, le pilotage de l'alimentation de champ magnétique ainsi que la mesure en simultané de

4. Acronyme pour Variable Temperature Insert

trois échantillons sont automatisés (voir Figure 2.9 à droite). De plus la cellule de pression EasyLab[®] peut être utilisée dans le PPMS pour la mesure d'un échantillon sous pression.

Pour effectuer des mesures de transport électrique, il suffit de taper une séquence de commandes sur le logiciel approprié.

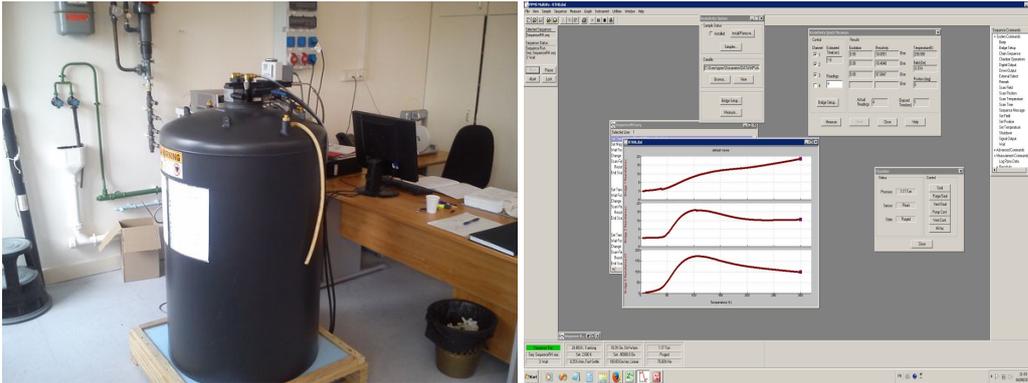


FIGURE 2.9 – (à gauche) Photo du PPMS au LPS (à droite) Interface du logiciel de contrôle

2.4 Cellules de pression

L'étude de la phase supraconductrice de nos échantillons est complète car on peut supprimer la supraconductivité en appliquant un champ magnétique de l'ordre de 10 T, en chauffant l'échantillon au-dessus de $T_c = 11$ K, ou en appliquant une pression hydrostatique tout en sachant que $dT_c/dP = -3$ K/kbar.

Il y a différents types de cellules hautes pressions (piston-cylindre (clamp ou avec capillaire), cellule à enclumes (diamant ou carbure)...) et différents milieux transmetteurs de pression (gaz, liquide ou solides). Seules les cellules piston-cylindres avec un milieu transmetteur de pression gaz ou liquide peuvent assurer une pression hydrostatique et une bonne précision à basse pression. Cependant, les pressions maximales obtenues (jusqu'à 3 GPa en milieu liquide ($1 \text{ GPa} = 10^4 \text{ bar}$)) sont très inférieures aux pressions maximales des cellules à enclumes (plusieurs dizaines de GPa).

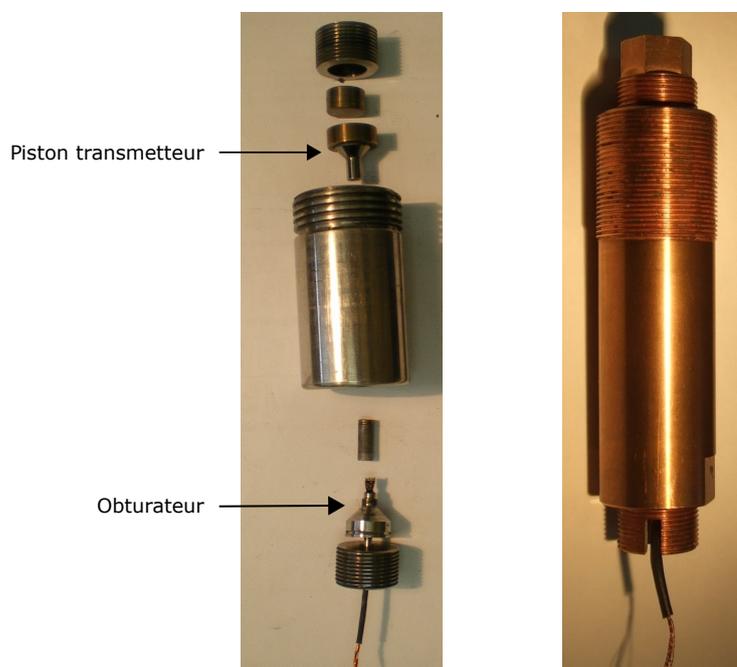


FIGURE 2.10 – Cellule de pression. Photographie des éléments de la cellule de pression fabriquée au LPS (à gauche) et de la cellule de pression EasyLab[®] (à droite).

La nature des échantillons ainsi que les expériences qu'on souhaite effectuer définissent la cellule de pression à utiliser. Pour les conducteurs moléculaires, connus pour leur fragilité, on évite d'utiliser des cellules de pression non hydrostatique. De plus, pour tuer la supraconductivité, une pression de 1 GPa est suffisante.

Afin d'étudier la linéarité de la résistivité en température, j'ai utilisé deux cellules de type clamp avec milieu transmetteur de pression liquide (huile de silicone Daphné7373) : une cellule "faite maison", fabriquée au LPS, en Nickel Chrome Aluminium (NiCrAl) ayant comme pression maximale de 3 GPa avec un diamètre utile sous pression $\varnothing = 4$ mm et une cellule EasyLab[®] (Pcell 15/30) en Cobalt Nickel Chrome Molybdène (CoNiCrMo) avec un diamètre utile sous pression $\varnothing = 2.9$ mm adaptée au PPMS qui permet d'atteindre 2.5 GPa représentées sur la Figure 2.10. Pour plus de détails sur les différents

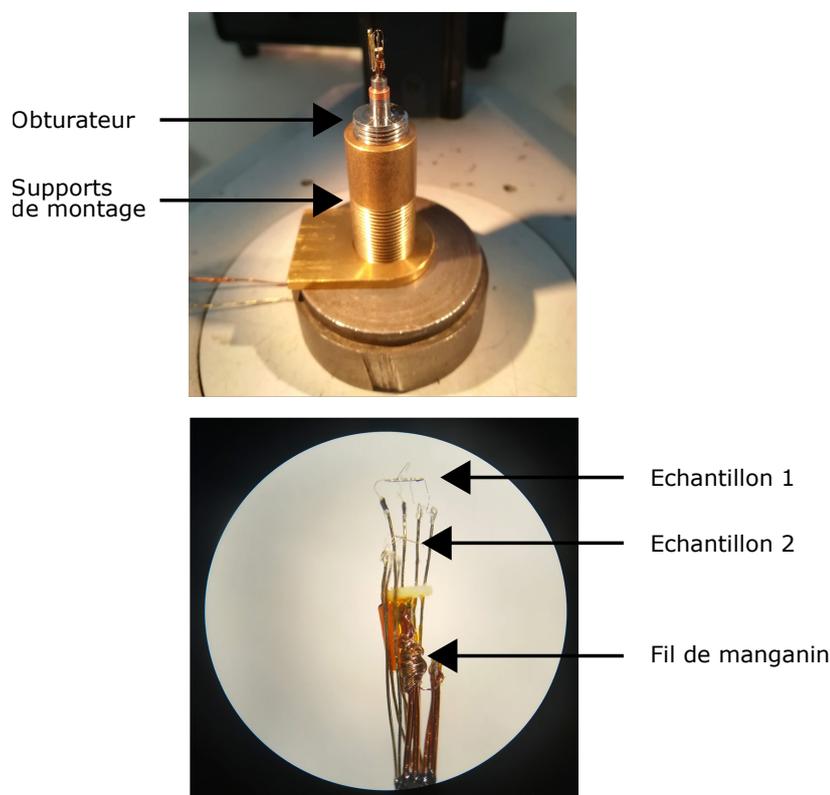


FIGURE 2.11 – Cellule de pression EasyLab[®]. Photographie de l’obturbateur de la cellule de pression (en haut). Vue sous la loupe binoculaire de deux échantillons montés sur cet obturbateur (en bas).

éléments de la cellule de pression et leurs propriétés, on peut se référer aux manuscrits de thèse de W. Kaddour [41] et E. Tisserond [42].

La mise en oeuvre d’une expérience de transport électrique commence par la préparation de l’obturbateur de la cellule de pression qui est aussi le porte-échantillon avec les passages étanches pour les fils de mesure (Figure 2.11). En fonction de la nature de l’expérience à réaliser on choisit le nombre de fils à faire passer dans l’obturbateur, puis on soude le capteur de température (résistance CMS qui servira à mesurer, *in situ*, la température) et le capteur de pression (fil de manganin dont la résistance varie linéairement avec la pression à température fixe). Enfin, on installe l’échantillon suspendu sur ses fils de mesure. Une capsule en téflon⁵ ($\varnothing = 5 \text{ mm}$) vient en suite recouvrir

5. Pour la cellule de pression faite maison, la capsule en téflon est ouverte, on utilise

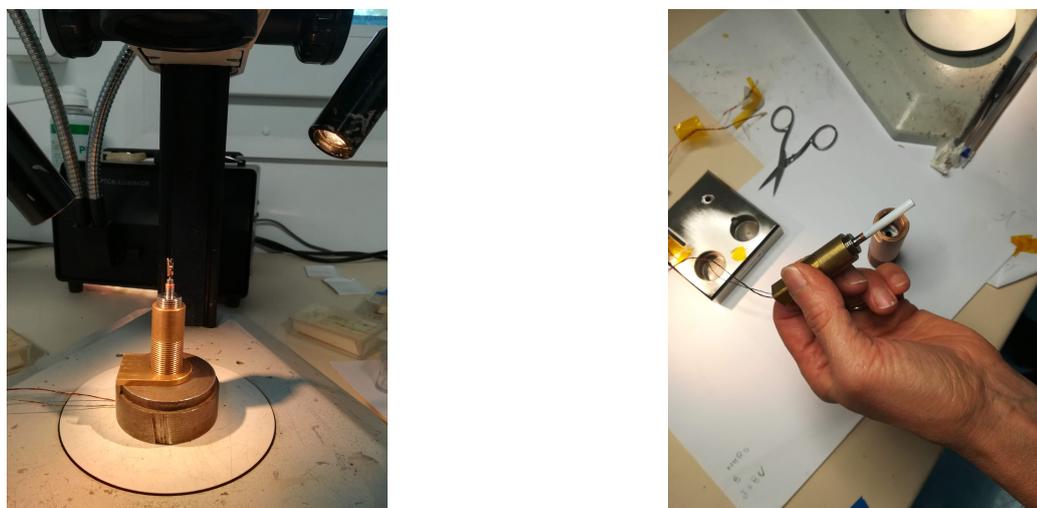


FIGURE 2.12 – Préparation des mesures sous pression : (à gauche) Montage des échantillon sur l'obturateur. (à droite) L'espace échantillon est noyé dans une huile silicone et recouvert d'une capsule en téflon dans la cellule EasyLab[®].

l'échantillon qui se trouve noyé dans l'huile de silicone (Daphné7373) (voir Figure 2.12).

Les dernières étapes consistent à introduire l'obturateur dans la cellule de pression et appliquer la pression souhaitée à l'aide d'un vérin hydraulique (Figure 2.13), à température ambiante.

Remarque 1 : La variation de la résistance d'un fil de Manganin mesurée à température ambiante permet d'indiquer la valeur de la pression à l'intérieur de la cellule de pression au moment de la pressurisation.

Remarque 2 : Nous pouvons aussi installer à la place d'un deuxième échantillon un peu d'étain contacté en 4 points pour mesurer sa température de transition supraconductrice par résistivité. Cela permet de connaître la pression à froid. En effet, on observe dans les clamps une perte de pression (0.1 à 0.2 GPa) pendant le refroidissement jusqu'à la température de gel⁶ de l'huile de silicone [43]. Mais comme il n'y pas toujours assez de place pour rajouter des fils, on utilise la variation connue de la température de transition su-

un bouchon en Cuivre-Béryllium (Cu-Be) pour assurer l'étanchéité.

6. La température de gel de l'huile Daphné dépend de la pression appliquée, elle est d'environ $T \approx 150$ K à pression ambiante et atteint $T \approx 300$ K pour 2.1 GPa



FIGURE 2.13 – Application de la pression dans la cellule EasyLab[®] à l'aide d'un vérin hydraulique (en arrière plan en jaune).

praconductrice de nos échantillons ($dT_c/dP = -3 \text{ K/kbar}$) pour estimer la pression à T_c .

Chapitre 3

Étude spectroscopique des gaps supraconducteurs dans $\kappa(ET)_2X$

“There is no failure except in no longer trying.”

Elbert Hubbard

Dans ce chapitre, nous allons présenter les résultats expérimentaux obtenus par spectroscopie qui nous ont permis d'étudier la symétrie des gaps supraconducteurs de différents composés appartenant à la famille $\kappa(ET)_2X$.

3.1 La supraconductivité : symétrie des gaps

La supraconductivité provient de l'appariement des électrons d'un matériau en paires de Cooper [44]. La théorie BCS proposée en 1957 par John Bardeen, Leon Neil Cooper et John Robert Schriffer, explique pour les supraconducteurs conventionnels la formation des paires de Cooper sous l'interaction attractive entre les électrons médiée par les phonons [29]. Pour les supraconducteurs non conventionnels tels que les cuprates, les supraconducteurs organiques, les pnictures etc., le mécanisme de la supraconductivité est très vraisemblablement lié aux interactions d'origine magnétique.

Les supraconducteurs sont caractérisés par l'absence de la résistance électrique et par leur capacité à expulser le champ magnétique de leurs volumes (effet Meissner) [45]. Lorsqu'on applique un champ magnétique externe, il est expulsé par un champ magnétique interne induit par des courants créés spontanément à la surface d'un supraconducteur (le champ magnétique ne peut pénétrer que sur une longueur λ appelée longueur de pénétration). Lorsque le champ magnétique externe est augmenté, deux scénarios sont possibles :

- Pour les supraconducteurs de type I, l'effet Meissner est observé pour des champs inférieurs à une valeur critique H_c . Pour les valeurs supérieures à H_c , le matériau subit une transition de l'état supraconducteur à l'état normal.

- Pour les supraconducteurs de type II, on distingue deux champs critiques H_{c1} et H_{c2} . Pour les champs inférieurs à H_{c1} , l'effet Meissner est parfait. Entre H_{c1} et H_{c2} , l'effet Meissner est partiel, le champ magnétique pénètre partiellement via la formation de vortex, le matériau est dans un état mixte. Au delà de H_{c2} , les vortex couvrent la totalité du matériau, impliquant sa transition à l'état normal.

La supraconductivité observée dans nos composés est de type II.

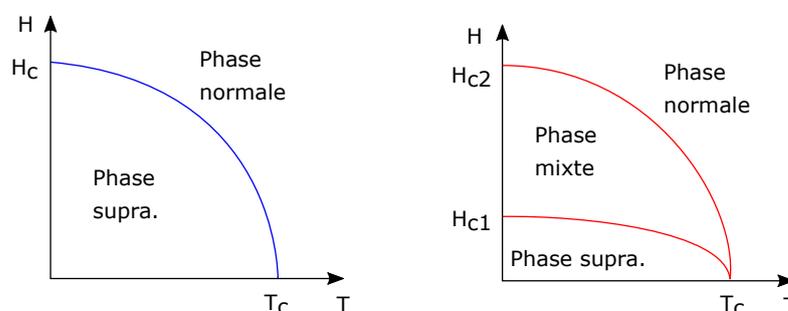


FIGURE 3.1 – Diagramme de phase d'un supraconducteur (à gauche) de type I et (à droite) de type II.

La Figure 3.1 représente les diagrammes de phase des deux types de supraconducteurs. Ces diagrammes montrent l'existence de deux paramètres qui permettent la transition de l'état supraconducteur à l'état normal : l'application d'un champ magnétique supérieur au champ magnétique critique H_c ou bien une température supérieure à la température critique T_c . Dans la

théorie BCS, la température critique T_c et le champ magnétique H_c sont liés à un paramètre d'ordre qui est le gap supraconducteur $\Delta \propto T_c \propto \sqrt{H_c}$ [29].

Le gap supraconducteur 2Δ est l'énergie nécessaire pour exciter une quasi particule dans l'état supraconducteur, on peut aussi le définir comme étant l'énergie minimale nécessaire pour briser une paire de Cooper.

La transition d'un état normal à un état supraconducteur se traduit par l'ouverture d'un gap Δ au voisinage du niveau de Fermi E_F . La densité d'états n'est plus constante (comme dans un métal), elle dépend de l'énergie. Cette densité d'états est nulle (gap) pour les énergies $E < E_F$, elle diverge à $E = \Delta$, puis elle décroît à des énergies $E > \Delta$ pour rejoindre asymptotiquement la densité d'états de l'état normal, comme on peut le voir sur la Figure 3.2.

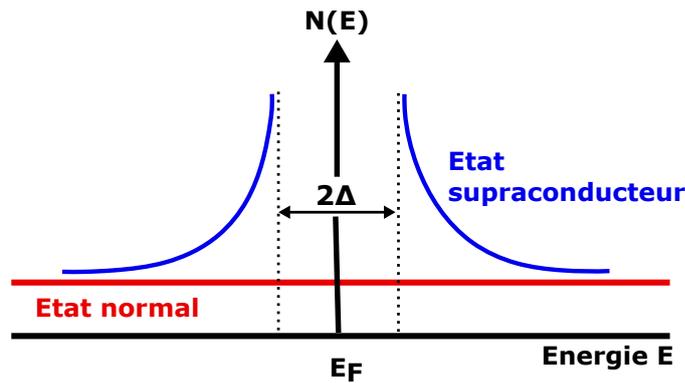


FIGURE 3.2 – Densité d'états BCS

Au niveau de Fermi, les paires de Cooper ne sont pas liées avec la même énergie et ne se trouvent pas nécessairement dans la même direction, les paires de Cooper sont ainsi décrites par un vecteur d'onde \vec{k} . Ainsi la symétrie du gap supraconducteur $\Delta(\vec{k})$ est liée à la symétrie du mécanisme d'appariement dans un matériau.

Pour les supraconducteurs conventionnels, la théorie BCS propose un mécanisme d'appariement provenant d'une interaction attractive. Ce mécanisme est isotrope, ceci donne lieu à un gap supraconducteur ne dépendant pas du vecteur \vec{k} . La symétrie d'un tel gap Δ est nommée "isotropie s -wave" ou s isotrope.

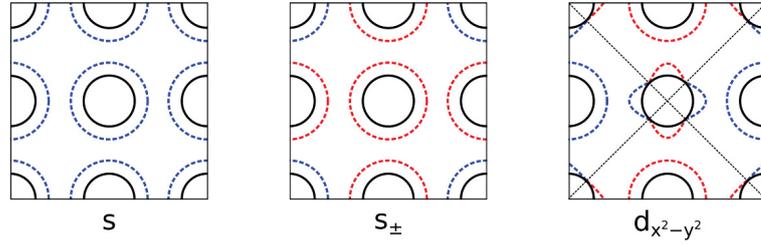


FIGURE 3.3 – Dépendance en \vec{k} des gaps Δ , représentés en lignes pointillées, de symétrie (à gauche) s isotrope, (au milieu) s_{\pm} anisotrope et (à droite) d . Les cercles noirs représentent une surface de Fermi hypothétique. La distance entre la surface de Fermi et la ligne pointillée donne l'amplitude du gap et la couleur donne son signe (bleu pour le signe positif, et rouge pour le signe négatif) [46].

Dans la plupart des matériaux, le mécanisme d'appariement n'est pas isotrope. Ces matériaux possèdent un gap supraconducteur anisotrope $\Delta(\vec{k})$ caractérisé par une symétrie non- s , par exemple une symétrie de type "d-wave" ou "d".

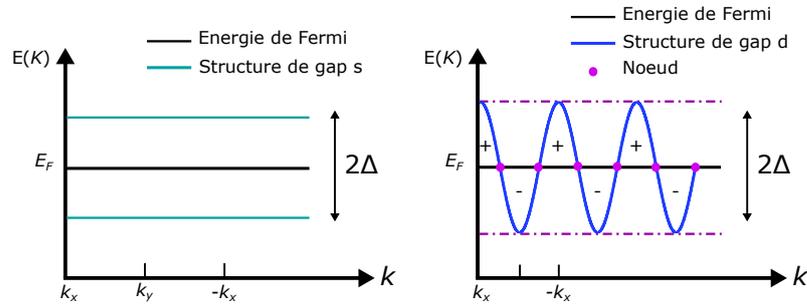


FIGURE 3.4 – Structure de bande en énergie (à gauche) d'un gap isotrope s et (à droite) d'un gap anisotrope d . (Figure inspirée de [47])

Ces deux symétries sont illustrées dans la Figure 3.3, le gap s représenté est isotrope et possède le même signe autour de chaque poche de la surface de Fermi, alors que le gap d change de signe sur certaines poches. Les nœuds sont des points où l'amplitude du gap supraconducteur est nulle (voir la Figure 3.4).

La détermination de la symétrie du gap supraconducteur est importante

Technique	Résultat	Référence
Susceptibilité ac	non s	[54–56]
Aimantation	s	[57]
μ SR	non s	[58]
Impédance de surface	s	[59]
RMN	non s	[60–62]
Chaleur spécifique	non s	[63, 64]
	s	[65]
Atténuation ultra-sonore	non s	[66]
Microscope à effet tunnel (STM) ¹	$s + d_{x^2-y^2}$	[32]

TABLE 3.1 – Techniques et résultats expérimentaux pour la détermination de la symétrie du gap supraconducteur dans le H_8Br . Tableau reproduit de [24].

pour établir l’origine de la supraconductivité. Plusieurs techniques expérimentales permettent d’y accéder.

Dans les cuprates, différentes expériences [48–53] sont en accord avec une symétrie d . Cependant, une controverse existe sur la symétrie du gap supraconducteurs dans les supraconducteurs organiques. Dans le cas du H_8Br par exemple, certaines expériences concluent à une symétrie s alors que d’autres concluent le contraire. Une expérience au microscope à effet tunnel (STM) propose une symétrie d , type $s + d_{x^2-y^2}$. Les différents résultats sont résumés dans le Tableau 3.1.

Plusieurs techniques expérimentales permettent de sonder les gaps supraconducteurs dont le microscope à effet tunnel (STM) et la spectroscopie par contact ponctuel. Dans la section suivante, nous allons présenter ces deux techniques expérimentales. Nous avons utilisé une technique qui se rapproche de la spectroscopie par contact ponctuel. Nous verrons toutefois que nous pouvons comparer nos résultats à ceux obtenus par STM.

1. Acronyme de Scanning Tunneling Microscope.

3.2 Microscope à effet tunnel : STM

Nous présenterons dans cette partie le principe de fonctionnement d'un microscope à effet tunnel, ainsi qu'une brève description théorique permettant de comprendre les mesures de la conductance tunnel.

3.2.1 Principe

Le principe du microscope à effet tunnel (STM) est de créer une jonction tunnel entre une pointe métallique et un échantillon séparés par une barrière isolante, le vide (Figure 3.5.a). La largeur de la barrière d est de l'ordre de l'Angström (Å), sa hauteur est déterminée par la fonction de travail de sortie ϕ du matériau conducteur.

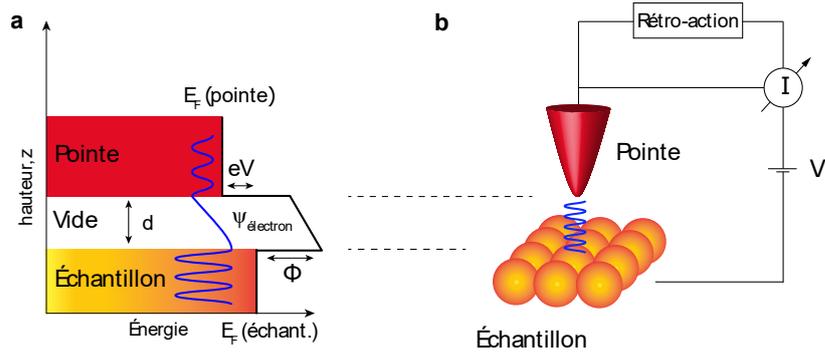


FIGURE 3.5 – (a) Effet tunnel entre la pointe et l'échantillon à travers une barrière de largeur d et de hauteur ϕ formée par le vide. (b) Principe du STM. Schéma reproduit de [67].

Le transfert de charge d'une électrode à une autre s'effectue par effet tunnel [68] lorsque la distance pointe-échantillon est suffisamment faible. Au passage de la barrière, l'électron est une onde évanescente qui s'amortit exponentiellement, sur une distance d :

$$I_t \sim e^{-2\kappa d} \quad \kappa = \sqrt{\frac{2m\phi}{\hbar^2}} \approx 0.5\sqrt{\phi(\text{eV})}\text{Å}^{-1} \quad (3.1)$$

2. Le travail de sortie est l'énergie minimale nécessaire pour arracher un électron d'un solide jusqu'à un point dans le vide situé immédiatement à l'extérieur de la surface du cristal (environ 4-5 eV pour un métal).

En utilisant ce principe, une pointe fine métallique est placée à quelques angströms de la surface d'un échantillon conducteur. La pointe du microscope doit être constituée d'un métal complètement caractérisé comme l'or, le tungstène, l'iridium, etc. Elle doit être très fine et idéalement composée d'un atome à son extrémité [67]. Un élément piézoélectrique permet son déplacement dans les trois directions. L'application d'une tension entre la pointe et l'échantillon, crée un courant tunnel I_t (Figure 3.5.b).

Le régime tunnel est alors défini par trois paramètres de contrôle interdépendants : d la distance pointe-échantillon (de l'ordre de 5-10 Å), le courant tunnel I_t (de l'ordre de 0.01-10 nA) et la tension de polarisation V (de l'ordre de 0-2 V) [69].

L'une des fonctions de base du microscope à effet tunnel est la topographie permettant de cartographier une surface d'un échantillon (Figure 3.6). Il est alors indispensable d'éviter toute contamination et dégradation des couches atomiques à la surface du matériau. La plupart du temps, les surfaces sont préparées *in situ* ; les échantillons sont clivés sous vide.

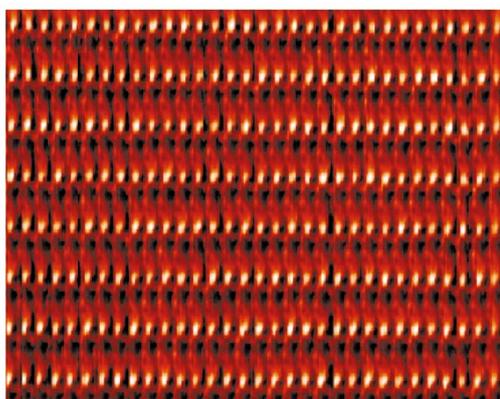


FIGURE 3.6 – Image STM de la surface d'un cristal TTF TCNQ³clivé. L'image est prise selon le plan (\vec{a}, \vec{b}) à 49.2 K. Image reproduite de [70]

3. Abréviation de Tétrathiafulvalène tétracyanoquinodiméthane, le TTF TCNQ est un polymère unidimensionnel constitué de piles de TTF et de TCNQ alternées.

3.2.2 Spectroscopie

Le passage d'un électron par effet tunnel d'une électrode à une autre, n'est possible que si l'état d'arrivée est inoccupé et l'état de départ est occupé. La dépendance en tension du courant tunnel $I_t(V)$ donne donc accès à la densité d'états occupés en énergie. Cette densité d'états (LDOS Local density of states) est mesurée localement à l'endroit où se situe la pointe STM.

Le taux de transfert total $\Gamma_{gd}(V)$ entre l'électrode gauche et l'électrode droite est donné par [71] :

$$\Gamma_{gd}(V) = \sum_{g,d} T_{gd}(1 - f_d(\epsilon_d))f_g(\epsilon_g) \quad (3.2)$$

où, T_{gd} est la probabilité de transfert d'un électron de gauche à droite, et $(1 - f_d(\epsilon_d))$ est la probabilité que l'état d'énergie ϵ_d soit inoccupé dans l'électrode de droite, et $f_g(\epsilon_g)$ est la probabilité que l'état d'énergie ϵ_g soit occupé dans l'électrode de gauche. Les fonctions $f_{g,d}(\epsilon)$ sont des distributions de Fermi Dirac.

Le terme T_{gd} est donné par la règle d'or de Fermi :

$$T_{gd} = \frac{2\pi}{\hbar} |t_{gd}|^2 \delta(\epsilon_g - \epsilon_d + eV) \quad (3.3)$$

où t_{gd} est l'élément de matrice tunnel.

Le courant tunnel est donné par définition par la charge e multipliée par le nombre d'électrons qui passent entre les deux électrodes par unité de temps, $I_t = e(\Gamma_{gd} - \Gamma_{dg})$. Ce qui s'écrit :

$$I_t(V) = \frac{4\pi^2}{eR_Q} \sum_{g,d} |t_{gd}|^2 \delta(\epsilon_g - \epsilon_d + eV) [f_g(\epsilon_g) - f_d(\epsilon_d)] \quad (3.4)$$

avec le quantum de résistance $R_Q = h/e^2 \approx 25 \text{ k}\Omega$.

Dans le cas où l'énergie associée à la tension appliquée est négligeable devant l'énergie de Fermi $eV \ll E_F$, on suppose que les énergies des quasi particules impliquées sont proches de l'énergie de Fermi. L'élément de matrice t_{gd} est donc indépendant de l'énergie. On peut alors réécrire le courant en

faisant apparaître les densités d'états [71, 72] :

$$I_t(V) = \frac{4\pi^2}{eR_Q} |t|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} N_g(E) N_d(E + eV) [f_g(E) - f_d(E + eV)] dE \quad (3.5)$$

Si on considère deux électrodes métalliques, les densités d'états sont constantes et l'Équation (3.5) devient :

$$I_t(V) = \frac{V}{R_T} \quad (3.6)$$

On voit donc un comportement ohmique où la jonction tunnel entre deux métaux se comporte comme une résistance R_T ne dépendant pas de l'énergie.

Si on considère maintenant une électrode métallique et une électrode supraconductrice, la densité d'états du métal étant constante, le courant tunnel sera donné par l'intégrale de la densité d'états du supraconducteur. En mesurant la conductance dI_t/dV , on a alors accès à la densité d'états moyennée (convoluée) par la largeur de la fonction de Fermi. Ce qui donne une conductance :

$$G_{N/S} = \frac{dI_t}{dV} \propto \int_{-\infty}^{+\infty} N_g(E) \left[-\frac{df(E + eV)}{dV} \right] dE \quad (3.7)$$

On obtiendrait donc une courbe de conductance similaire à la densité d'états supraconductrice (Figure 3.2).

3.3 Spectroscopie par contact ponctuel

La loi d'Ohm stipule que la tension appliquée est linéairement proportionnelle au courant dans un métal. Cependant, il a été observé que la caractéristique I-V (et la dérivée seconde dI^2/dV^2) de deux métaux connectés par un contact ponctuel et nanométrique n'est pas linéaire [73]. Cette non-linéarité a été traduite par la signature de diffusion inélastique des électrons par les phonons. Et c'est ainsi que la technique de spectroscopie par contact ponctuel a vu le jour.

Elle a été ensuite développée et utilisée pour étudier toutes sortes de diffusion des électrons par excitation élémentaire dans les métaux, comme

les magnons [74] et les phonons [75].

Dans cette section, nous mettrons en évidence la technique expérimentale qui nous a permis de mesurer nos échantillons. Nous allons présenter dans un premier temps, le principe de cette technique brièvement et nous donnerons par la suite les modèles théoriques qui vont nous permettre d'analyser et de comprendre nos résultats expérimentaux.

3.3.1 Principe expérimental

La technique de spectroscopie par contact ponctuel repose sur la réalisation d'un contact entre deux métaux ou bien entre un métal et un supraconducteur formant ainsi une jonction N/N ou N/S. La taille de la jonction (ou du contact) doit être comparable ou inférieure au libre parcours moyen de l'électron dans les métaux étudiés pour éviter d'observer de la diffusion dans le contact en superposition avec la physique étudiée.

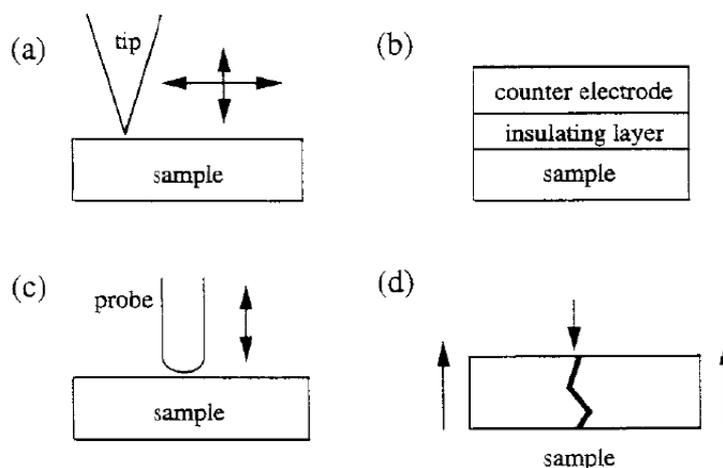


FIGURE 3.7 – Différentes techniques pour fabriquer des contacts ponctuels (a) STM (b) Dépôt de couches minces (c) Contact ponctuel par pointe métallique : *needle-anvil* (d) Brisure d'échantillon *in situ* : *Break junction*. Image reproduite de [76].

Il existe différentes techniques pour réaliser des contacts ponctuels (Figure 3.7). Dans la section précédente nous avons parlé du microscope à effet

tunnel (STM), où la pointe métallique n'est pas en contact avec l'échantillon. Il est toutefois possible d'approcher la pointe du microscope de la surface de l'échantillon et créer un contact ponctuel. La différence de cette technique avec celle du *needle-anvil* est que cette dernière ne permet pas de balayer la surface de l'échantillon. Ces techniques sont non-destructives contrairement à la méthode du *break junction* qui consiste à briser l'échantillon *in-situ* de façon contrôlée sous vide et à basse température. On peut aussi créer des jonctions en déposant une couche isolante oxydée entre deux couches métalliques. L'épaisseur de la couche isolante doit être contrôlée afin d'éviter des courts circuits ou au contraire, une résistance tunnel trop grande.

Pour mesurer nos échantillons, nous avons fabriqué des jonctions N/S (aussi appelées contacts ponctuels '*soft*' [31]) avec une pointe métallique en or, collée à la laque d'argent sur différentes faces des supraconducteurs étudiés. Cette méthode ne permet pas d'avoir un contact de taille comparable au libre parcours moyen, mais elle fournit l'information spectroscopique nécessaire. En effet, pour des jonctions N/S, il a été montré théoriquement que la présence de diffusion dans le contact (lorsque la taille du contact est plus grande que le libre parcours moyen), peut être modélisée par le changement de la transparence de la barrière⁴ Z comme le montre la Figure 3.8 (voir section 4.4.2 dans [31]).

Pour les jonctions N/N (ou dans le cas des jonctions N/S soumises à un champ magnétique fort ou une température élevée), la technique du contact ponctuel '*soft*' peut permettre d'extraire l'information malgré la taille du plot de la laque d'argent. Ceci suggère qu'à une échelle microscopique, le contact électrique se produit par des canaux de conduction parallèles reliant la surface de l'échantillon avec des grains de la laque d'argent dont la taille est de 2 - 10 μm [31].

3.3.2 La réflexion d'Andreev

A l'interface entre un métal normal et un supraconducteur, un électron ayant une énergie E inférieure à l'énergie du gap supraconducteur Δ ne peut

4. Cette notion sera évoquée plus tard.

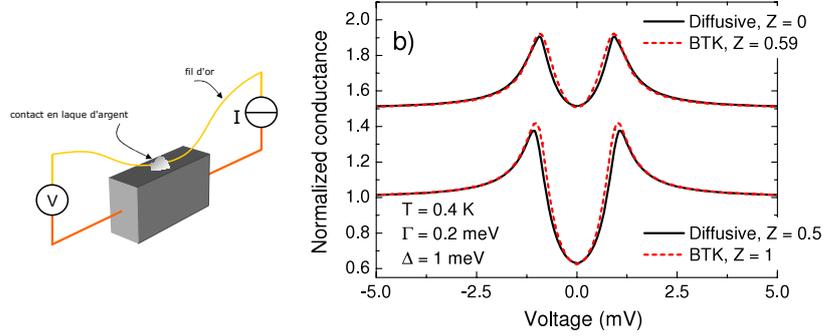


FIGURE 3.8 – (à gauche) Schéma de principe d’un contact ponctuel ‘soft’ en laque d’argent, le régime de conduction dans ce type de contact peut présenter de la diffusion. (à droite) Comparaison entre la conductance d’une jonction avec contact diffusif (trait plein) et la conductance donnée par le modèle (BTK) balistique. Cette comparaison est donnée pour deux transparences de barrière différentes ce qui montre que le choix d’un Z effectif suffit pour modéliser un contact diffusif. Images reproduites de [31].

pas être transmis. Pour former une paire de Copper (Figure 3.9) dans le supraconducteur, l’électron incident devra être réfléchi en un trou de spin opposé⁵ dans le métal normal [77]. Ce processus est appelé Réflexion d’Andreev [78].

Dans la Figure 3.10, on note que pour le cas idéal d’une barrière transparente ($Z = 0$) entre le métal normal et le supraconducteur, on observe une conductance G deux fois plus grande que la conductance normale G_N ($eV \gg \Delta$) pour les énergies $eV < \Delta$. Dans le cas d’une barrière non transparente ($Z \neq 0$), les réflexions d’Andreev sont partiellement supprimés et les spectres de conductance s’approchent progressivement des spectres obtenus pour des jonctions tunnel (N/I/S), où on observe des pics de conductances à des énergies $eV = \pm\Delta$.

Dans la section suivante nous allons présenter le modèle théorique qui nous a permis de tracer les caractéristiques de la conductance de la Figure 3.10. Ce modèle a été développé par Blonder, Tinkham et Klapwijk (BTK) [30], pour décrire le transport électrique à l’interface N/S.

5. Pour compenser la différence de charge et d’énergie.

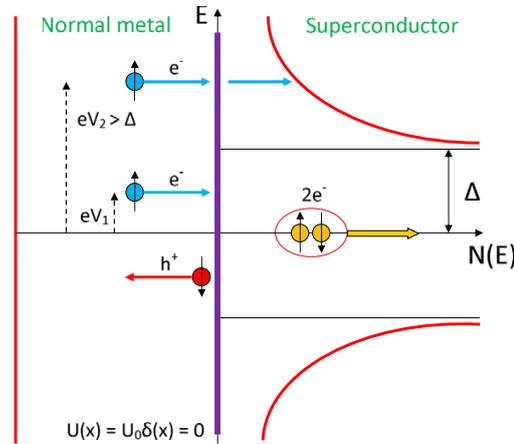


FIGURE 3.9 – Reflexion d’Andreev à l’interface entre un métal normal et un supraconducteur pour $eV_1 < \Delta$ et transmission pour $eV_2 > \Delta$. La barrière est supposée transparente ($Z=0$). Image reproduite de [31].

3.3.3 Le modèle Blonder-Tinkham-Klapwijk (BTK)

Dans le modèle BTK, la barrière entre un métal normal et un supraconducteur est représentée par un potentiel répulsif $U\delta(x)$ localisé à l’interface. Elle entre dans les calculs par le biais du paramètre Z associé à la transparence de la barrière (plus Z est petit, plus la barrière est transparente) [31]. Ce paramètre devait à l’origine représenter l’effet d’une couche d’oxyde dans un contact ponctuel, le désordre localisé dans le col court d’un *microbridge* ou encore la barrière d’oxyde intentionnelle dans une jonction tunnel [30].

A l’interface entre un métal normal et un supraconducteur, la réflexion d’Andreev n’est pas le seul processus qu’un électron incident puisse subir à l’interface. Selon le modèle BTK, il existe quatre possibilités (Figure 3.11) :

- A : La Réflexion Andreev.
- B : La Réflexion ordinaire.
- C : La Transmission ordinaire.
- D : La Transmission sous forme d’une quasi-particule de type trou.

Blonder, Tinkham et Klapwijk, ont calculé les probabilités associées aux

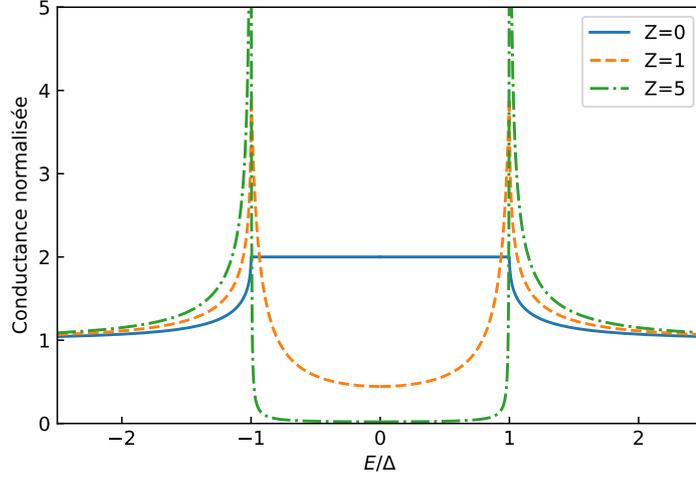


FIGURE 3.10 – Caractéristiques de la conductance différentielle normalisée, à basse température, pour différentes barrières Z obtenues par le modèle BTK pour un contact ponctuel entre un métal normal et un supraconducteur de gap s ($Z = 0$ pour une jonction N-S idéale et $Z = 5$ jonction tunnel N-I-S).

différents processus, à température nulle, en fonction de la transparence de la barrière et de l'énergie de l'électron incident (Figure 3.12).

Lorsque la barrière de potentiel est grande, la probabilité d'avoir une réflexion ordinaire est importante et augmente avec Z . En diminuant la hauteur de la barrière, le processus de la réflexion d'Andreev n'est plus négligeable et devient important à des énergies $E < \Delta$. A des énergies $E > \Delta$, et dans le cas théorique d'une barrière transparente ($Z = 0$), la probabilité d'une réflexion Andreev diminue au profit de la probabilité d'une transmission ordinaire. La probabilité d'une transmission sous forme d'une quasi-particule de type trou est faible dans tous les cas, et est nulle pour $E < \Delta$ [31, 80]. La somme des quatre probabilités $A(E) + B(E) + C(E) + D(E) = 1$ et leurs amplitudes sont calculées en résolvant l'équation Bogoliubov-De Gennes avec les conditions aux limites appropriées en fonction de l'énergie pour toute valeur du paramètre Z . On peut ainsi montrer que l'expression du courant total à travers

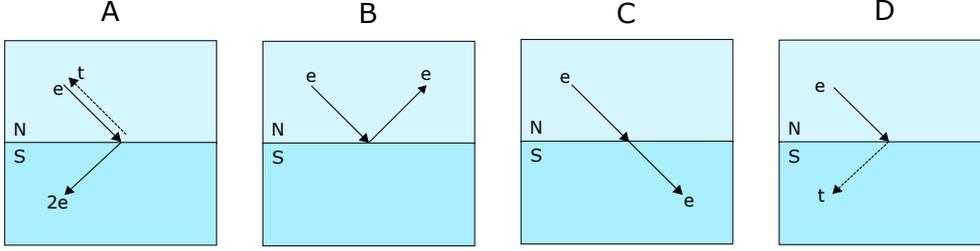


FIGURE 3.11 – Schémas représentant les quatre processus possibles pour un électron à l'interface N/S.

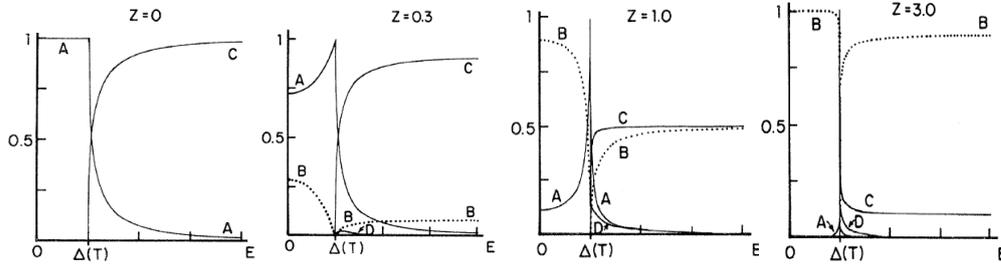


FIGURE 3.12 – Les probabilités des quatre processus possibles pour un électron à l'interface N/S en fonction de la transparence de la barrière et de l'énergie de la particule incidente [79].

la jonction, à $T = 0$, est donnée par [30] :

$$I_{NS} = I_0 \int_{-\infty}^{+\infty} [f(E - eV) - f(E)][1 + A(E) - B(E)] dE \quad (3.8)$$

où $f(E)$ est la fonction de distribution de Fermi, $A(E)$ et $B(E)$ sont les coefficients donnant la réflexion d'Andreev et la réflexion ordinaire. La quantité $[1 + A(E) - B(E)]$ représente la probabilité de transmission et I_0 est une constante dépendant de la surface du contact, de la densité d'états et de la vitesse de Fermi.

Le résultat obtenu suite à une spectroscopie par contact ponctuel est la conductance différentielle normalisée $G(V)$. Cette quantité est donnée par le rapport entre la conductance de la jonction dI_{NS}/dV et la conductance de la même jonction à l'état normal dI_{NN}/dV .

3.4 Résultats expérimentaux dans le H_8Br

Nous avons mesuré plusieurs échantillons appartenant à la famille $\kappa(BEDT-TTF)_2X$ en changeant d'anion X à chaque fois. Les résultats les plus pertinents ont été observés dans le H_8Br . Les mesures ont été effectuées selon différentes faces décrites par des directions \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} . Il faut noter qu'il ne s'agit pas des axes cristallographiques. Nous choisirons \vec{c} , l'axe définissant l'épaisseur de l'échantillon. Sauf mention contraire, le champ magnétique sera toujours parallèle à \vec{c} .

3.4.1 Définition des configurations de mesure

Dans la Figure 3.13, nous présentons les différentes directions où les mesures de la conductance ont été effectuées sur l'échantillon étudié. Comme on peut le voir sur la photo de la Figure 3.13, nous avons utilisé des fils d'or collés à la laque d'argent sur différentes faces du cristal. Nous utilisons ces fils pour appliquer un courant I^+ , définir une masse I^- pour fermer le circuit, et nous mesurons la différence de potentiel $V^+ - V^-$. Nous montrerons par la suite, la conductance différentielle obtenue pour quatre configurations de branchement de fils, chacune correspondant à une couleur de face, annotées dans la Figure 3.13.

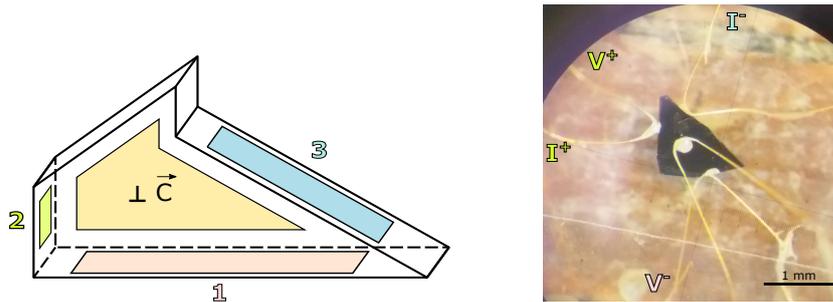


FIGURE 3.13 – (à gauche) Schéma représentant les quatre faces de l'échantillon : 1, 2 et 3 choisies pour des mesures selon le plan (\vec{a}, \vec{b}) , et $//\vec{c}$ pour la mesure selon l'axe \vec{c} . (à droite) Une photo de l'échantillon mesuré prise sous microscope avec un grossissement $\times 40$. Sur la photo, on indique la configuration de branchement des fils permettant de mesurer la conductance différentielle suivant la direction 2 selon plan (\vec{a}, \vec{b}) .

Pour chaque configuration, nous utilisons un fil plié en deux et collé sur un plot de laque d'argent pour définir I^+ et V^+ sur la face qu'on veut sonder et nous utilisons deux faces *différentes* pour définir V^- et I^- . Il s'agit d'une mesure en trois points. De façon générale, en utilisant ce type de montage on mesure une résistance de contact en série avec la résistance de l'échantillon étudié. Dans notre cas, à basse température, notre échantillon étant supraconducteur, nous mesurons la résistance de l'interface⁶ N/S. Les configurations de mesure sont choisies de sorte que I^- et V^- donnent la résistance de contact la plus faible à température ambiante. Le choix des faces utilisées pour ces deux contacts n'a pas d'influence sur l'interprétation physique de la mesure, en supposant que la tension sur chacune des faces du cristal est la même pour un supraconducteur.

3.4.2 Conductance différentielle en fonction de la température et du champ magnétique

Nous avons mesuré la conductance différentielle dans H_8Br en fonction de la tension appliquée sur l'échantillon. Cette conductance a été mesurée pour différentes températures et champs magnétiques selon quatre configurations.

La Figure 3.14 présente les résultats obtenus selon la configuration transverse (I^+ et V^+ sur la face perpendiculaire au vecteur \vec{c}). Comme attendu, à fortes tensions, la conductance différentielle tend vers une constante G_N , la conductance à l'état normal. Aux températures élevées ou champs magnétiques forts, cette limite est atteinte plus vite, à des tensions plus basses. A 100 mK, on observe deux pics de conductance symétriques par rapport à la tension nulle. En augmentant la température ou le champ magnétique, leurs amplitudes diminuent et ainsi que la distance qui les sépare. A haute température ou sous champ magnétique fort, ce doublet de pics se réduit en un seul pic de conductance à tension nulle. La forme des pics observée à basse température ne ressemble pas aux pics obtenus en Figure 3.10, pour une réflexion d'Andreev dans un supraconducteur de gap s isotrope. Nous discuterons cette forme dans la section suivante.

6. L'interface entre la laque d'argent et le supraconducteur

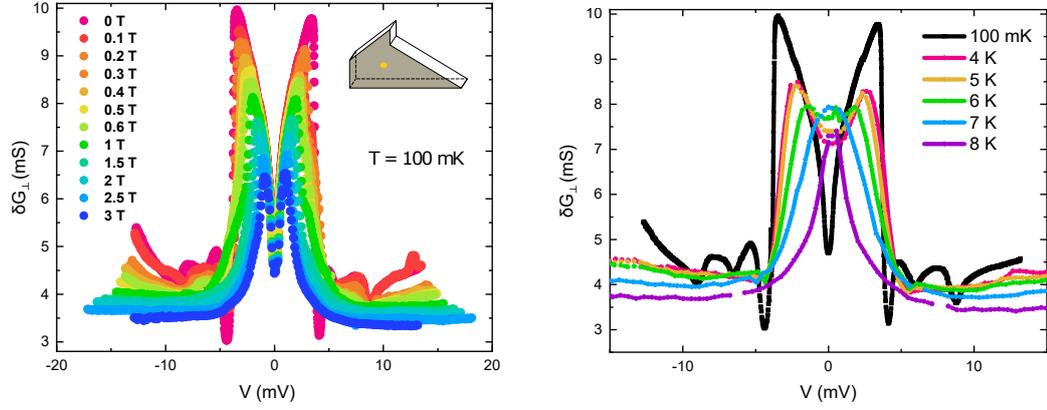


FIGURE 3.14 – Mesure de la conductance différentielle (transverse) suivant une direction perpendiculaire au plan (\vec{a}, \vec{b}) , comme schématisé dans l’encart, (à gauche) en fonction du champ magnétique allant de 0 T à $H = 3$ T mesurée à $T = 100$ mK et (à droite) en fonction de la température allant de 100 mK à 8 K à champ magnétique nul.

La Figure 3.15, montre les résultats obtenus en mesurant la conductance différentielle $\delta G_{1//}$ selon la première des trois configurations longitudinales. Contrairement à la figure précédente, la conductance ne tend pas vers une constante à forte tension⁷, même pour des températures et champs élevés. Or, on s’attend pour une jonction N/I/N à mesurer une conductance indépendante de la tension (voir Équation (3.6)). Cette dépendance en tension vient sans doute de la qualité du contact à l’interface entre le cristal et la laque d’argent. Cependant, cette dépendance en tension est relativement régulière : la conductance augmente quasi-linéairement avec la valeur absolue de la tension. On peut donc extraire des informations sur les gaps visibles à basse température et champ magnétique nul, comme on le discutera dans la section suivante.

La mesure de la conductance différentielle $\delta G_{2//}$ selon la deuxième direction longitudinale (Figure 3.16) donne des courbes qui évoluent rapidement avec le champ magnétique. Pour des champs magnétiques faibles, la conductance présente une structure complexe dans laquelle nous essayerons d’identifier des gaps. En fonction de la température, on voit apparaître un

7. Par précaution, nous ne sommes pas allés plus loin en tension pour éviter de détruire l’échantillon.

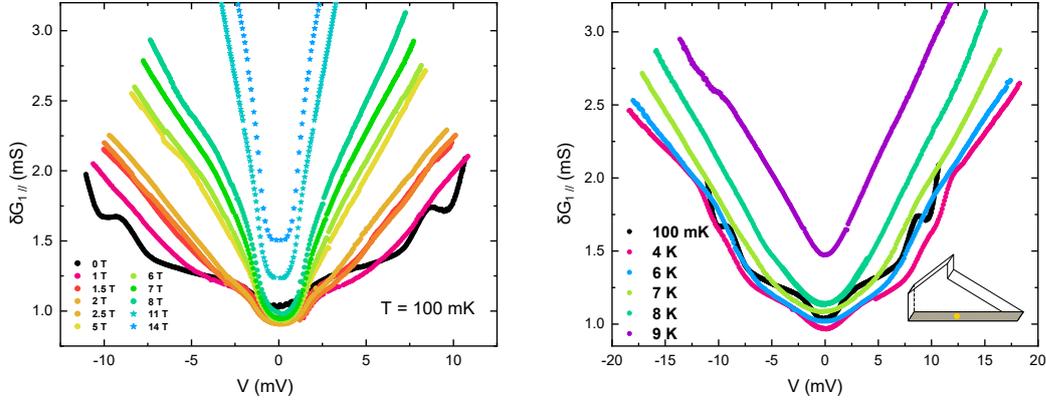


FIGURE 3.15 – Mesure de la conductance différentielle (longitudinale) suivant la direction 1 dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) , comme schématisé dans l’encart, en fonction du champ magnétique allant de 0 T à $H=14$ T mesurée à $T=100$ mK (à gauche) et en fonction de la température allant de 100 mK à 9 K (à droite).

pic à tension nulle dont l’amplitude diminue en augmentant la température. Il faut noter que ce pic résulte de la fermeture de gaps comme on l’a vu pour la configuration transverse (Figure 3.14) en fonction de la température. Ceci se confirme pour les mesures à des champs intermédiaires ($2\text{ T} < H < 5\text{ T}$) où on voit que les gaps se referment et font apparaître un pic à tension nulle.

La dernière configuration longitudinale (Figure 3.17) mesure la conductance $\delta G_{3//}$ selon une face faisant un angle $\approx 45^\circ$ par rapport aux deux faces précédentes. Le comportement de la conductance sur cette face est très similaire à celui observé dans la configuration transverse (Figure 3.14). Contrairement aux deux autres configurations longitudinales, ici, on n’enregistre pas de dépendance en tension à forts champs ou températures élevées. On pense que ceci est dû à un bon contact à l’interface entre l’électrode et le cristal.

3.4.3 Discussion et interprétations

Nous avons observé deux comportements différents pour la conductance différentielle en fonction de la tension lorsque l’échantillon est à l’état normal. Dans un premier temps, nous discuterons le cas où la conductance à l’état normal est indépendante de la tension appliquée. On remarque que dans ce

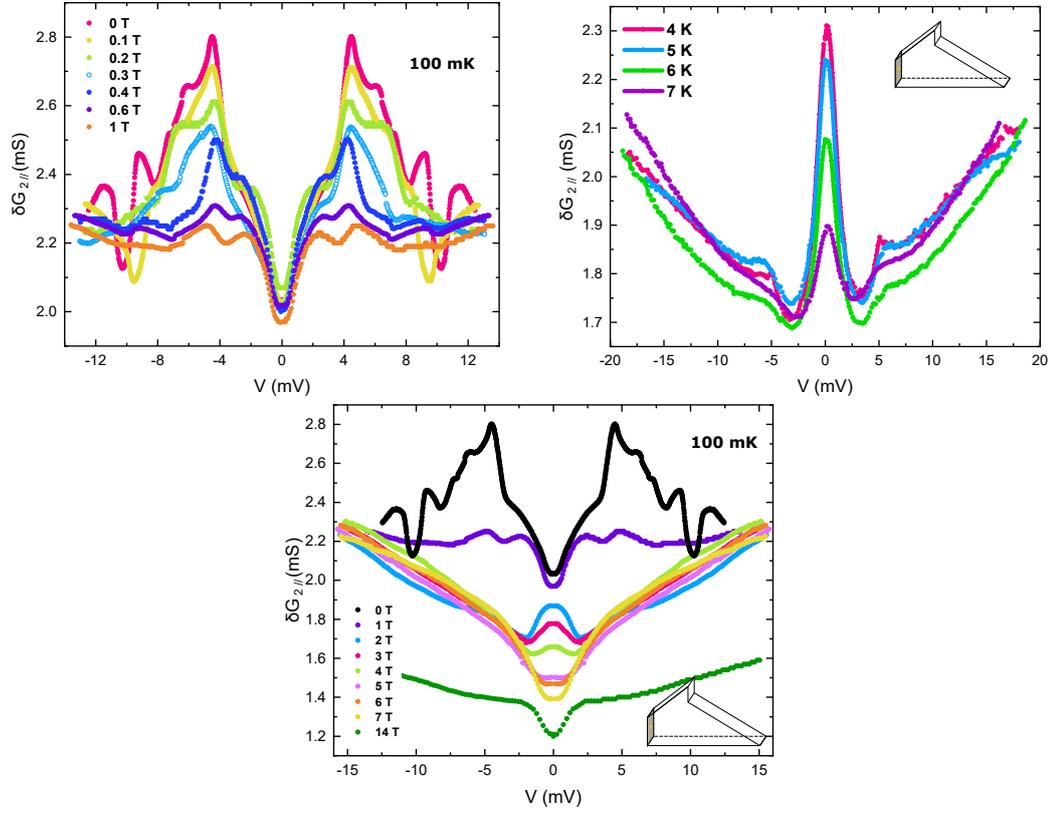


FIGURE 3.16 – Mesure de la conductance différentielle (longitudinale) suivant la direction 2 dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) , comme schématisé dans l’encart, en fonction du champ magnétique allant de 0 T à $H = 14$ T mesurée à $T = 100$ mK (à gauche et en bas) et en fonction de la température allant de 4 K à 7 K (à droite).

cas, la conductance à l’état supraconducteur présente des pics d’amplitude environ double par rapport à la conductance à l’état normal. Ceci s’explique par la présence de réflexion d’Andreev. Dans un deuxième temps, nous étudierons les cas qui donnent une conductance à l’état normal qui dépend de la tension.

Présence de réflexion d’Andreev : Analyses

Comme évoqué dans la Section 3.3.3 la transparence de la barrière à l’interface N/S peut être modélisée par un paramètre Z . Pour des énergies $E < \Delta$, la réflexion d’Andreev est d’autant plus probable que Z est pe-

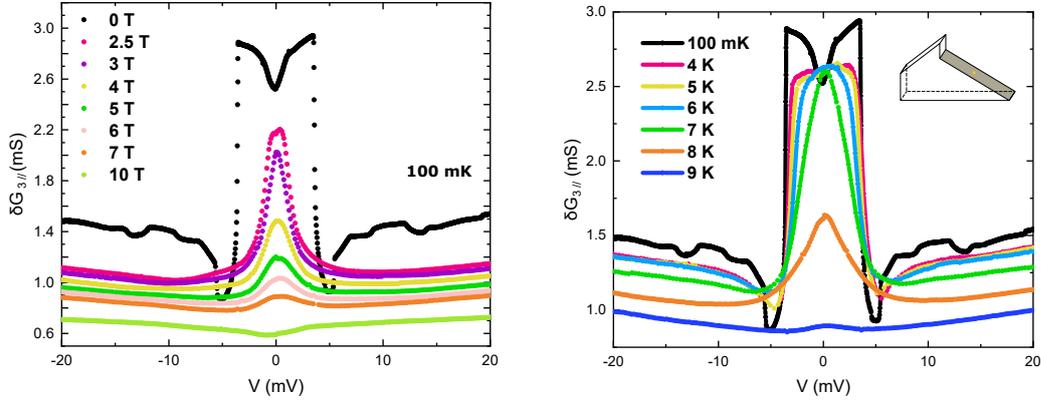


FIGURE 3.17 – Mesure de la conductance différentielle (longitudinale) suivant la direction 3 dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) , comme schématisé dans l’encart, en fonction du champ magnétique allant de 0 T à $H = 10$ T mesurée à $T = 100$ mK (à gauche) et en fonction de la température allant de 100 mK à 9 K (à droite).

tit (limite de la barrière transparente). Ce phénomène se manifeste par une conductance différentielle deux fois plus grande dans le gap par rapport à la conductance différentielle à l’état normal $E \gg \Delta$ (voir Figure 3.10). Expérimentalement, nous avons observé cette conductance doublée pour deux configurations (voir Figures 3.14 et 3.17).

Nous avons essayé de comparer nos résultats expérimentaux avec le modèle BTK. Or, ce modèle [30] repose sur plusieurs approximations et simplifications. Nous avons donc cherché des modèles théoriques [31, 79] qui ont été proposés pour pousser les limites de BTK. Ces modèles nous permettent de calculer des conductances pour des gaps de symétrie non s , de prendre en compte l’angle d’incidence θ sur l’interface N/S et de considérer des matériaux non unidimensionnels (voir Annexe A.1). Il est aussi possible de prendre en compte une température non nulle en utilisant une fonction de Fermi qui élargit légèrement les données spectroscopiques, mais l’effet est négligeable à notre échelle.

Nous avons tracé les extensions du modèle BTK pour la configuration transverse (Figure 3.18) et pour la configuration longitudinale (Figure 3.20). Nous utilisons des résultats expérimentaux bruts, et nous multiplions les résultats théoriques normalisés à 1 par une constante donnée par la conduc-

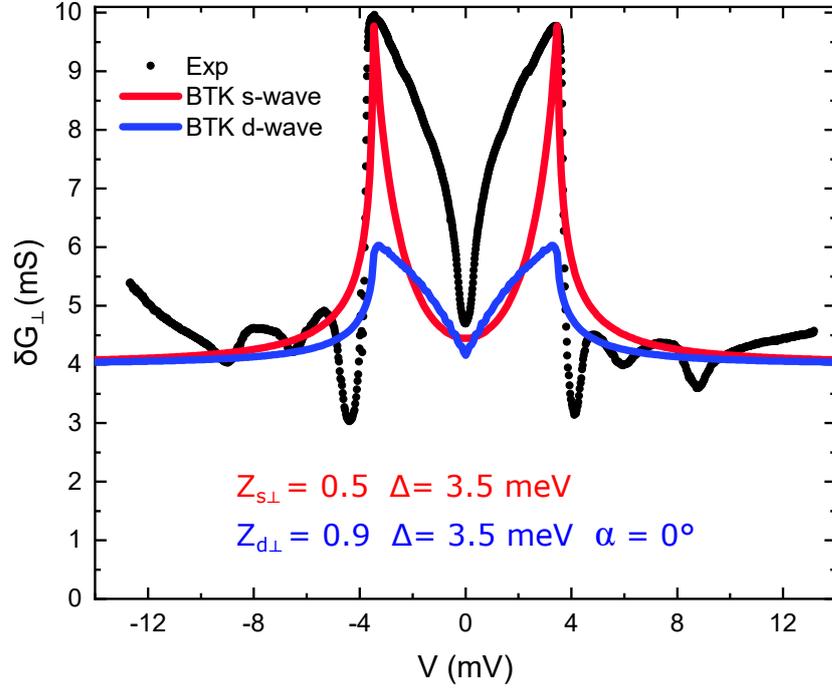


FIGURE 3.18 – Comparaison de la conductance différentielle mesurée selon la configuration transverse à 100 mK et à champ nul (symboles fermés en noir), avec le modèle théorique BTK. En rouge, le tracé du modèle avec un gap de symétrie isotrope, en prenant $Z = 0.5$ et $\Delta = 3.5$ meV calculé à température nulle. En bleu, le tracé du modèle BTK, avec un gap de symétrie $d_{x^2-y^2}$, en prenant $Z = 0.5$ et $\Delta = 3.5$ meV et $\alpha = 0^\circ$ calculé à température nulle

tance à l'état normal enregistrée à des tensions suffisamment élevées ($G_{\text{Norm}\perp} = 4$ mS et $G_{\text{Norm}3\parallel} = 1.25$ mS). Nous nous focalisons sur les pics de conductance les plus intenses, autour de la tension nulle, là où se produit la réflexion d'Andreev. Ceci définit une valeur pour le gap supraconducteur à utiliser dans les modèles d'une valeur $\Delta = 3.5$ meV. De façon générale, le modèle BTK et ses extensions avec un gap de symétrie s pure ou $d_{x^2-y^2}$ pure ne permettent pas de reproduire les petites structures qui apparaissent en dehors du gap $\Delta = 3.5$ meV où la probabilité d'une réflexion d'Andreev tend vers zéro.

Pour une symétrie $d_{x^2-y^2}$, le gap s'écrit : $\Delta(\theta) = \Delta_0 \cos(2\theta - 2\alpha)$ [79]. A tension nulle, la conductance présente un pic pour toute valeur de α non nulle [79], où α est l'angle entre la normale à l'interface N/S et l'axe \vec{x} du supraconducteur (voir Figure 3.19). Nous avons donc choisi $\alpha = 0$ pour

reproduire le creux qu'on observe systématiquement dans nos données expérimentales.

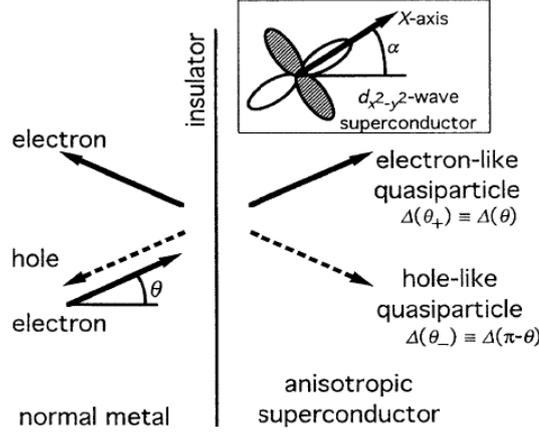


FIGURE 3.19 – Illustration des processus de réflexion et de transmission à l'interface. Les angles θ et α représentent l'angle d'incidence sur l'interface N/S et l'angle entre la normale à l'interface et l'axe \vec{x} du supraconducteur de symétrie $d_{x^2-y^2}$ respectivement. (Reproduit de [79])

Pour la configuration transverse, nous avons appliqué le modèle BTK pour une symétrie de gap type s isotrope en choisissant $Z = 0.5$ ⁸. Nous obtenons une structure ayant la même amplitude que la conductance mesurée expérimentalement à 100 mK avec une concavité différente. Nous avons mesuré une conductance ayant une courbure concave autour de la tension nulle alors que le modèle pour un gap s donne une courbure convexe.

Pour la symétrie type $d_{x^2-y^2}$, nous réussissons à reproduire une courbure de la même concavité, avec cependant une amplitude plus petite.

Pour la configuration longitudinale correspondant à la face 3 (Figure 3.20), nous avons tracé le modèle BTK pour une symétrie de gap type s pour deux valeurs de Z . Dans un premier temps, nous avons pris $Z = 0.5$ avec $\Delta = 3.5$ meV, pour obtenir la même amplitude des pics de la conductance que celle mesurée expérimentalement. Cette valeur de Z donne une conductance faible à tension nulle. Dans un deuxième temps, en utilisant $Z = 0.2$

8. Nous avons calculé la conductance en nous basant sur le modèle BTK 1D. L'utilisation d'un modèle 3D pour un gap s donnerait la même conductance, avec un Z effectif corrigé (voir section 4.3.2 dans [31]).

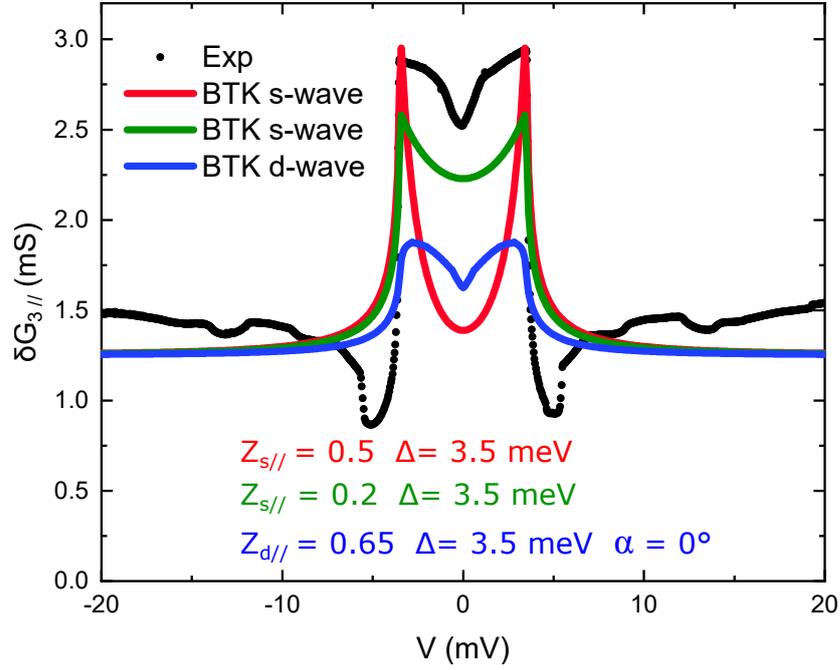


FIGURE 3.20 – Comparaison de la conductance différentielle mesurée selon une configuration longitudinale à 100 mK et à champ nul (symboles en noir), avec le modèle théorique BTK. En rouge et en vert, les tracés du modèle avec un gap de symétrie s isotrope, en prenant $Z = 0.5$ et $Z = 0.2$ respectivement avec $\Delta = 3.5$ meV calculé à température nulle. En bleu, le tracé du modèle BTK, avec un gap de symétrie $d_{x^2-y^2}$, en prenant $Z = 0.65$, $\Delta = 3.5$ meV et $\alpha = 0^\circ$ calculé à température nulle

donc en simulant une barrière plus transparente, nous obtenons une forme de conductance plus proche des données expérimentales, mais une amplitude plus faible. La concavité du modèle de type s est toujours convexe, contrairement aux données expérimentales. Nous obtenons la bonne concavité avec le modèle de type $d_{x^2-y^2}$, avec $Z = 0.65$ avec encore une fois une amplitude théorique sous-estimée.

Présence de réflexion d'Andreev : Conclusions

L'application du modèle théorique BTK, et ses extensions sur nos résultats expérimentaux, tracés dans les Figures 3.18 et 3.20, nous permet d'évaluer la symétrie du gap supraconducteur obtenu autour de la tension nulle à

$\Delta = 3.5$ meV. Nous constatons que le modèle BTK pour une symétrie type s ne reproduit pas parfaitement nos résultats expérimentaux. L'application du modèle avec une symétrie $d_{x^2-y^2}$ se rapproche assez bien de nos données mais présente des amplitudes sous estimées. Il ne s'agit donc ni d'une symétrie s pure ni d'une symétrie $d_{x^2-y^2}$ pure. Pour aller plus loin, il faudra implémenter des gaps mixtes (sous forme d'une somme de deux ou plusieurs gaps de symétries différentes : s isotrope, s anisotrope ou $d_{x^2-y^2}$).

Le choix de configurations différentes est en quelque sorte un bon moyen de vérification de la reproductibilité et de la robustesse de nos résultats expérimentaux. En effet, nous avons observé la même amplitude de gap supraconducteur $\Delta = 3.5$ meV dans deux configurations de directions qualitativement distinctes. Malgré la taille macroscopique des contacts en laque d'argent réalisés à la main, les valeurs de Z que nous avons dû utiliser pour ajuster au mieux nos données expérimentales sont relativement petites $0.2 \leq Z \leq 0.9$. La barrière de ces jonctions N/S est donc très proche de la limite théorique d'une barrière parfaitement transparente ($Z = 0$). Microscopiquement, en terme de canaux de conduction [81], les petites valeurs de Z correspondent à des canaux bien transmis⁹. Ces canaux étant parallèles, la contribution des canaux dont la probabilité de transmission est faible, est négligeable. Il suffit d'avoir un grain de la laque d'argent en bon contact avec le cristal pour obtenir un canal bien transmis. Ceci pourrait expliquer comment on a obtenu des Z petits sur deux faces différentes de notre échantillon.

Absence de réflexion d'Andreev : Analyses

Nous discutons dans cette partie le comportement de la conductance observé dans deux configurations longitudinales pour les faces 1 et 2 (voir la Figures 3.15 et 3.16). Dans ces figures, nous ne retrouvons pas la signature expérimentale de la réflexion d'Andreev où la conductance au voisinage d'une tension nulle est doublée par rapport à celle mesurée à des tensions plus grandes (à l'état normal). Nous sommes donc dans la limite $Z \gg 1$ représentée dans la Figure 3.10. Le fait d'avoir des conductances mesurées suivant les

9. Un canal de probabilité de transmission $P=1$ porte une conductance $G_0 = \frac{e^2}{h} \approx \frac{1}{25} \text{k}\Omega$

quatre configurations sont dans la même gamme pourrait être surprenant. Nous pouvons expliquer ceci en imaginant qu'on puisse avoir dans un cas quelques canaux bien transmis ($Z \ll 1$) et dans l'autre beaucoup de canaux mal transmis ($Z \gg 1$).

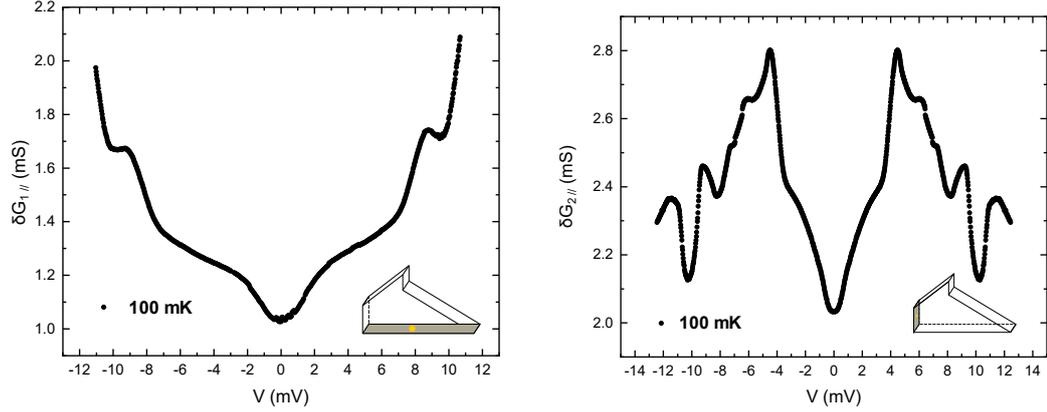


FIGURE 3.21 – Mesure de la conductance différentielle longitudinale suivant deux directions différentes indiquées dans l’encart à $T = 100$ mK et à champ magnétique nul.

Dans la Figure 3.21, nous rappelons nos résultats obtenus à $T = 100$ mK à champ magnétique nul. Comme évoqué plus haut, la conductance à l’état normal devrait être constante. Or, ce n’est pas le cas ici, en particulier dans la Figure 3.15, où la conductance augmente avec la tension, le champ magnétique et la température. Nous ne pouvons donc pas présenter des conductances normalisées, ce qui aurait permis des comparaisons directes avec la théorie sur *toute* la gamme de tension mesurée. Il est toutefois possible de comparer nos données expérimentales brutes dans la région supraconductrice, à des énergies inférieures au gap.

Nous utilisons la théorie décrite par D. Guterding *et al.* [32] pour une expérience de STM sur un cristal de H_8Br . Ils donnent l’expression suivante pour décrire la densité d’états locale $\rho_{qp}(E)$ des quasi particules :

$$\rho_{qp}(E, \Gamma) \propto \sum_{\vec{k}} \operatorname{Re} \frac{|E + i\Gamma|}{\sqrt{(E + i\Gamma)^2 - \Delta(\vec{k})^2}} \quad (3.9)$$

où Γ est un paramètre phénoménologique introduit par Dynes *et al.* [82]

pour modéliser le temps de vie fini des quasi particules et $\Delta(\vec{k})$ est le gap supraconducteur. Ce gap a été obtenu par calcul [83]. Les auteurs de la théorie avaient prédit trois formes de gap différentes. Les mesures de STM récentes, confortent la symétrie $s_{\pm} + d_{x^2-y^2}$ à huit noeuds de gap. Ce gap et ρ_{qp} sont tracés dans la Figure 3.22.

Comme dans l'Équation (3.5), on peut obtenir la conductance normalisée à partir de ρ_{qp} , les auteurs proposent l'expression suivante :

$$G_N(V) \propto \int_{-\infty}^{\infty} dE [\rho_{qp}(E)(1-x) + x] \frac{-df(E+eV)}{dV} \quad (3.10)$$

où x est un paramètre allant de 0 à 1 qui sert à ajuster les données expérimentalement verticalement et f est la fonction de Fermi.

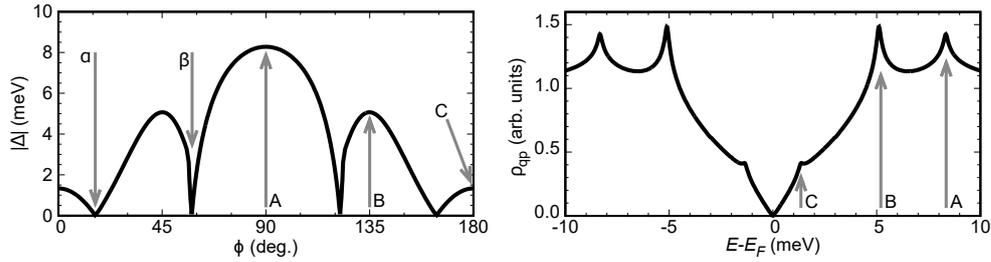


FIGURE 3.22 – (à gauche) La valeur absolue du gap supraconducteur tracé en fonction de l'angle ϕ dans le plan $k_x k_y$ obtenu par calcul *ab initio*. (à droite) La densité d'états des quasi particules tracée en fonction de l'énergie. A, B et C désignent les trois maxima des gaps supraconducteurs. (Reproduit de [32])

En utilisant ces deux expressions, Guterding *et al.*, ont comparé leur modèle théorique aux données expérimentales obtenues par STM. Afin d'avoir un meilleur ajustement, ils ont introduit des paramètres d'ajustement dans l'expression du gap supraconducteur théorique :

$$\Delta(\vec{k}) = \Delta_0 [c_{s1}(\cos k_x + \cos k_y) + c_{d1}(\cos k_x - \cos k_y) + c_{s2}(\cos k_x \cos k_y)] \quad (3.11)$$

Cette expression du gap est la somme d'un gap de symétrie s anisotrope

pondéré par c_{s1} , un autre gap de symétrie s anisotrope pondéré par c_{s2} et un gap de symétrie $d_{x^2-y^2}$ pondéré par c_{d1} . Dans la Figure 3.23, on voit que cette expression est en bon accord avec les mesures expérimentales de STM [32]. On remarque toutefois, l'absence du gap annoté "C" dans la Figure 3.22, tracé dans la Figure 3.23 en coordonnées polaires à $|\Delta| \approx 1$ meV.

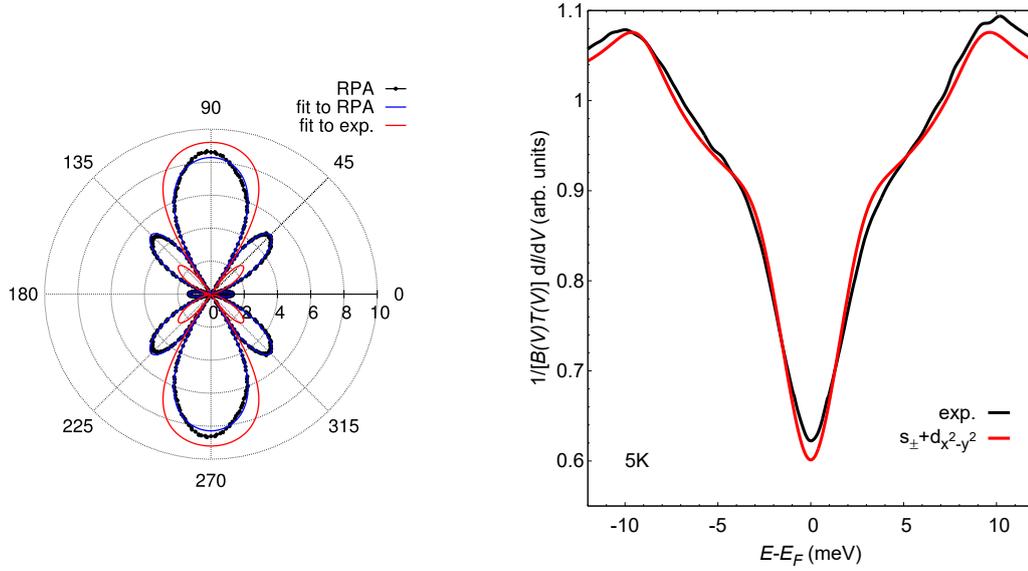


FIGURE 3.23 – (à gauche) La valeur absolue du gap supraconducteur tracé en fonction de l'angle ϕ dans le plan $k_x k_y$ en coordonnées polaires obtenu par calcul *ab initio* (en points noirs) où obtenu en ajustant les données expérimentales (ligne rouge). (à droite) Comparaison entre les données expérimentales mesurées par STM à 5 K et l'ajustement à partir des expressions théoriques, en utilisant $\Delta_0 = 12.218$ meV, $\Gamma = 0.69$ meV, $c_{s1} = -0.109$, $c_{s2} = -0.615$, $c_{d1} = -0.276$ et $x = 0.520$. (Reproduit du supplément de [32])

Nous avons testé ce modèle théorique pour ajuster nos données expérimentales obtenues pour deux configurations longitudinales différentes où la conductance différentielle présente un comportement similaire à celui observé dans les travaux de Guterding *et al.* [32] (voir Annexe A.2). Nous avons obtenu les résultats présentés dans les Figures 3.24 et 3.25. Les deux tracés présentés ont été réalisés avec des valeurs particulières. Ces valeurs n'ont pas été obtenues par un algorithme d'optimisation. Les coordonnées k_x et k_y de la surface de Fermi nous ont été aimablement fournis par D. Guterding.

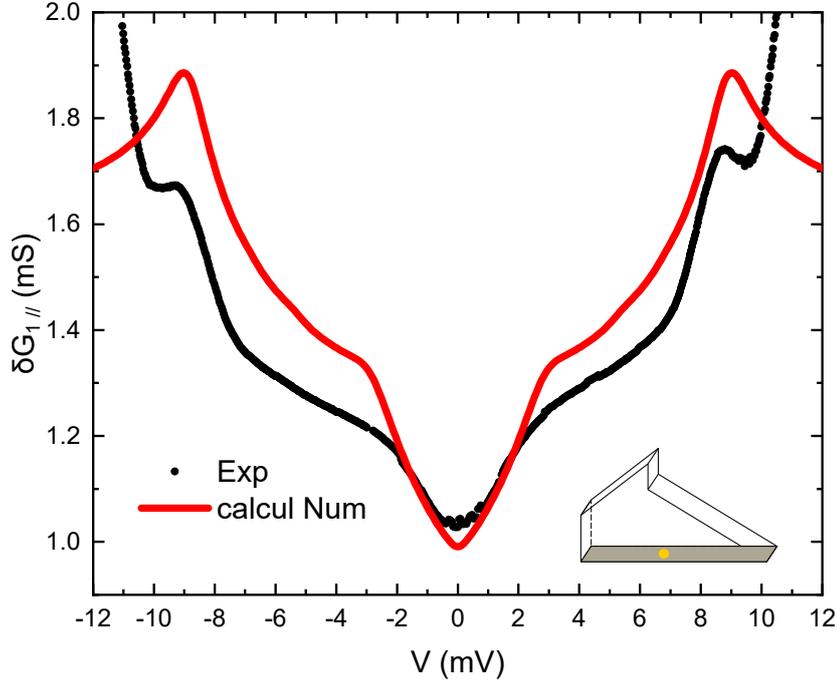


FIGURE 3.24 – Comparaison entre la mesure de la conductance différentielle longitudinale mesurée selon la direction indiquée dans l’encart à $T = 100$ mK avec le modèle théorique calculé à $T = 1$ K en utilisant $\Delta_0 = 17.875$ meV, $\Gamma = 0.5$ meV, $c_{s1} = -0.182$, $c_{s2} = -0.727$, $c_{d1} = -0.091$ et $x = 0.7$. Le tracé théorique a été déplacé vers le haut de 0.98 mS

Dans la Figure 3.24, nous enregistrons trois accidents dans la courbe de la conductance, à $V_A \approx 9$ meV, $V_B \approx 4.5$ meV et $V_C \approx 1$ meV que nous pouvons reproduire numériquement. L’ajustement n’est pas parfait, il pourrait être meilleur à fortes tensions en prenant en compte une conductance normalisée.

Dans la Figure 3.25, nous enregistrons davantage d’accidents et des structures plus fines que nous modélisons avec une valeur de Γ dix fois plus petite. En supposant que les accidents principaux arrivent aux mêmes tensions que ceux observés dans les autres configurations, nous obtenons une courbe qui ajuste bien la forme des gaps centraux à $V_C \approx 1$ meV et $V_B \approx 3.5$ meV. Le gap centré à $V_A \approx 8$ meV, est celui qui a la plus forte amplitude dans le tracé numérique contrairement à ce qu’on voit sur les données expérimentales. Nous n’avons pas pu diminuer son amplitude en explorant les paramètres du modèle.

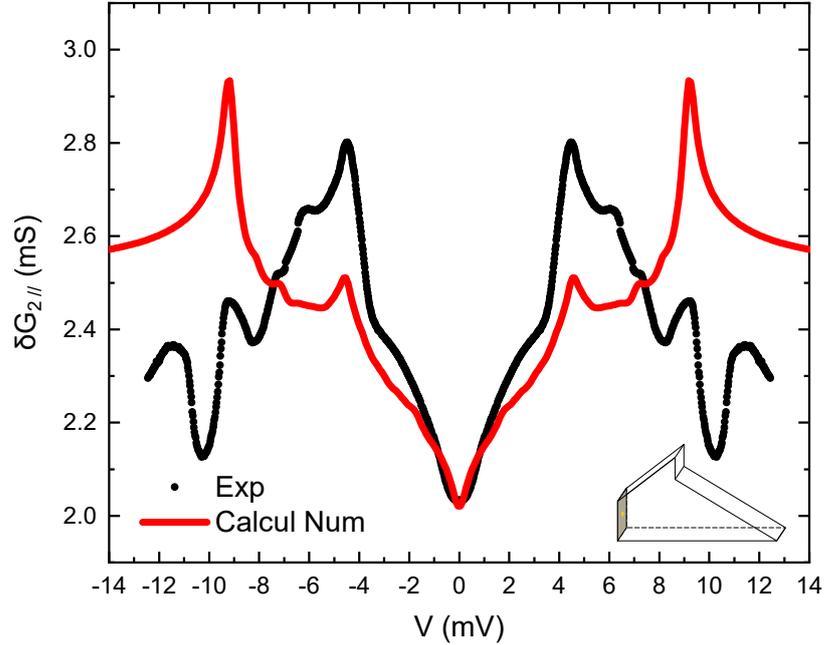


FIGURE 3.25 – Comparaison entre la mesure de la conductance différentielle longitudinale mesurée selon la direction indiquée dans l’encart à $T = 100$ mK avec le modèle théorique calculé à $T = 1$ K en utilisant $\Delta_0 = 18.3$ meV, $\Gamma = 0.045$ meV, $c_{s1} = -0.241$, $c_{s2} = -0.602$, $c_{d1} = -0.157$ et $x = 0.75$. Le tracé théorique a été déplacé vers le haut de 2 mS

Absence de réflexion d’Andreev : Conclusions

Le Tableau 3.2 présente une comparaison des paramètres d’ajustements utilisés pour comparer nos résultats obtenus suivant les deux configurations longitudinales avec les mesures STM.

Les faces étudiées sont perpendiculaires pour ces deux configurations. Nous pouvons comparer nos données expérimentales entre elles en nous basant sur les coordonnées polaires de la valeur absolue du gap (Figure 3.23). Nous remarquons que les amplitudes des deux gaps les plus à l’extérieur s’inversent en passant d’une configuration à l’autre. Ceci pourrait s’expliquer par la directivité du courant (voir section 4.3.2 dans [31]) en traversant l’interface N/S qui n’est pas prise en compte dans ce modèle.

Nous avons ajusté nos résultats avec un modèle théorique qui ne reproduit pas parfaitement nos données à fortes tensions mais qui reproduit assez

Résultats	T(K)	c_{s1}	c_{d1}	c_{s2}	Δ_0 (meV)	Γ (meV)	x
STM [32]	5	-0.109	-0.276	-0.615	12.218	0.690	0.520
$\delta G_{1\parallel}$	0.1	-0.182	-0.091	-0.727	17.875	0.5	0.7
$\delta G_{2\parallel}$	0.1	-0.241	-0.157	-0.602	18.3	0.045	0.75

TABLE 3.2 – Comparaison des paramètres d’ajustement entre les résultats obtenus par STM [32] et les nôtres.

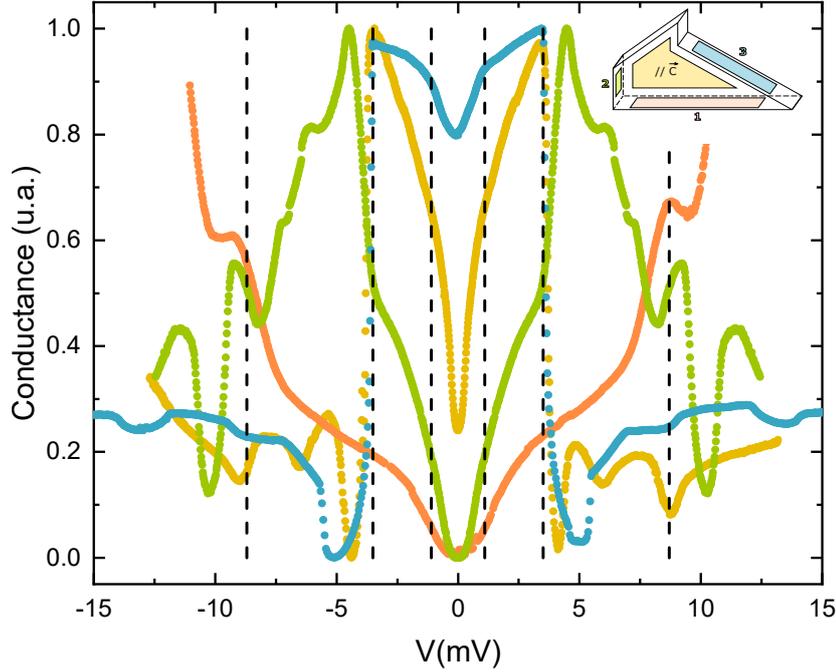


FIGURE 3.26 – Conductance remise à l’échelle pour comparer les quatre configurations de mesure entre elles. Les lignes verticales en tirets sont placés aux tensions $V_1 = \pm 1.1$ mV, $V_2 = \pm 3.5$ mV et $V_3 = \pm 8.7$ mV.

bien les structures observées. En mesurant la conductance selon deux directions longitudinales, on s’attendait à avoir la même allure dans les courbes. Cependant, les mesures expérimentales ont donné des allures différentes avec certains accidents qui se reproduisent aux mêmes tensions, et qui confirment donc les positions des gaps supraconducteurs. Dans la Figure 3.26, nous regroupons les conductances mesurées pour les quatre configurations étudiées et nous plaçons des lignes verticales pour repérer les structures communes qui signalent la présence de gaps.

Dans la Figure 3.27, à gauche, nous montrons la dépendance en température du gap mesuré selon la conductance transverse. La température des données expérimentales a été normalisée par $0.73T_c$ au lieu de $T_c = 11.5\text{ K}$ pour mieux ajuster le modèle théorique pour un gap s isotrope. Les auteurs de [32] ont aussi calculé la dépendance en température du gap en se basant sur une symétrie $d_{x^2-y^2}$. Leur calcul montre que la dépendance en température du gap ne permet pas de conclure sur le type de symétrie (voir Figure 3.27 à gauche).

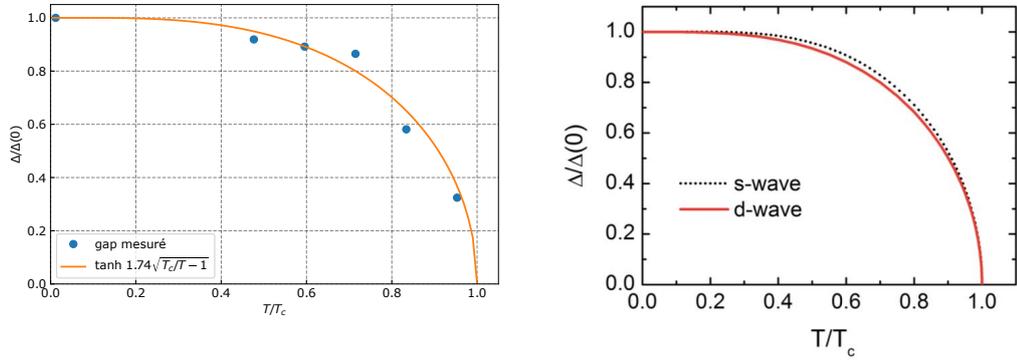


FIGURE 3.27 – (à gauche) Dépendance en température du gap normalisé $\Delta_2(T)/\Delta_2(0)$. La ligne représente la théorie BCS pour un gap s isotrope. (à droite) Comparaison de la dépendance en température du gap normalisé $\Delta(T)/\Delta(0)$ prédite par la théorie BCS pour une symétrie s isotrope et $d_{x^2-y^2}$. (Reproduit du supplément de [32])

3.5 Résultats expérimentaux dans le $\text{Cu}(\text{NCS})_2$

Chronologiquement, le $\text{Cu}(\text{NCS})_2$ est le premier échantillon que nous avons mesuré. Nous l'avons récupéré d'un jeu d'échantillons datant des années 80¹⁰, où de l'or avait été déposé par évaporation sur la face perpendiculaire au vecteur \vec{c} . Nous rappelons que nous appelons \vec{c} l'axe défini par l'épaisseur de l'échantillon et non pas l'axe cristallographique.

¹⁰ Les composés que nous étudions ont l'avantage de garder leurs propriétés sur de longues périodes de temps.

Comme il s'agit du premier échantillon mesuré, la méthode de mesure n'était pas parfaitement au point. Ce même échantillon a donc été mesuré plusieurs fois pour améliorer la résolution des données de spectroscopie en resserrant le pas en tension et explorer des gammes de tension différentes. Ceci nous a aussi permis de vérifier que les données sont globalement reproductibles.

3.5.1 Définition des configurations de mesure

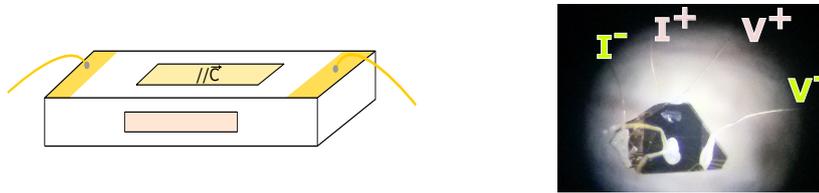


FIGURE 3.28 – (à gauche) Schéma représentant les deux faces étudiées de l'échantillon définissant une configuration transverse (parallèle à \vec{c}) et une configuration longitudinale (selon (\vec{a}, \vec{b})). Les deux surfaces dorées représentent un dépôt d'or par évaporation. (à droite) Photo de l'échantillon prise sous microscope avec un grossissement $\times 40$. Sur la photo on indique la configuration des fils permettant de mesurer la conductance pour la configuration longitudinale.

Nous avons mesuré la conductance différentielle du $Cu(NCS)_2$ selon deux configurations différentes (Figure 3.28). Nous définissons la configuration transverse par la configuration où la mesure est effectuée parallèlement à l'axe \vec{c} (I^+ et V^+ sur la face perpendiculaire au vecteur \vec{c}) et la configuration longitudinale, qui donne une conductance mesurée selon le plan (\vec{a}, \vec{b}) . Deux fils collés à la laque d'argent sur les dépôts d'or ont été utilisés pour définir I^- et V^- pour les deux configurations.

3.5.2 Conductance différentielle en fonction de la température et du champ magnétique

Les mesures de la conductance différentielle selon la configuration transverse (Figure 3.29), en fonction du champ magnétique allant de 0 T à 9 T,

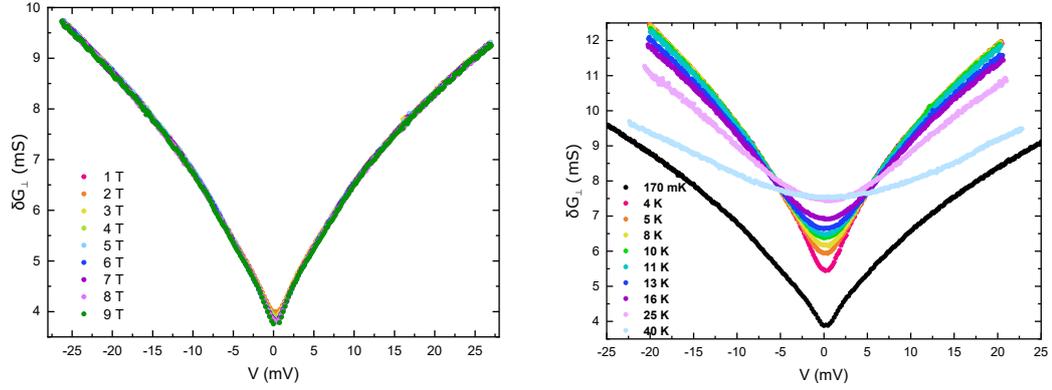


FIGURE 3.29 – Mesure de la conductance différentielle transverse (à gauche) en fonction du champ magnétique et (à droite) en fonction de la température à champ magnétique nul dans le $Cu(NCS)_2$. Ces données sont issues de la série de mesure n° 1 .

ont toutes une forme très similaire, en V . On observe une conductance croissante en fonction de la tension. Cette même forme en V est observée pour les conductances observées en fonction de la température. A partir $T = 10$ K, et aux fortes tensions, les courbes de conductance s'écartent du lot enregistré aux plus basses températures, et on observe une courbe de conductance qui s'aplatit autour de $T = 40$ K. Expérimentalement, en mesurant à des températures de plus en plus élevées la tension vue par l'échantillon sera moyennée sur une largeur de bruit de tension équivalente à $\delta V = k_B T / e$ de plus en plus grande.

Selon (\vec{a}, \vec{b}) , nous obtenons un pic de conductance à tension nulle définissant un gap $\Delta \approx 1$ meV à $T = 91$ mK (Figure 3.30 en bas). Ce pic disparaît progressivement en augmentant la température jusqu'à $T = 1$ K.

En mesurant la conductance différentielle à $T = 4$ K nous observons un autre pic de conductance à tension nulle définissant un deuxième gap plus large $\Delta = 5$ meV (Figure 3.30 haut). En augmentant la température, l'intensité du pic diminue progressivement, tout en gardant la même largeur. De façon surprenante, ce gap survit à des températures élevées, plus grandes que la température critique $T_c \approx 10$ K. Il disparaît à $T = 35$ K. Il ne s'agit donc pas d'un gap supraconducteur.

En fonction du champ magnétique, et à basse température (Figure 3.31 à

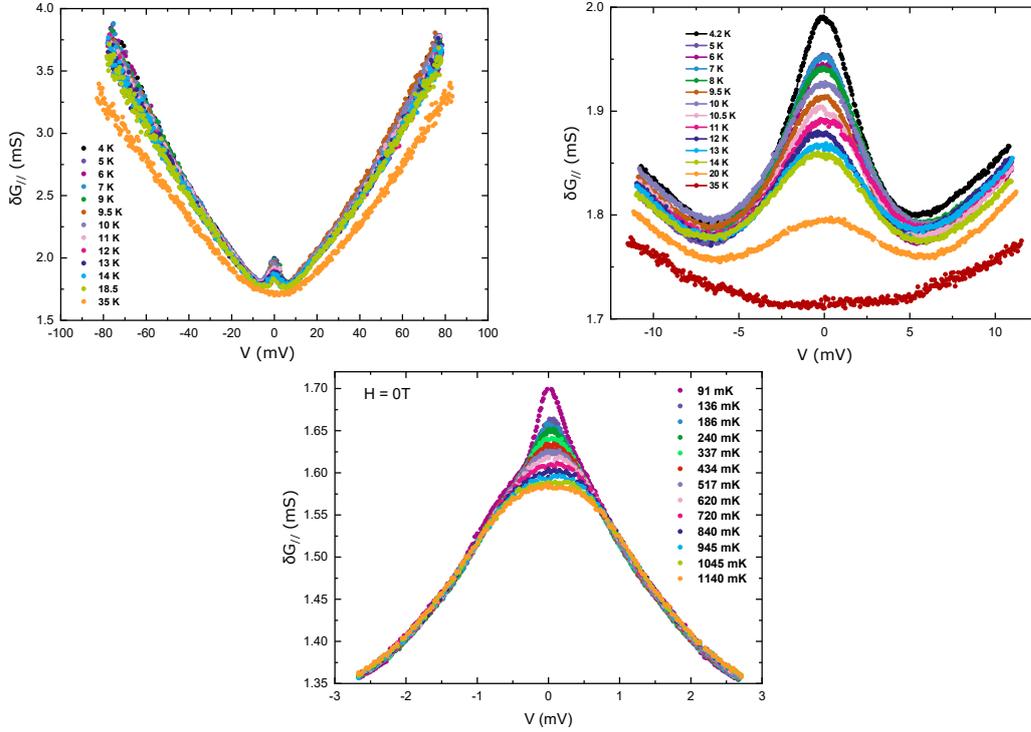


FIGURE 3.30 – Mesure de la conductance différentielle longitudinale en fonction de la température à champ magnétique nul dans le $Cu(NCS)_2$. (En haut) La température minimale est celle de l'hélium liquide et les données sont issues de la série de mesure n° 1 (En bas) la dilution permet d'atteindre une température de base de 91 mK et les données sont issues de la série de mesure n° 3.

gauche) nous observons un pic de conductance à tension nulle. En augmentant le champ magnétique et à partir de $H = 3$ T, le pic de conductance se transforme en creux dont l'amplitude augmente avec le champ. Ceci donne lieu à l'apparition de deux pics de conductance symétriques par rapport à la tension nulle, qui s'éloignent avec le champ magnétique. Ce comportement est reproductible puisqu'on l'a observé lors de deux séries de mesures différentes (voir Figure 3.31 à gauche et à droite), on note cependant que la valeur de la conductance a doublé lors de la dernière série de mesure (série n° 4).

À $T = 4$ K, le pic à tension nulle est toujours présent, et il se transforme en creux en augmentant le champ magnétique (voir Figure 3.31 au centre).

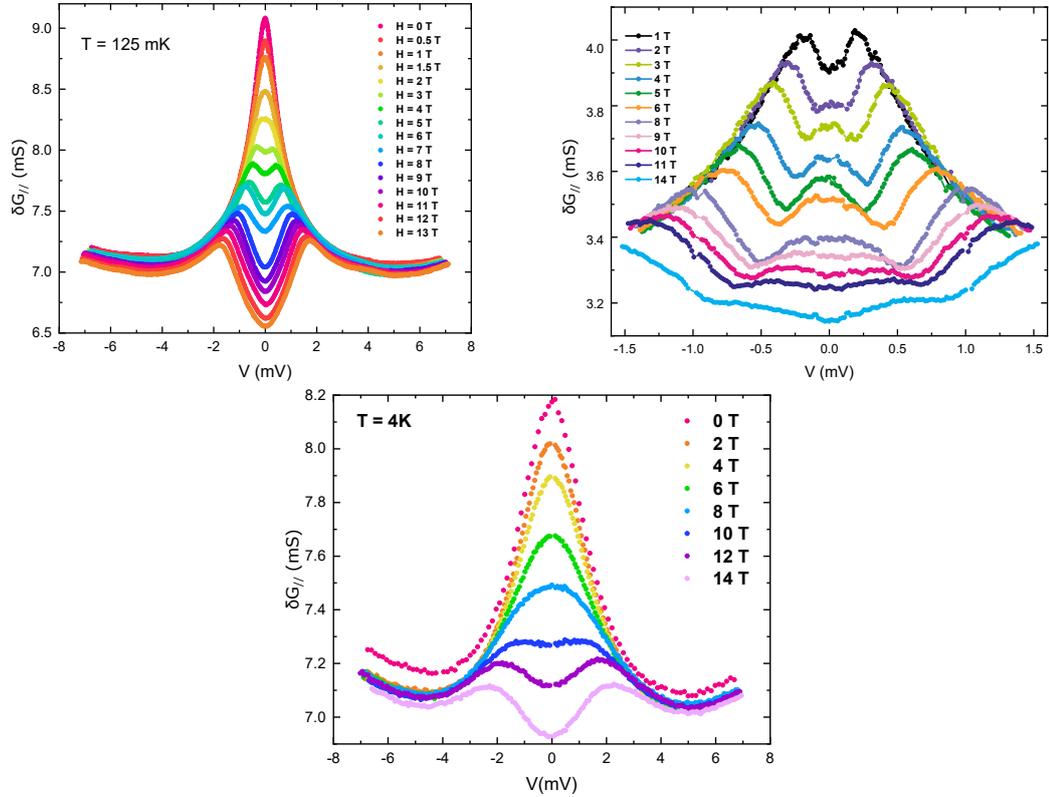


FIGURE 3.31 – Mesure de la conductance différentielle longitudinale en fonction du champ magnétique dans le $Cu(NCS)_2$. (à gauche) La température minimale est de 91 mK et les données sont issues de la série de mesure n° 4 et (à droite) de la série de mesure n° 2. (au centre) La température minimale est de 4 K et les données sont issues de la série de mesure n° 4.

Ce pic est robuste et survit même au delà de $H_{c2} = 5.2$ T.

3.6 Résultats expérimentaux dans le D_8Br

Le D_8Br est un composé qui présente une coexistence d'antiferromagnétisme et de supraconductivité. L'interprétation des résultats obtenus pour ce composé est sans doute plus complexe que celle des autres composés.

3.6.1 Définition des configurations de mesure

Comme pour les composés présentés précédemment, nous définissons trois configurations de mesure de la conductance différentielle (voir Figure 3.32). Cet échantillon ne présente pas de dépôts d'or, nous utilisons donc des faces différentes pour définir I^- et V^- . Comme pour les autres composés, I^+ et V^+ sont placés sur le même contact, ce qui définit la face étudiée.

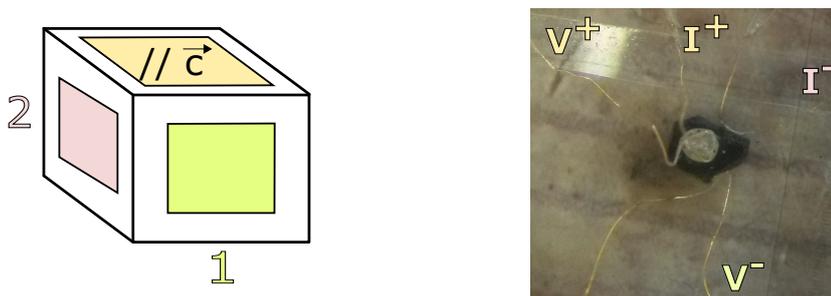


FIGURE 3.32 – (à gauche) Schéma représentant les trois faces étudiées de l'échantillon définissant une configuration transverse (parallèle à \vec{c}) et deux configurations longitudinales (selon (\vec{a}, \vec{b})) annotées 1 et 2. (à droite) Photo de l'échantillon prise sous microscope avec un grossissement x40. Sur la photo on indique la configuration des fils permettant de mesurer la conductance pour la configuration transverse.

3.6.2 Conductance différentielle en fonction de la température et du champ magnétique

Les mesures de la conductance différentielle transverse en fonction du champ magnétique (voir Figure 3.33 à gauche) présentent des courbes en forme de V, comme pour le $Cu(NCS)_2$. Cependant ici, l'amplitude des courbes change avec le champ magnétique. A partir de $H = 5$ T, on remarque que les courbes présentent une non-monotonie avec la présence d'un point d'inflexion. Ce point d'inflexion se déplace vers les basses tensions avec le champ et disparaît à $H = 10$ T.

En augmentant la température (voir Figure 3.33 à droite), les creux à tension nulle de la conductance transverse sont de moins en moins marqués

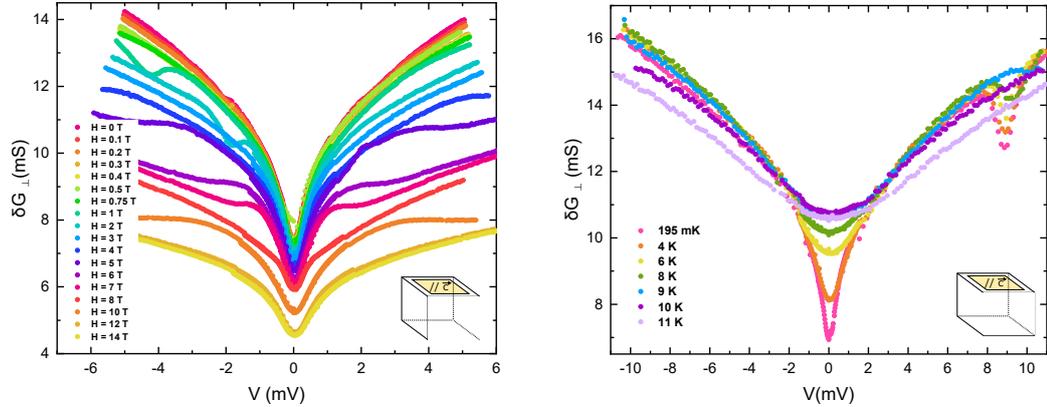


FIGURE 3.33 – Mesure de la conductance différentielle transverse dans D_8Br (à gauche) en fonction du champ magnétique à $T = 195$ mK et (à droite) en fonction de la température à champ magnétique nul.

et les courbes sont de plus en plus larges. Ce comportement ressemble à celui observé dans $Cu(NCS)_2$.

La conductance suivant la direction longitudinale n°1 (voir Figure 3.34) présente un pic de conductance à tension nulle. De même que pour le $Cu(NCS)_2$, ce pic se transforme en creux avec le champ magnétique et cette tendance persiste jusqu'à $H = 14$ T. En fonction de la température, le pic de conductance perd en amplitude et semble s'élargir. Aux températures élevées, à partir de $T = 4$ K, on note que le pic de conductance ne s'élargit pas, il garde une demi-largeur d'environ $\Delta = 2$ meV. Remarquablement, en se focalisant sur cette gamme de tension aux basses températures ($T \leq 1.2$ K), on note la présence d'oscillations de conductance autour du pic central. Ces oscillations sont plus marquées pour l'autre configuration longitudinale (voir Figure 3.35).

En mesurant la conductance différentielle suivant la direction n°2 (Figure 3.35), nous observons le même comportement que pour la direction n°1 en fonction du champ magnétique (Figure 3.35 à gauche). En fonction de la température, nous obtenons une conductance qui sature à hautes tensions, contrairement à la configuration précédente. Il est difficile de définir un gap dans cette configuration au delà de $T = 4$ K. A basse température, ((Figure 3.35) en haut à droite) on observe un pic de conductance à tension nulle, et des oscillations de conductance en fonction de la tension. De plus,

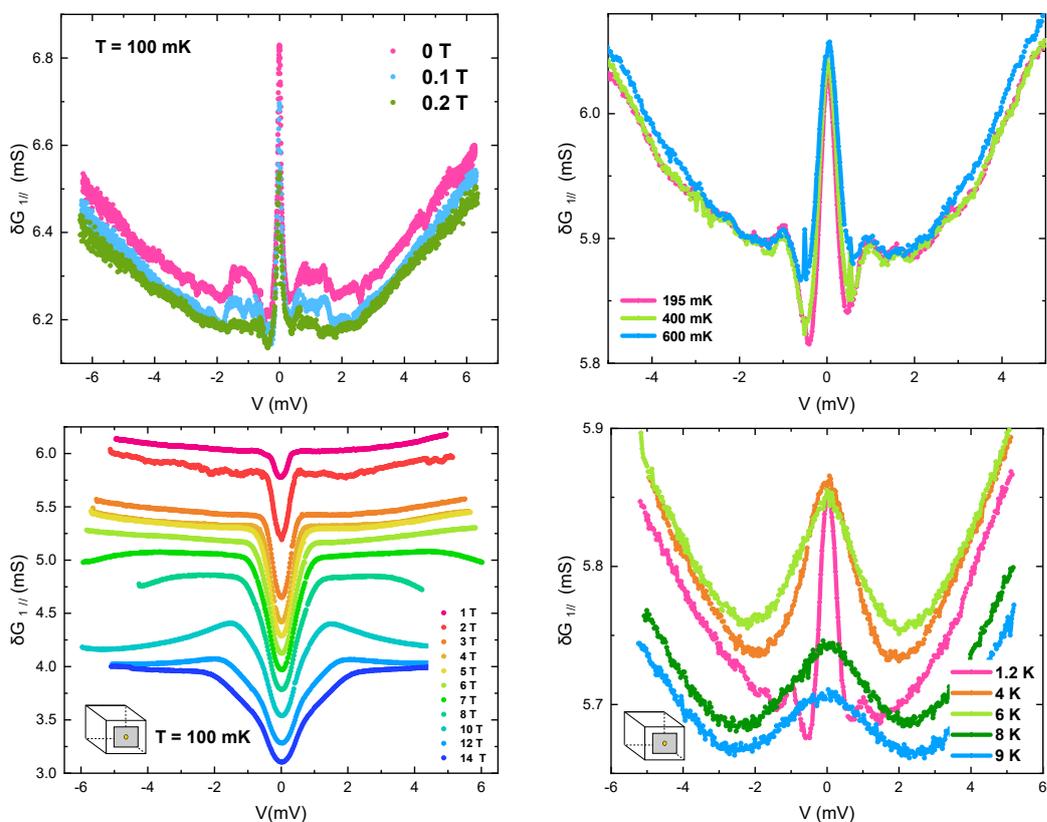


FIGURE 3.34 – Mesure de la conductance différentielle longitudinale dans D_8Br suivant la direction n° 1 dans le plan (à gauche) en fonction du champ magnétique à $T = 100$ mK et (à droite) en fonction de la température à champ magnétique nul.

on observe des structures qu'on peut repérer sur la courbe à $T = 100$ mK qui se superposent avec la courbe à $T = 1$ K aux tensions $|V| \leq 1$ mV et aux tensions $|V| \geq 2$ mV.

On remarque que les deux courbes à $T = 1$ K n'ont pas la même allure. La raison est expérimentale. La première qui présente les oscillations a été mesurée en refroidissant, avant l'étude en champ magnétique. La deuxième courbe a été prise en revenant à champ magnétique nul pour faire l'étude en température.

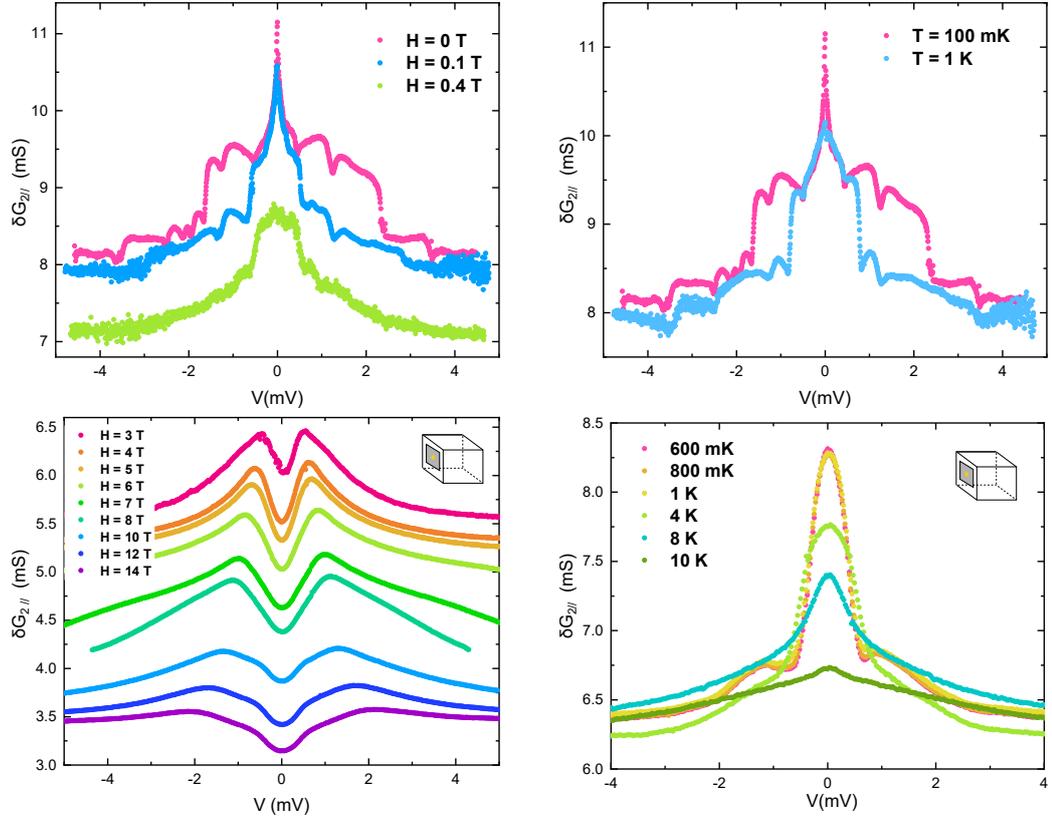


FIGURE 3.35 – Mesure de la conductance différentielle longitudinale dans D_8Br suivant la direction n° 2 dans le plan (à gauche) en fonction du champ magnétique à $T = 100$ mK et (à droite) en fonction de la température à champ magnétique nul.

3.6.3 Échantillon tourné de 90°

Pour aller plus loin, nous avons tourné l'échantillon de 90° par rapport à l'axe de la bobine du champ magnétique (pour avoir \vec{H} dans le plan (\vec{a}, \vec{b}) au lieu de $\vec{H} \parallel \vec{c}$) et nous avons refroidi à nouveau l'échantillon depuis la température ambiante.

On n'observe pas de changement notable dans le comportement de conductance différentielle transverse lorsqu'on tourne l'échantillon de 90° (voir Figure 3.36).

Pour approfondir l'étude en champ magnétique, nous avons aussi mesuré des courbes de conductance en ramenant le champ à zéro depuis 14 T. Dans

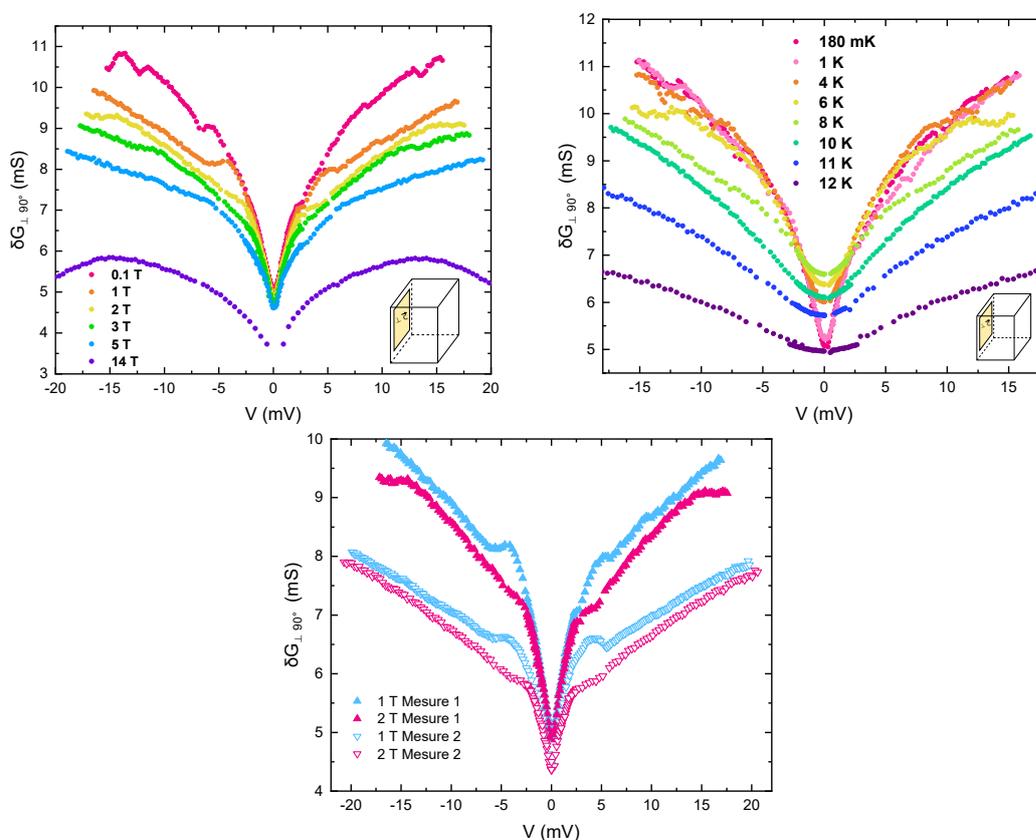


FIGURE 3.36 – Mesure de la conductance différentielle transverse dans D_8Br tournée de 90° (à gauche) en fonction du champ magnétique à $T = 180$ mK et (à droite) en fonction de la température à champ magnétique nul. (au centre) Effet du balayage du champ magnétique jusqu'à 14 T sur la conductance différentielle.

la Figure 3.36 au centre, on montre les courbes de conductance à 1 T et 2 T pour les balayages ascendants (mesure 1) et descendant (mesure 2) du champ magnétique. Nous observons des conductance plus intenses et des amplitudes de creux plus importantes pour les courbes obtenues au premier balayage du champ magnétique.

Pour la configuration longitudinale n° 1 tournée de 90° , nous n'avons pas eu assez de points pour pouvoir tracer la courbe à champ nul, à la plus basse température. En fonction du champ magnétique, nous obtenons un creux de plus en plus marqué avec le champ, comme dans l'orientation d'origine (voir Figure 3.37 à gauche). En fonction de la température, le pic de conductance

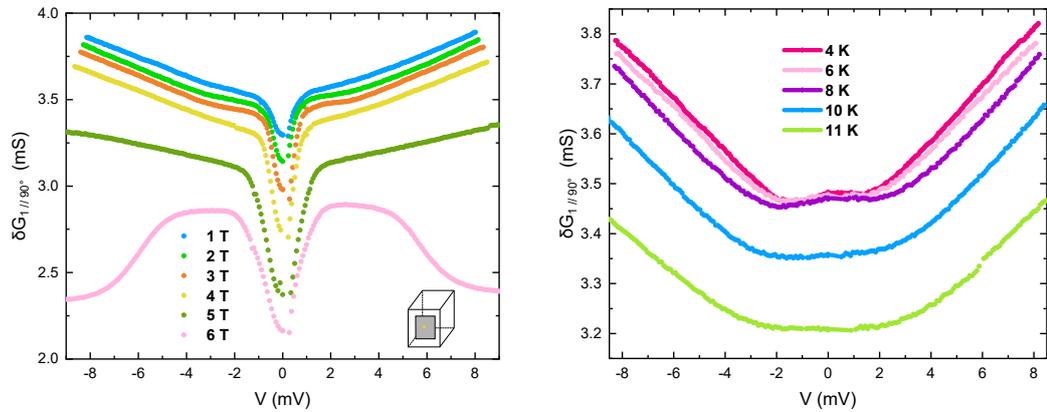


FIGURE 3.37 – Mesure de la conductance différentielle longitudinale dans D_8Br tourné de 90° suivant la direction n°1 dans le plan (à gauche) en fonction du champ magnétique à $T = 100$ mK et (à droite) en fonction de la température à champ magnétique nul.

à tension nulle est quasiment invisible. On l’aperçoit toutefois, se dessiner autour de la même valeur $\Delta \approx 2$ meV (voir Figure 3.37 à droite).

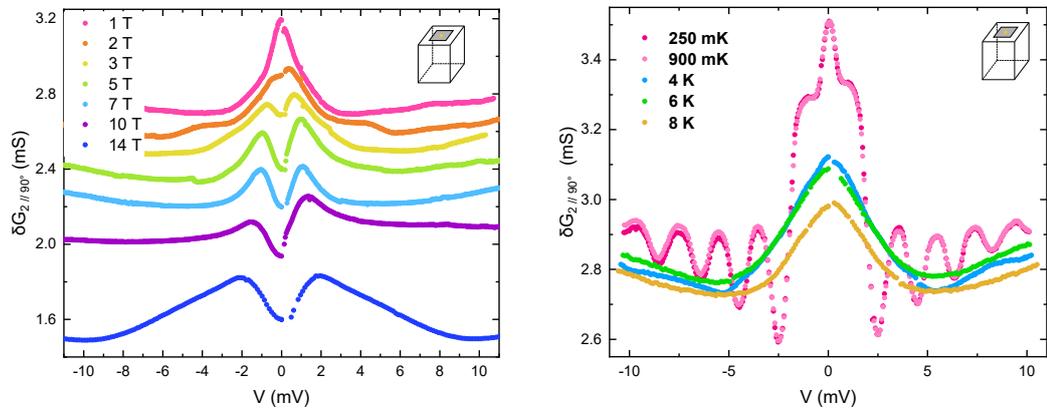


FIGURE 3.38 – Mesure de la conductance différentielle longitudinale dans D_8Br tourné de 90° suivant la direction n°2 dans le plan (à gauche) en fonction du champ magnétique à $T = 100$ mK et (à droite) en fonction de la température à champ magnétique nul.

Pour la configuration longitudinale n°2 tournée de 90° , nous avons observé un pic de conductance qui se transforme en creux en fonction du champ magnétique (voir Figure 3.38 à gauche). En fonction de la température, nous retrouvons les oscillations de la conductance autour du pic de conductance à

tension nulle.

3.7 Conclusion et perspectives

3.7.1 Conclusion

Nous avons étudié trois composés de la famille $\kappa - (BEDT - TTF)_2X$, afin de suivre l'évolution et la symétrie du paramètre d'ordre supraconducteur. La méthode de spectroscopie par contact ponctuel nous donne accès à la conductance différentielle en fonction de la tension et nous permet d'accéder à l'amplitude du gap supraconducteur. Nous avons effectué des mesures suivant quatre directions ou configurations différentes, dans le H_8Br . Nous avons obtenu des structures différentes avec des accidents qui se reproduisent à la même tension indiquant trois gaps supraconducteurs d'amplitudes : $\Delta_1 = 1.1 \text{ meV}$, $\Delta_2 = 3.5 \text{ meV}$ et $\Delta_3 = 8.7 \text{ meV}$. Ces valeurs sont en accord avec les travaux de D. Guterding *et al.*.

Nous avons aussi observé une conductance double par rapport à la conductance à l'état normal, suivant deux configurations de mesure. Nous avons expliqué ce phénomène par la présence de réflexions d'Andreev. Cette signature expérimentale n'est visible, en principe, que pour des barrières de bonnes transparences à l'interface N/S. ce qui suggère que certains de nos contacts sont de bonne qualité. L'analyse de nos résultats avec le modèle BTK et ses extensions, écarte l'hypothèse d'une symétrie s pure ou $d_{x^2-y^2}$ pure.

En l'absence de réflexion d'Andreev, l'application d'un modèle théorique faisant intervenir une somme de plusieurs gaps de symétries différentes reproduit assez bien nos mesures et renforce notre hypothèse d'une symétrie mixte $s + d_{x^2-y^2}$.

Pour le $Cu(NCS)_2$, la présence du pic de conductance à tension nulle a été vérifiée sur deux échantillons et confirmée par différentes séries de mesures. L'observation d'un pic de conductance à tension nulle, ne peut pas être expliquée par une symétrie de type s . Le gap supraconducteur associé à cette symétrie non s est d'une valeur $\Delta \approx 1 \text{ meV}$. De façon surprenante, nous avons aussi observé un pic de demi-largeur $\Delta \approx 5 \text{ meV}$ qui survit à

des températures supérieures à la température critique et qui se sépare en deux pics symétriques avec le champ magnétique jusqu'à des champs supérieurs au champ critique H_{c2} . Le fait que cette structure ait été observée avec la même largeur sur deux échantillons différents devrait écarter l'hypothèse d'une contamination par des impuretés magnétiques. Ce gap n'est donc pas un gap supraconducteur.

Pour le D_8Br , nous avons aussi observé un pic de conductance à tension nulle. L'étude en température nous permet d'identifier un gap $\Delta \approx 2$ meV. De plus, pour ce composé, nous avons observé des oscillations de conductance en fonction de la tension. Ces résultats ont pu aussi être observés après avoir tourné l'échantillon de 90° par rapport à l'axe du champ magnétique.

3.7.2 Perspectives

Pour aller plus loin nous proposons de :

- Étudier la symétrie des gaps de tous les composés appartenant à la famille $\kappa - (BEDT - TTF)_2X$ (pression chimique)
- Faire l'étude sous pression hydrostatique (pour pouvoir comparer avec la pression chimique)
- Refaire les expériences sur des cristaux plus gros (pour faciliter la fabrication des contacts en laque d'argent)
- Faire des collaborations avec un groupe de théoriciens pour trouver un modèle théorique qui reproduit mieux nos résultats expérimentaux.

Chapitre 4

Résistivité linéaire dans $Cu(NCS)_2$

“Le véritable voyage de découverte ne consiste pas à chercher de nouveaux paysages, mais à avoir de nouveaux yeux.”

Marcel Proust

Pour les supraconducteurs non-conventionnels, la résistivité linéaire en fonction de la température a été observée dès 1987. Depuis 30 ans de nombreuses théories ont vu le jour pour expliquer cette linéarité en température dans le régime normal, sans qu’un consensus n’ait émergé. Ce comportement physique simple reste énigmatique.

4.1 La résistivité linéaire en température : état de l’art

La dynamique inhabituelle des charges dans les cuprates a été largement reconnue comme la clé pour la compréhension de la supraconductivité à haute température et a promu un certain nombre de modèles théoriques pour les systèmes bidimensionnels fortement corrélés [84], [85].

L’une des caractéristiques de la dynamique des charges est la linéarité de la résistivité dans le plan ρ_{ab} dans une large gamme de température, allant

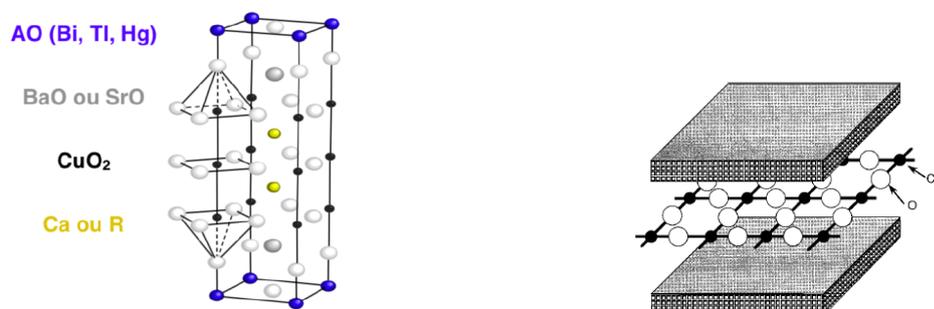


FIGURE 4.1 – Maille élémentaire des cuprates à base de Bi, Hg, et de Tl. R est une terre rare (à gauche). Illustration conceptuelle de l’empilement des couches de séparés par des couches atomiques (à droite). Figures reproduites de [87] [88] respectivement.

de la température critique jusqu’à 1000 K, ce qui a été vu dans la plupart des cuprates présentant la supraconductivité [84], [86].

Nous présenterons dans cette section, différents composés qui présentent une résistivité linéaire en température. Nous alternerons entre résultats expérimentaux et interprétations théoriques données pour expliquer les différentes observations.

4.1.1 La résistivité dans les cuprates surdopés

Et si on commence par définir les cuprates ?

La supraconductivité à haute température critique est apparue dans la famille des oxydes de cuivre (cuprates) formée par des plans CuO_2 stratifiés et faiblement couplés. La découverte du $La_{2-x}Ba_xCuO_{4+\delta}$ avec une température critique de 29 K en 1986 a attiré l’attention sur cette famille de matériaux. Dans les cuprates, ce sont les couches CuO_2 qui sont responsables de la supraconductivité et les corrélations électroniques y sont très fortes [87].

La structure cristalline des cuprates est représentée dans la figure (Figure 4.1). Il s’agit d’un empilement de plans CuO_2 , en réseau carré séparés par des couches atomiques, formées par des oxydes de terre rare. Ces couches

atomiques sont des réservoirs de charge (Figure 4.1) puisqu'elles permettent de céder ou de gagner des électrons appartenant aux plans CuO_2 par transfert de charge.

Les différentes propriétés supraconductrices et magnétiques des cuprates dépendent du nombre des porteurs de charge dans les plans supraconducteurs [89]. On peut par exemple, varier le nombre de porteurs de charge en contrôlant la quantité d'oxygène excédentaire dans les cuprates non-stœchiométriques en oxygène. On parle de dopage en trous lorsqu'on extrait des électrons aux plans CuO_2 . Le dopage en électrons s'effectue en effectuant des substitutions cationiques hétérovalentes [87].

Remarque : Pour certains cuprates tel que $Bi_2Sr_{2-x}La_xCuO_{6+\delta}$, il est possible de contrôler à la fois la quantité d'oxygène excédentaire et d'effectuer des substitutions cationiques¹.

Les diagrammes des phases résultants du dopage² des plans CuO_2 sont représentés dans la figure 4.2. On note immédiatement, l'asymétrie électron/trou. A dopage nul ($p=x=0$), le composé est isolant, il est antiferromagnétique³. Dans la région dopée en trous, cette phase disparaît rapidement à une concentration en trous $\delta=3\%$ à 5% . A $\delta=6\%$ environ, l'état supraconducteur apparaît pour disparaître à concentrations en trous de $\delta \approx 30\%$. Du côté dopé en électrons, l'état antiferromagnétique est plus résistant $\delta \approx 14\%$. On note une petite région de coexistence des deux phases antiferromagnétique et supraconductrice entre 12% et 14% . A plus fort dopage, les composés se trouvent dans l'état liquide de Fermi : la résistivité électrique obéit à la théorie des liquides de Fermi : $\rho - \rho_0 \propto T^2$.

Les surprises se dévoilent à un dopage intermédiaire pour des températures assez hautes, au dessus du dôme supraconducteur. C'est une phase de

1. La majorité des cuprates sont dopés en trous, le $Pr_{2-x}Ce_xCuO_4$ (PCCO), $La_{2-x}Ce_xCuO_4$ (LCCO) et $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ (NCCO) sont dopés en électrons [87]

2. Pour les cuprates, le paramètre variable est le dopage noté p dans le cas du dopage en trous et x pour le dopage en électrons

3. Ces diagrammes de phases rappellent les diagrammes de phase des supraconducteurs non conventionnels qui présentent systématiquement une phase antiferromagnétique à proximité de la phase supraconductrice.

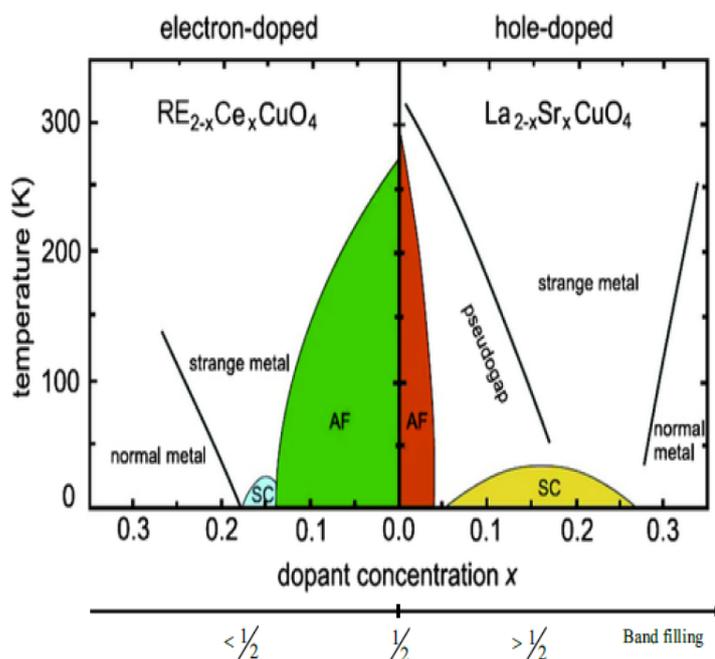


FIGURE 4.2 – Diagrammes des phases dopage-température générique des cuprates mettant en évidence les deux types de dopage ; à droite, il s’agit des phases apparaissant dès lors que le composé est dopé en trous (ici, $La_{2-x}Sr_xCuO_4$) et à gauche, celles apparaissant lorsque le composé est dopé en électrons (ici, $RE_{2-x}Ce_xCuO_4$, où RE désigne une terre rare) [89].

métal étrange, où tout ce que l’on sait sur les propriétés du transport semble insuffisant pour comprendre la physique qui y régit. Nous présenterons dans ce paragraphe quelques observations expérimentales explorant cette phase de métal étrange.

Un résultat ancien mais marquant : la résistivité linéaire dans $La_{2-x}Sr_xCuO_4$

On reporte ici, (Figure 4.3) les travaux de H. Takagi (1992) sur la résistivité dans le plan ρ_{ab} du $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ en fonction de la température pour différentes valeurs de dopage $0 < x < 0.35$. Dans cette gamme de dopage, on balaye la phase supraconductrice d’un bout à l’autre. On observe trois

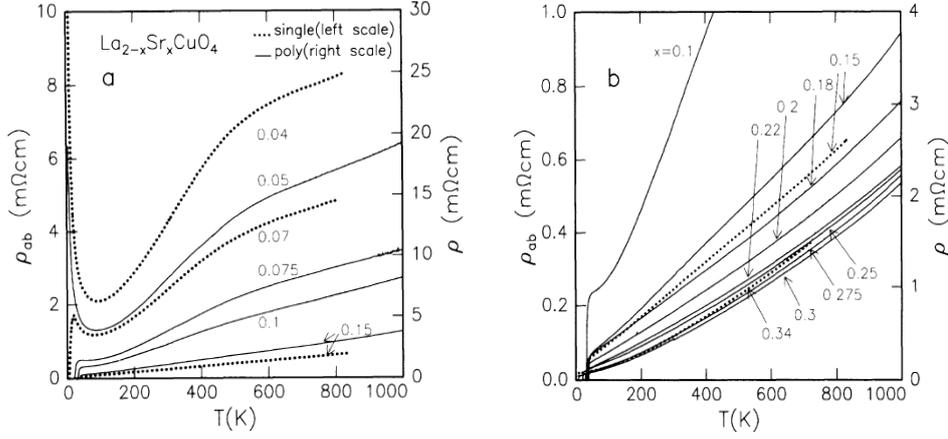


FIGURE 4.3 – La dépendance en température de la résistivité de $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ (a) $0 < x \leq 0.1$ (b) $0.1 < x \leq 0.35$. Les lignes pointillées représentent la résistivité dans le plan ρ_{ab} des films monocristallins avec l'orientation (001). Les traits pleins, la résistivité dans le plan des matériaux polycristallins [85].

régimes différents en fonction des concentrations de dopage. Dans la région de supraconductivité optimale, ($x \approx 0,15$), le comportement linéaire de la résistivité est confiné dans un intervalle étroit de température.

Dans la région sur-dopée en dessus de $x > 0.2$, pour des températures allant de 4 K à 1000 K, une nouvelle loi de puissance apparaît, elle n'est ni quadratique ni linéaire. La résistivité ρ_{ab} s'écrit en : $\rho = \rho_0 + AT^n$, avec $n \approx 1.5$.

Dans la région sous-dopée $x > 0.2$, à basse température, la résistivité augmente en $\Delta(\sigma) \approx (e/h) \times \ln T$, ce qui suggère une faible localisation [90]. A des températures élevées, on observe une diminution de la pente de résistivité. Cette diminution, rappelle la saturation de résistivité [91]. Il est en effet prouvé que la résistivité d'un métal sature à des températures élevées lorsque le libre parcours moyen l des porteurs de charges devient comparable à la distance interatomique [85].

Par ailleurs, les auteurs ont relevé une corrélation entre la dépendance en température de la résistivité et de la dépendance en fréquence du taux de

diffusion $\tau(\omega)$ en ajustant la conductivité optique $\sigma(\omega)$ [92] avec la formule de Drude généralisée. Ils trouvent que la corrélation est vraie aussi bien dans la phase supraconductrice que dans la région sur-dopée . En effet, à des fréquences $\omega \leq \frac{k_B T}{\hbar}$, la courbe de la conductivité optique en fonction de la fréquence est bien décrite par le modèle de Drude [93] :

$$\sigma(\omega) = \frac{\omega_p^2 \tau_k}{1 + i\omega\tau_k} \quad (4.1)$$

avec $\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{m}}$ la fréquence plasma, τ_k : taux de relaxation du moment de transport, avec $\tau_k = A\tau_h = A\frac{\hbar}{\kappa_B T}$. La résistivité DC s'écrit :

$$\rho(T) = \frac{1}{\omega_p^2 \tau_k} \quad (4.2)$$

Cela révèle que l'origine de la dépendance linéaire de la résistivité en température est dans le taux de relaxation [94].

Résultats expérimentaux convergents : Universalité

Nous ne pouvons pas parler des cuprates sans évoquer la criticalité quantique et le point critique quantique (QCP Quantum Critical Point). En effet, le concept de la criticalité fournit un moyen universel pour décrire les phénomènes les plus fascinants des électrons fortement corrélés [95], notamment les fermions lourds [96], les conducteurs organiques quasi unidimensionnels [97] et les supraconducteurs à haute température critique [98].

Dans certains de ces matériaux, les électrons occupent les orbitales f ou d, où leur petite extension spatiale augmente la répulsion Coulombienne entre électrons. Bien que la plupart des matériaux se trouvent dans l'une des phases quantiques ; métaux, supraconducteurs ou isolants, ils sont amenés à basculer entre deux ou trois autres phases en variant un paramètre extérieur [99].

Ce paramètre pourrait être la pression, un champ magnétique externe, ou la densité des électrons dans un solide qui peut être contrôlée par le dopage. On ne cite pas la température parce qu'on s'intéresse à l'état fondamental des électrons. On appellera donc, g le paramètre à varier, où à $g = g_c$ une

transition de phase quantique a lieu. On appelle $g = g_c$ le point quantique critique QCP défini par l'état fondamental de la fonction d'onde, donc au zéro absolu de la température (Figure 4.4).

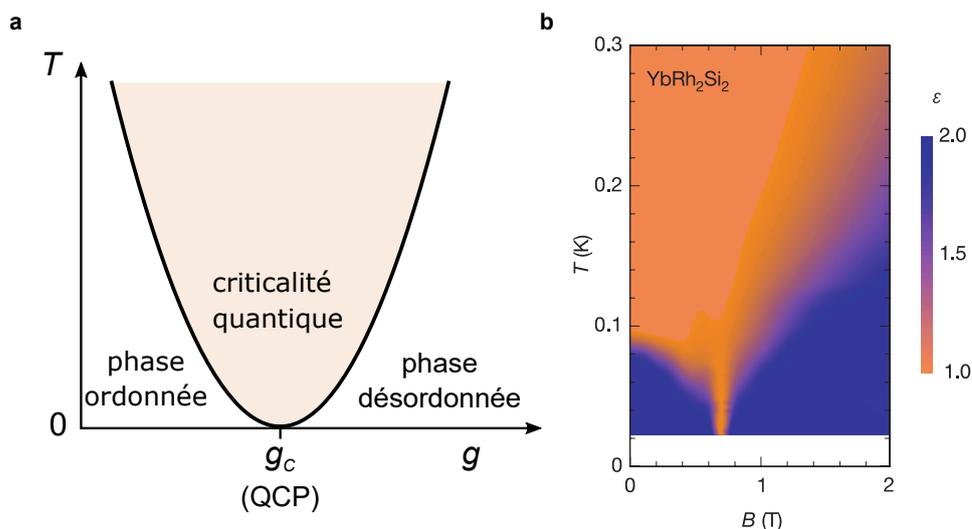


FIGURE 4.4 – (a) Diagramme de phase au voisinage d'un point critique quantique $g = g_c$. La région de la criticalité quantique (en orange) s'élargit avec la température [95]. (b) Comportement critique quantique piloté par un champ magnétique B observé dans un composé à fermions lourds (reproduit de [100]).

Expérimentalement, il n'est pas possible d'atteindre ce point quantique critique, cependant l'extension de la criticalité sur un large intervalle permet de le sonder et donc de l'étudier [99].

Comme nous l'avons mentionné plus haut, la résistivité électrique dans les métaux conventionnels, varie en T^2 quand $T \rightarrow 0$, où la diffusion électron-électron est dominante, conformément à la théorie du liquide de Fermi. Cependant, dans les cuprates, près d'un point critique quantique (QCP) où une phase d'ordre antiferromagnétique se termine, $\rho(T) \sim T^n$, avec $n < 2$. En effet, on observe ce comportement linéaire de la résistivité dans les cuprates, au voisinage de leur point critique quantique (Figure 4.5). Ce comportement est observé, quand on supprime la supraconductivité par l'application d'un

champ magnétique, dans les matériaux dopés en électrons $Pr_{2-x}Ce_xCuO_{4\pm\delta}$ (PCCO) ([101], [102]) et le $La_{2-x}Ce_xCuO_4$ (LCCO) ([103], [104]) et dans des matériaux dopés en trous $Bi_2Sr_2CuO_{6+\delta}$, [34], $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ (LSCO) [105] et $La_{1.6-x}Nd_{0.4}Sr_xCuO_4$ [106].

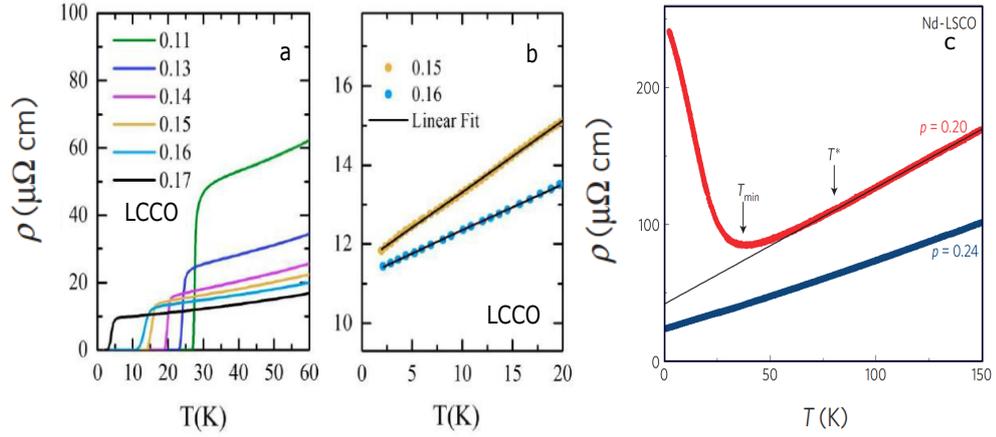


FIGURE 4.5 – (a) La résistivité dans le plan des films $La_2 - xCe_xCuO_4$ avec différents dopages en Ce. (b) Résistivité à l'état normal des films $La_2 - xCe_xCuO_4$ à des températures $T < 20K$ pour $x=0,15$ et $0,16$ avec un fit linéaire (reproduit de [103]) (c) La résistivité électrique dans le plan (T) de Nd-LSCO en fonction de la température, à $p = 0.20$ et $p = 0.24$, mesurée à un champ magnétique suffisamment puissant pour supprimer totalement la supraconductivité. La ligne noire est un fit linéaire au dopage $p = 0.20$ entre 80 K et 300 K. En dessous d'une température $T = 80$ K, $\rho(T)$ s'écarte de son comportement linéaire et diverge à partir d'une température minimale $T = 37$ K. En revanche, à $p = 0.24$, $\rho(T)$ ne montre aucune anomalie [106].

Dans la région de dopage en électrons, la linéarité est observée au-dessus du point quantique critique, où disparaît la phase d'ordre antiferromagnétique [107]. En revanche, dans la région de dopage en trous, les valeurs de dopage, où la résistivité est linéaire en fonction de T , sont très loins du QCP où l'ordre antiferromagnétique à longue portée disparaît ($p_N = 0.02$). Pour le Nd-LSCO, le comportement de la résistivité dans le plan est linéaire à $p = 0.24$ [106].

Les auteurs A. Legros *et al.* [37] ont cherché des réponses aux questions

suivantes : est-ce que le comportement linéaire de la résistivité dans les cuprates dopés en trous est limité aux matériaux mono-couches ayant une température critique basse ou bien est-ce générique ? Existe-t-il un mécanisme commun aux cuprates et aux autres matériaux qui présentent une résistivité linéaire à une température proche de zéro ?

Pour répondre aux questions, ils ont choisi le $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ (Bi2212), qui comparé avec les LSCO et Nd-LSCO, a une surface de Fermi différente, un caractère bidimensionnel plus fort, un gap plus large, aucun ordre d'onde de densité de spin au-dessus de $p \approx 0,1$ et une température critique plus haute.

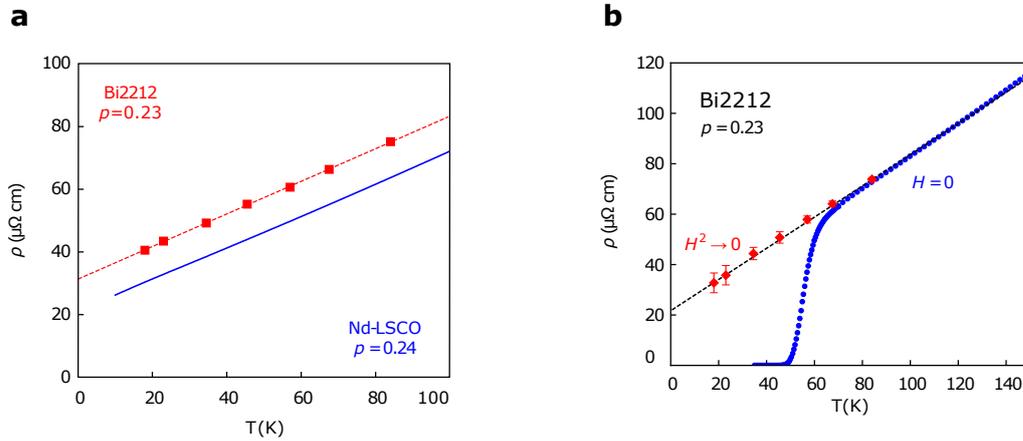


FIGURE 4.6 – (a) La résistivité électrique dans le plan de cuprates présentant une résistivité linéaire en T à basse température, Nd-LSCO à $p = 0,24$ en bleu, $H = 16$ T, de la référence [108]) et Bi2212 à $p = 0,23$ en carrés rouges à $H = 55$ T reproduit de [37]. (b) La résistivité en fonction de la température, à $H = 0$ T (reproduit de [37]).

Les mesures de la résistivité du Bi2212 à un dopage $p = 0.23$ et sous un champ magnétique $H = 55$ T montrent une parfaite dépendance linéaire en fonction de la température (Figure 4.6).a. Pour un champ magnétique nul (Figure 4.6).b, après correction de la magnétorésistance⁴, on trouve qu'à partir de $T \approx 120$ K la résistivité garde son comportement linéaire avec la

4. Pour obtenir les points tracés en rouges, ils ont tracé la résistivité en fonction de H^2 pour différentes valeurs de températures et ils ont extrapolé pour obtenir les valeurs pour $H^2 = 0$.

même pente $A = (0.62 \pm 0.06) \mu\Omega \text{ cm K}^{-1}$.

En prenant en compte la distance, d , entre les plans CuO_2 on peut comparer les coefficients linéaires A^\square . On obtient des valeurs voisines pour les deux familles de matériaux $A^\square = (8.0 \pm 0.9) \Omega K^{-1}$ pour Nd-LSCO et $A^\square = (7.4 \pm 0.8) \Omega K^{-1}$ pour Bi2212. De plus, une étude qui a porté sur des cuprates dopés en trous et des cuprates dopés en électrons a montré que A^\square augmente quand le dopage est réduit. Pour les cuprates dopés en trous, on trouve un A^\square plus grand. La linéarité de la résistivité en température est toutefois observée sur une certaine gamme de dopage et non pas une seule valeur de dopage. Ces observations montrent que la linéarité de la résistivité en fonction de la température est robuste et ne dépend ni de la forme, ni de la topologie et de la multiplicité de la surface de Fermi.

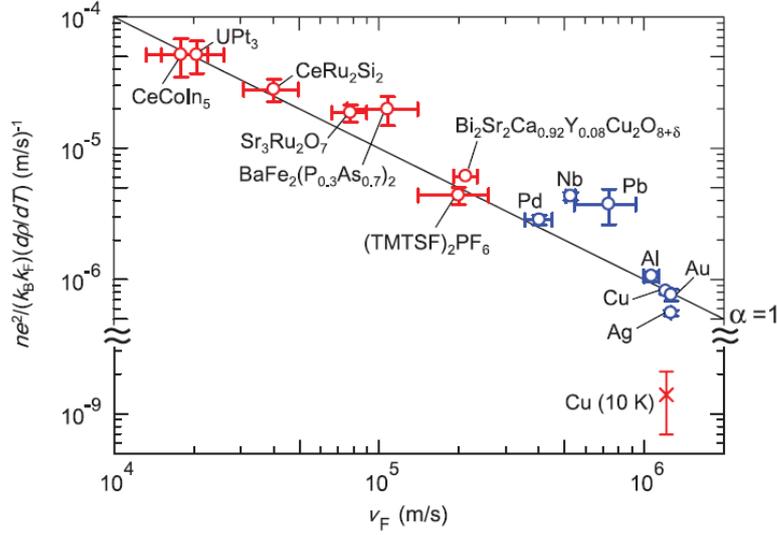


FIGURE 4.7 – Étude du coefficient de la pente de la résistivité linéaire en température pour une multitude de composés. Ils semblent tous s’aligner sur une droite de pente $\alpha = 1$ (voir Équation (4.5)). (reproduit de [36])

Discussion

L’idée générale de la discussion est présentée dans les travaux de A. Legros *et al* [37], inspirée de multiples travaux et discussions [94], [36], [109], [110]

où l'on considère que la robustesse de la linéarité de la résistivité vue dans plusieurs matériaux (Figure 4.7), est approximativement, donnée par le taux de diffusion τ_p ayant une valeur universelle [36] :

$$\tau_p = \hbar/k_B T$$

Cette observation suggère que le régime linéaire en température sera observé quand $1/\tau$, atteint sa limite planckienne, $k_B T/\hbar$ quel que soit le mécanisme sous-jacent de la diffusion inélastique [94].

Dans le cas simple d'une surface de Fermi isotrope, la relation entre ρ et τ est donnée par la formule de Drude :

$$\rho = \frac{m^*}{ne^2} \frac{1}{\tau} \quad (4.3)$$

où m^* est la masse effective des porteurs. Dans le régime linéaire :

$$\rho(T) = \rho_0 + AT \quad (4.4)$$

la pente A s'écrit :

$$A = \frac{m^*}{ne^2} \frac{1}{\tau} \frac{1}{T} = \alpha \frac{m^*}{n} \frac{k_B}{e^2 \hbar} \quad (4.5)$$

avec $\hbar/\tau = \alpha k_B T$.

A deux dimensions, en posant $A^\square = A/d$, on peut écrire :

$$A^\square = \alpha \left(\frac{h}{2e^2} \right) \frac{1}{T_F} \quad (4.6)$$

avec la température de Fermi :

$$T_F = \frac{\pi \hbar^2}{k_B} \frac{nd}{m^*} \quad (4.7)$$

La fréquence des oscillations quantiques en $1/B$ et l'application du théorème de Luttinger permettent d'accéder à la densité des porteurs de charges. En effet, la fréquence des oscillations (notée F), est liée à l'aire de la surface

de Fermi dans l'espace réciproque (notée S) par la relation d'Onsager :

$$F = \frac{\hbar S}{2\pi e} \quad (4.8)$$

Le théorème de Luttinger [111] stipule que le volume enfermé par la surface de Fermi d'un matériau est directement proportionnel à la densité des particules :

$$n = 2 \int_{G(\omega=0,p)>0} \frac{d^D k}{(2\pi)^D} \quad (4.9)$$

$d^D k$: est le volume différentiel de l'espace des k dans un espace de dimension D .

On a ainsi :

$$F = nd \frac{h}{2e} \quad (4.10)$$

Pour les cuprates dopés en électrons, la formule de Drude devrait fonctionner puisque la surface de Fermi est très bidimensionnelle et est circulaire (dans la région sur dopée) [112]. Dans cette partie du diagramme de phases, la densité de porteurs et le dopage sont reliés par :

$$n = \frac{1-x}{a^2 d} \quad (4.11)$$

Pour les cuprates dopés en trous, les estimations sont approximatives car les surfaces de Fermi ne sont pas circulaires, mais en forme de diamant. Si les oscillations quantiques n'apparaissent pas, les masses effectives m^* peuvent être estimées à partir des mesures de la chaleur spécifique.

Dans les systèmes bidimensionnels, la chaleur spécifique γ est reliée directement à la masse effective m^* :

$$\gamma = \frac{\pi N_A k_B^2}{3\hbar^2} \times a^2 m^* \quad (4.12)$$

Pour les cuprates dopés en trous, la densité des porteurs en fonction du dopage s'écrit comme suit :

$$n = \frac{1-p}{a^2d} \quad (4.13)$$

A l'aide de l'Équation (4.5), de la densité des porteurs, de la masse effective, et de la mesure expérimentale de la pente, on trouve que le taux de diffusion dans les cuprates dopés en électrons et les cuprates dopés en trous tend vers la même valeur universelle $1/\tau = k_B T/\hbar$, correspondant à la limite Planckienne $\alpha = 1$.

Conclusion :

Matériau	dopage ^a	$n(10^{27} \text{ m}^{-3})$	$m^* (m_0)$	$A/d (\Omega \text{ K}^{-1})$	$h/(2e^2 T_F)(\Omega \text{ K}^{-1})$	α
Bi2212	$p=0.23$	6.8	8.4 ± 1.6	8.0 ± 0.9	7.4 ± 1.4	1.1 ± 0.3
Bi2201	$p=0.4$	3.5	7 ± 1.5	8 ± 2	8 ± 2	1.0 ± 0.4
LSCO	$p=0.26$	7.8	9.8 ± 1.7	8.2 ± 1.0	8.9 ± 1.8	0.9 ± 0.3
Nd-LSCO	$p=0.24$	7.9	12 ± 4	7.4 ± 0.8	10.6 ± 3.7	0.7 ± 0.4
PCCO	$x=0.17$	8.8	2.4 ± 0.1	1.7 ± 0.3	2.1 ± 0.1	0.8 ± 0.2
LCCO	$x=0.15$	9.0	3.0 ± 0.3	3.0 ± 0.45	2.6 ± 0.3	1.2 ± 0.3
TMTSF	$P=11 \text{ kbar}$	1.4	1.15 ± 0.2	2.8 ± 0.3	2.8 ± 0.4	1.0 ± 0.3

FIGURE 4.8 – Tableau récapitulatif des résultats observés dans sept matériaux différents. Le dopage est soit un dopage en trous pour le Bi2212, Bi2201, LSCO, Nd-LSCO soit un dopage en électrons pour PCCO, et LCCO [37].

a : Pour le $(TMTSF)_2PF_6$, on applique une pression hydrostatique de 11 kbar.

Nous avons passé en revue quelques résultats expérimentaux où on observe une linéarité “intrigante” dans les mesures de la résistivité en fonction de la température. Ce comportement observé dans des composés différents suggère une robustesse indépendante des caractéristiques physicochimiques (surface de Fermi et dopage). Dans la (Figure 4.8), on présente une compilation de résultats expérimentaux montrant que le taux de diffusion responsable de la linéarité de la résistivité en température tend vers une valeur universelle $1/\tau = k_B T/\hbar$ correspondant à la limite Planckienne $\alpha = 1$.

4.1.2 La résistivité dans les sels de Bechgaard unidimensionnels

La découverte des sels de Bechgaard

Dans le but d'atteindre une température critique proche de la température ambiante, London avait prédit que la supraconductivité pourrait se produire dans les macromolécules [113]⁵ organiques. Cette idée a été examinée à la lumière de la théorie BCS. Dans les années 1960, Little a fait une suggestion intéressante [114] : la possibilité de synthétiser un supraconducteur organique. Il a montré que le critère d'apparition d'un état supraconducteur peut être rencontré dans certains polymères organiques.

La découverte de la supraconductivité organique a pris seize ans d'activité intense dans les milieux de la physique et de la chimie qui ont conduit à la synthèse de nouveaux composés : les sels à transfert de charge unidimensionnels. En 1979, une nouvelle série de sels conducteurs a été synthétisée, il s'agit de la famille⁶ $(TMTSF)_2X$ avec X un anion inorganique [116].

Le diagramme de phase générique des sels de Fabre - Bechgaard (Figure 4.9) montre la variété des états que l'on peut observer dans les sels $(TM)_2X$ où TM représente les deux molécules soufrées (sels de Fabre) $TMTTF$ et sélénées $TMTSF$ (sels de Bechgaard). Les composés se trouvant à gauche dans le diagramme des phases sont conducteurs à haute température, mais en dessous de 100 K environ, une perte des degrés de liberté de la charge a été observée : la localisation. En dessous d'environ 20 K, une transition de spin-Peierls a lieu. Vers le côté droit du diagramme, en changeant les anions ou en appliquant une pression hydrostatique, on peut se trouver dans l'état onde de spin ou l'état supraconducteur à l'extrême droite du diagramme [115].

Le $(TMTSF)_2PF_6$ est un conducteur moléculaire organique quasi unidimensionnel. Bien qu'il présente une conduction unidimensionnelle à haute température, sa conduction devient bidimensionnelle en dessous d'environ

5. Une macromolécule est une très grosse molécule formée de groupements d'atomes répétés (ex. les polymères)

6. Cette famille comporte notamment le di-(tétraméthyltétraselénofulvalène)-hexafluorophosphate, $(TMTSF)_2PF_6$.

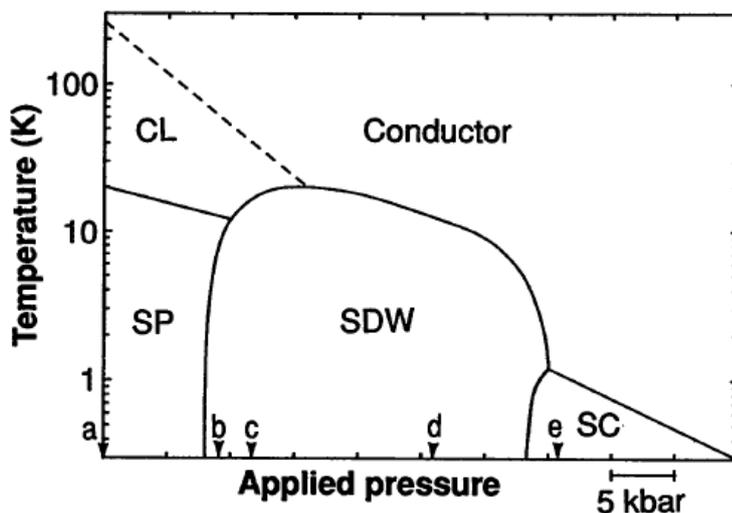


FIGURE 4.9 – Diagramme de phases généralisé pour la famille $(TM)_2X$. Les notations SP, SDW, et SC se réfèrent à Spin-Peierls, Onde de densité de spin et Supraconductivité respectivement. Les lettres en minuscules désignent les composés et indiquent leur emplacement à la pression atmosphérique dans le diagramme : a, $(TMTTF)_2PF_6$; b, $(TMDTDSF)_2PF_6$; c, $(TMTTF)_2Br$; d, $(TMTSF)_2PF_6$; et e, $(TMTSF)_2ClO_4$. La ligne pointillée marque la limite entre l'état conducteur et la localisation de charge CL [115].

100 K [117]. En dessous de 12 K, il se trouve dans la phase onde de densité de spin. Cette phase est supprimée avec la pression. En effet quand $T_{SDW} \rightarrow 0$, un dôme de la phase supraconductrice apparaît et atteint un pic à $T_c = 1.2$ K [118] et s'étend sur plus de 10 kbar [119].

La linéarité dans le $(TMTSF)_2PF_6$

Les mesures de la résistivité électrique dans le $(TMTSF)_2PF_6$ selon l'axe \vec{a} , c'est-à-dire le long des chaînes de molécules organiques ont été effectuées à basse température et en fonction de la pression hydrostatique. La série des pressions appliquées varie entre 8.4 kbar et 20.8 kbar en couvrant le dôme supraconducteur (Figure 4.10). Pour une pression $P = 8.4$ kbar, lors du refroidissement, la résistivité augmente brusquement à la transition métal-onde

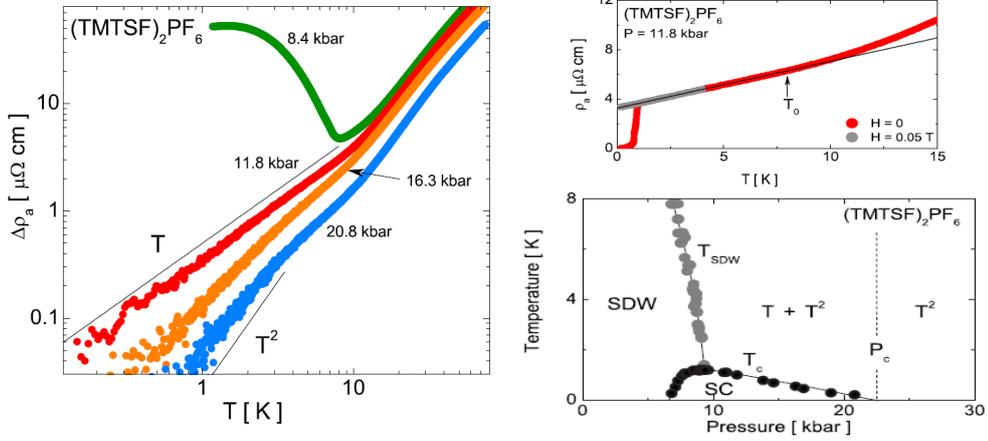


FIGURE 4.10 – Mesure de la résistivité électrique selon l’axe \vec{a} en fonction de la pression hydrostatique et de la température (à gauche). Mesure de la résistivité électrique à 16.3 kbar en fonction de la température et du champ magnétique 0 T et 0.03 T (en haut à droite). Diagramme de phase du $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ en fonction de la pression (en bas à droite) [119–121].

de densité de spin puis chute brutalement quand on atteint la température critique supraconductrice [119]. L’application d’une pression hydrostatique plus grande supprime la phase onde de densité de spin. A $P = 11.8$ kbar près de la pression critique où $T_{SDW} \rightarrow 0$ et T_c est à sa valeur maximale, la résistivité diminue de façon monotone avec une température décroissante et affiche une dépendance linéaire de la température en dessous d’une température $T = 8$ K, comme le montre la figure Figure 4.10. L’application d’un petit champ magnétique,⁷ montre que la résistivité linéaire s’étend jusqu’à la plus basse température mesurée.

En augmentant encore la pression hydrostatique ($P = 20.8$ kbar proche de la pression où la supraconductivité disparaît), on voit apparaître dans la partie des basses températures $T < 4$ K, que la résistivité acquiert une courbure qui s’approche d’une dépendance en T^2 . A des pressions intermédiaires, c’est le régime mixte $\rho(T) = \rho_0 + AT + BT^2$ qui semble le mieux décrire les données dans les basses températures pour $P = 16.3$ kbar.

7. L’effet du champ magnétique, à toutes les pressions, est de révéler la résistivité à l’état normal en dessous de T_c sans magnétorésistance

Conclusion

N. Doiron-Leyraud *et al.* [119] suggèrent ainsi que la linéarité de la résistivité observée à la frontière de la phase onde de densité de spin (SDW) dans les sels de Bechgaard est une propriété des métaux proches d'une instabilité magnétique. Cette linéarité observée à $P = 11$ kbar, donne une valeur de $\alpha = 1$ (Figure 4.8) En s'éloignant de la phase magnétique et en augmentant la pression, la résistivité acquiert un comportement quadratique dans le régime des basses températures. Ils proposent l'idée d'une corrélation entre la supraconductivité et la linéarité de la résistivité en température, causée par les fluctuations antiferromagnétiques du spin.

4.2 La résistivité dans le $Cu(NCS)_2$

Dans les sections précédentes, nous avons présenté des résultats expérimentaux observés dans les cuprates et dans les conducteurs moléculaires quasi-unidimensionnels, ainsi que des propositions et des modèles théoriques permettant d'expliquer le phénomène de la linéarité observée dans la résistivité de différents composés, dans leur état normal, présentant une phase supraconductrice voisine d'une phase magnétique.

A notre tour, nous nous sommes interrogés sur le comportement de la résistivité dans nos systèmes organiques quasi-bidimensionnels dont la phase supraconductrice est à proximité de la phase isolant de Mott. La supraconductivité apparaît à $T_c = 10.4$ K dans le $Cu(NCS)_2$ et elle disparaît sous champ magnétique ou par l'application d'une pression hydrostatique avec un taux $dT_c/dP = -3$ K/kbar.

4.2.1 Mesures à pression ambiante

Nous présentons dans cette section, nos résultats expérimentaux⁸ dans le $Cu(NCS)_2$. Nous avons mesuré la résistivité dans le plan en fonction de la

8. Les échantillons organiques sont susceptibles de subir des fissures causées par le cycle thermique ou la pressurisation. Leur fragilité exige des mesures d'un bon nombre d'échantillons pour vérifier les résultats obtenus.

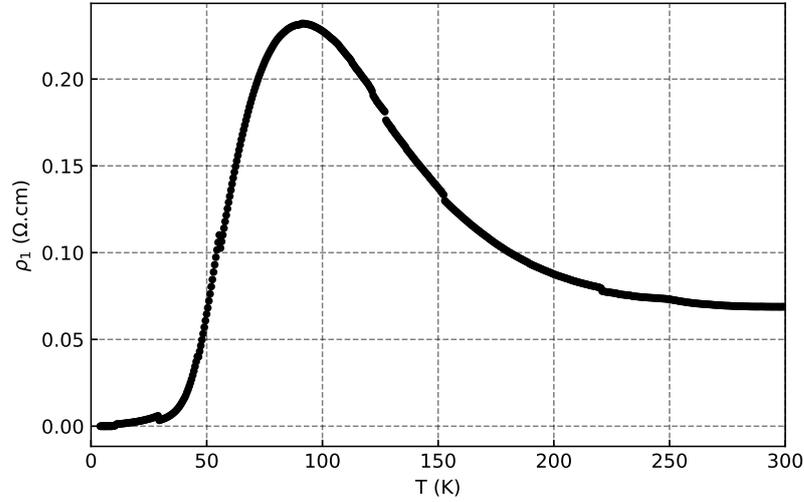


FIGURE 4.11 – La résistivité de l'échantillon n° 1 en fonction de la température de $Cu(NCS)_2$ à pression ambiante .

température, en refroidissant jusqu'à une température $T = 2$ K. Pour supprimer la supraconductivité, nous avons appliqué un champ magnétique allant jusqu'à 9 T. Comme il s'agit de conducteurs moléculaires organiques, nous avons aussi la possibilité d'appliquer une pression hydrostatique modérée pour accéder à l'état normal. Une série de mesures a été donc effectuée sous pression hydrostatique (voir Section 2.4).

Nos mesures ont eu lieu au sein de la plate-forme «PPMS» (Physical Properties Measurement System) disponible au Laboratoire de Physique des Solides (voir Section 2.3.4).

A pression ambiante, et à $T = 300$ K, la résistance des trois échantillons mesurés est de $R_1 = 4.4 \Omega$, $R_2 = 7.6 \Omega$ et $R_3 = 14.9 \Omega$ respectivement. La résistivité de l'échantillon n° 1, est présentée dans la Figure 4.11. Dans un premier temps, lorsque la température diminue, la résistivité augmente et atteint son maximum autour de 100 K (signature de la localisation de Mott [12]) . Au dessous, la résistivité devient métallique quand on descend en température, la résistivité diminue et s'annule à 10.4 K (transition supraconductrice).

Nous avons mesuré les échantillons n° 1, n° 2 et n° 3 entre $T = 2$ K et $T = 20$ K et entre 0 T et 9 T par pas de 1 T (voir la Figure 4.12).

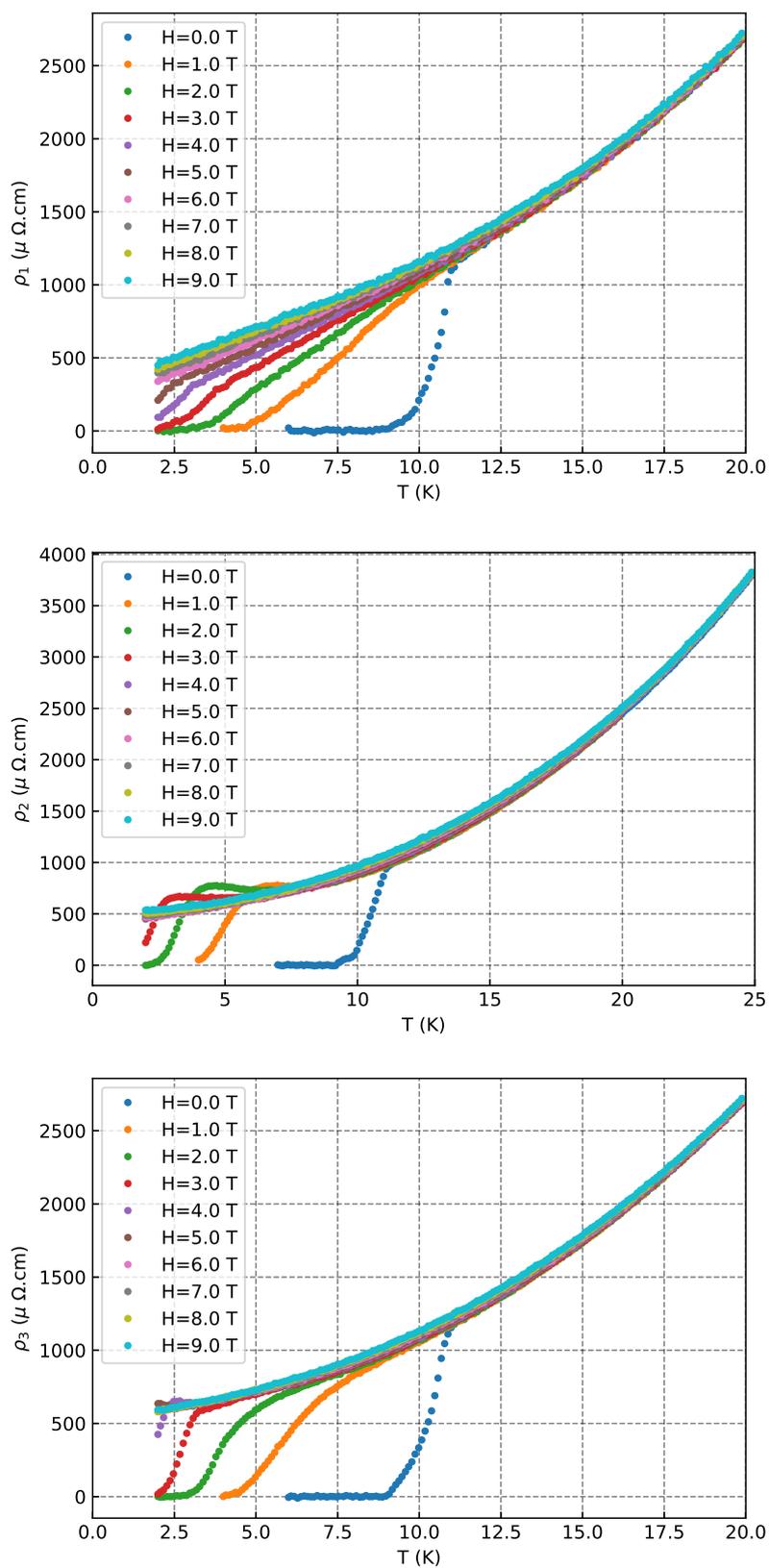


FIGURE 4.12 – La résistivité en fonction de la température des échantillons n° 1, n° 2 et n° 3 à pression ambiante, sous champ magnétique allant de 0 T à 9 T.

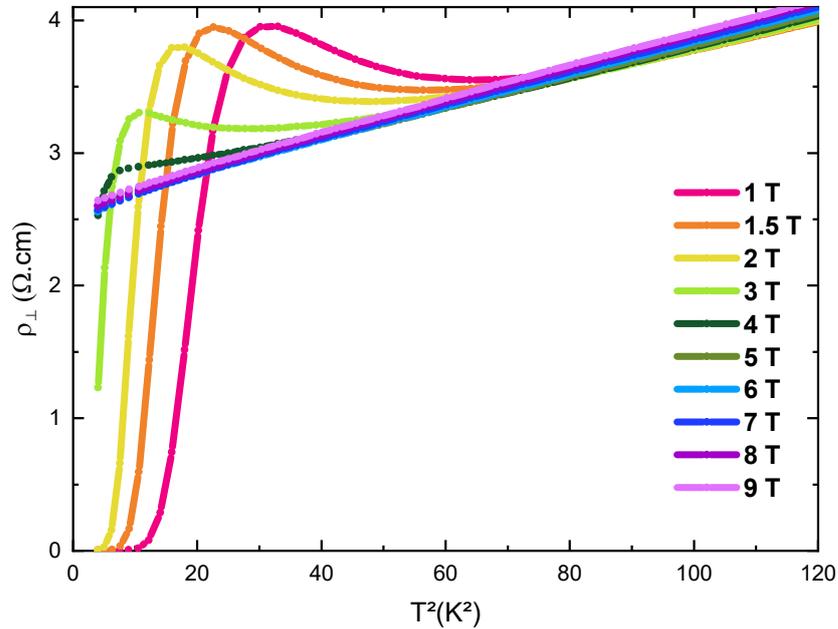


FIGURE 4.13 – La résistivité transverse ρ_{\perp} en fonction de la température. Les données sont tracées en fonction de T^2 pour accentuer le comportement quadratique de la résistivité transverse aux forts champs magnétiques.

Pour l'échantillon n° 1, on remarque que la résistivité ρ_{\perp} , prend une valeur non nulle, à partir de 5 T, on peut dire que la supraconductivité commence à disparaître à partir de cette valeur de champ. Les courbes de la résistivité de l'échantillon n° 2, sont différentes. Dans une gamme de champ magnétique, on voit que la résistivité présente, juste au-dessus de T_c , un pic qui a tendance à augmenter avec le champ, entre 1 T et 5 T puis à disparaître à plus fort champ, à partir de 6 T. On retrouve ces pics, dans les courbes de la résistivité de l'échantillon n° 3, avec moins d'intensité. Ce comportement a été discuté dans la littérature [122] pour $Cu(NCS)_2$ et expliqué par la contribution de la résistivité transverse ρ_c . En effet, $Cu(NCS)_2$ est un supraconducteur lamellaire dont les plans sont couplés par effet Josephson [123]. La compétition entre couplage Josephson et simple effet tunnel d'un plan à l'autre conduit à un tel pic dans la résistivité transverse (voir la Figure 4.13).

Il était important d'effectuer des mesures de la résistivité en fonction du champ magnétique à des températures fixes parce que les pics en résistivité y

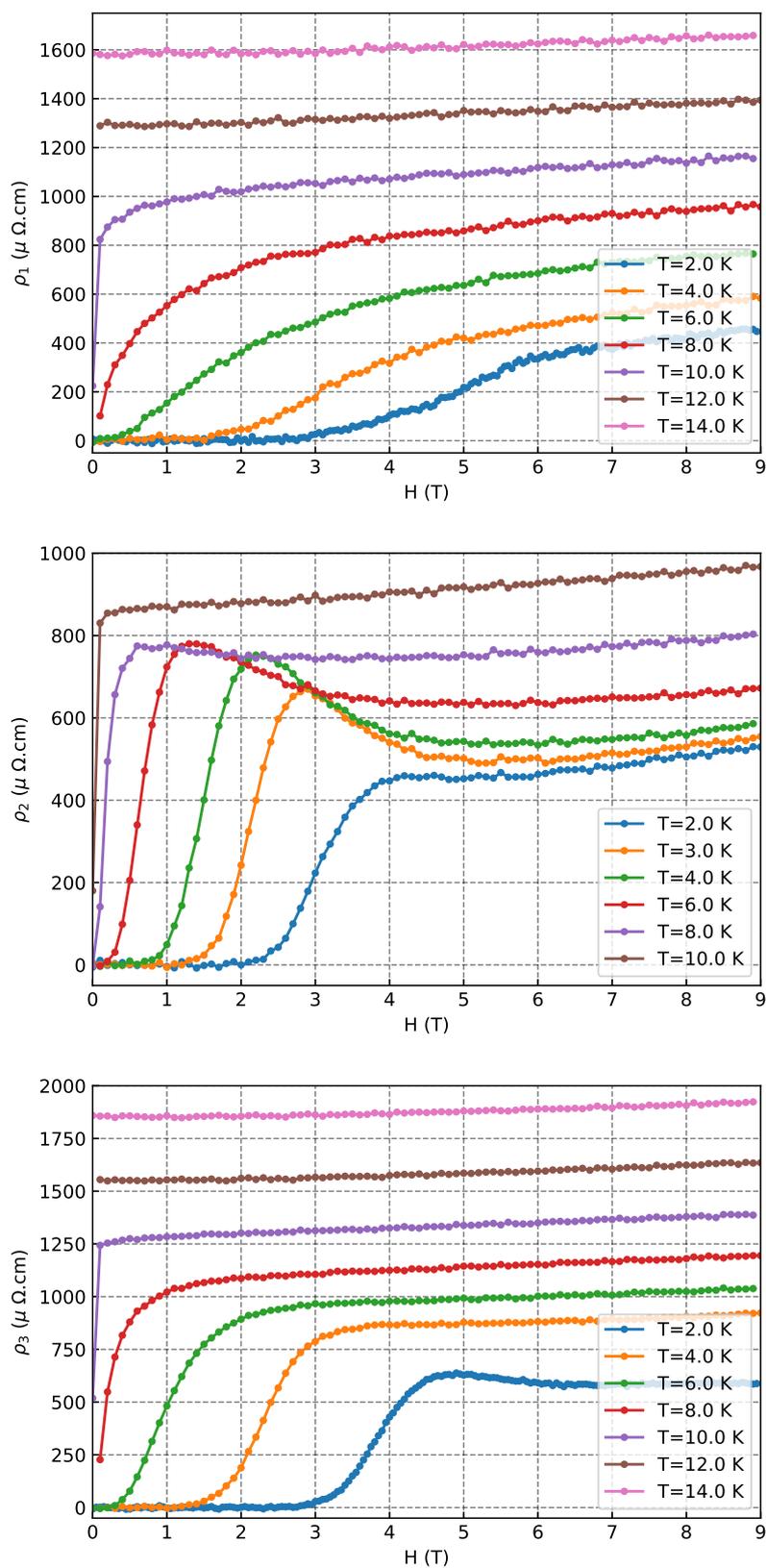


FIGURE 4.14 – La résistivité ρ_{ab} en fonction du champ magnétique allant de 0 T à 9 T à des températures fixes des échantillons n° 1, n° 2 et n° 3 à pression ambiante.

sont mieux visibles et permettent de détecter instantanément une éventuelle contribution de la résistivité transverse, ρ_{\perp} , à la résistivité mesurée. Ces mesures sont présentées dans la Figure 4.14.

Remarque : Nous avons mesuré une quinzaine d'échantillons environ, et nous avons vu trois types de comportements différents de la résistivité à basse température. Nous avons choisi un échantillon pour illustrer chacun de ces comportements.

Pour l'échantillon n° 1, il n'a pas de pics de résistivité en fonction du champ magnétique ou de la température. Nous pouvons donc suggérer que nous n'avons pas de contribution de la résistivité transverse ρ_c . Pour l'échantillon n° 2, les pics sont bien prononcés, on les voit évoluer en fonction de la température, jusqu'à 8 K. Cet échantillon présente donc une forte composante de résistivité transverse ρ_{\perp} . L'échantillon n° 3, présente des pics moins prononcés, comparés aux pics de l'échantillon précédent, ce qui suggère une contribution de la résistivité transverse ρ_c présente mais moins importante.

En tenant compte de ces données, nous allons étudier le comportement de la résistivité en fonction de la température à $H = 9 \text{ T}$ (dans l'état normal). Nous proposons de comparer nos données à un modèle d'ajustement de résistivité quadratique comme on s'attend à avoir dans le modèle de liquide de Fermi ou de résistivité linéaire comme dans les cuprates et les sels de Bechgaard.

Nous avons analysé les courbes de la résistivité ρ_{ab} obtenues à $H = 9 \text{ T}$ pour les trois échantillons en utilisant trois modèles d'ajustement (fit) pour chacune des courbes Figure 4.15.

L'échantillon n° 1 :

Pour le premier échantillon, nous avons deux régimes différents :

Pour les températures inférieures à la température critique $T_c = 10 \text{ K}$ l'ajustement quadratique ne marche pas. La résistivité n'obéit pas à la théorie de liquide de Fermi. Pour l'ajustement mixte, les points en orange suivent assez bien les données expérimentales mais divergent à basse température

à partir de $T = 2.5 \text{ K}$. Par contre, la résistivité $\rho_{ab}(T)$ de l'échantillon n° 1 présente un comportement linéaire de 2 K jusqu'à 10 K avec une pente $A = 85.53 \mu\Omega \text{ cm K}^{-1}$.

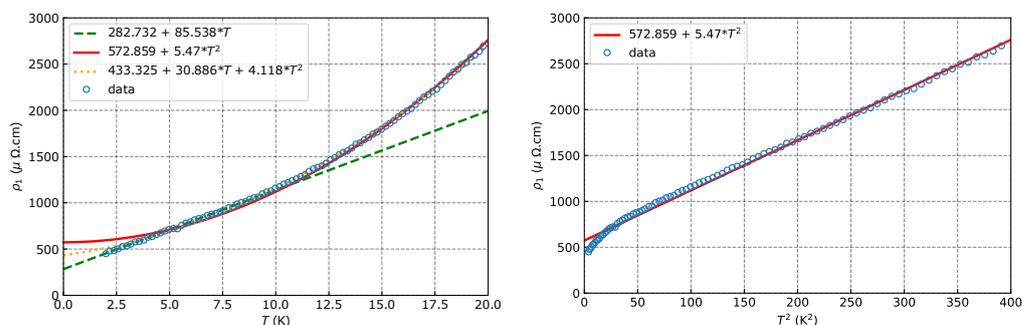


FIGURE 4.15 – (En haut) La résistivité ρ_1 en fonction de la température à $H=9 \text{ T}$ avec trois modèles de fit ; linéaire : $\rho(T) = \rho_0 + AT$ (en tirets verts), quadratique : $\rho(T) = \rho_0 + BT^2$ (en rouge) et mixte : $\rho(T) = \rho_0 + AT + BT^2$ (en pointillés oranges). Les données expérimentales sont représentées par des cercles bleus. (En bas) Les mêmes données expérimentales et le fit quadratique (en rouge) sont tracés sur une échelle en T^2 .

Pour les températures supérieures à la température critique à champ nul $T_c = 10 \text{ K}$, nous avons tracé les données avec l'ajustement quadratique sur une échelle en T^2 et nous avons trouvé que la résistivité suit une loi quadratique : $\rho = \rho_0 + BT^2$ dans le régime des hautes températures avec un coefficient d'ajustement $B = 5.47 \mu\Omega \text{ cm K}^{-2}$.

L'échantillon n° 2 :

Nous avons analysé nos données Figure 4.16 avec les mêmes modèles d'ajustement que l'échantillon n° 1.

On constate que pour l'échantillon n° 2 nous avons un seul régime sur toute la gamme de température. L'ajustement linéaire ne suit pas les données expérimentales pour les températures proches du zéro, et pour les températures au dessus de 10 K. Le comportement de la résistivité $\rho_2(T)$ n'est donc pas linéaire.

A priori l'ajustement mixte et l'ajustement quadratique suivent les données expérimentales. Cependant, le coefficient A de l'ajustement mixte :

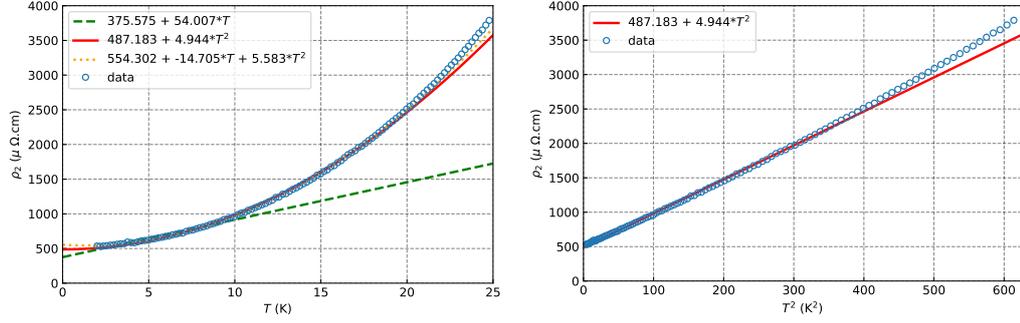


FIGURE 4.16 – (En haut) La résistivité ρ_2 en fonction de la température à $H=9\text{ T}$ avec trois modèles de fit ; linéaire : $\rho(T) = \rho_0 + AT$ (en tirets verts), quadratique : $\rho(T) = \rho_0 + BT^2$ (en rouge) et mixte : $\rho(T) = \rho_0 + AT + BT^2$ (en pointillés oranges). Les données expérimentales sont représentées par des cercles bleus. (En bas) Les mêmes données expérimentales et le fit quadratique (en rouge) sont tracés sur une échelle en T^2 .

$\rho(T) = \rho_0 + AT + BT^2$ est négatif : $A = -14.705\ \mu\Omega\text{ cmK}^{-1}$. Il n'a aucune signification physique possible, ce qui nous amène à abandonner l'ajustement mixte.

La résistivité $\rho_2(T)$ présente donc un comportement purement quadratique, avec un coefficient $B = 4.944\ \mu\Omega\text{ cm K}^{-2}$.

L'échantillon n° 3 :

La résistivité ρ_3 ne présente pas un comportement linéaire non plus pour $T < T_c$ (voir Figure 4.17). Nous pouvons aller dans le même sens que l'échantillon n° 2 et dire que la résistivité est quadratique. Simplement, le coefficient A de l'ajustement mixte n'est pas négatif.

Il y a bien un terme linéaire dans cette résistivité qui nous fait suggérer une résistivité 'mixte' avec un terme quadratique $B = 5.258\ \mu\Omega\text{ cm K}^{-2}$ et un terme linéaire $A = 1.855\ \mu\Omega\text{ cm K}^{-1}$.

4.2.2 Mesures sous pression hydrostatique

L'avantage de manipuler $Cu(NCS)_2$ est d'avoir accès à différents moyens pour explorer les différentes phases de toute la famille $\kappa - (BEDT-TTF)_2X$.

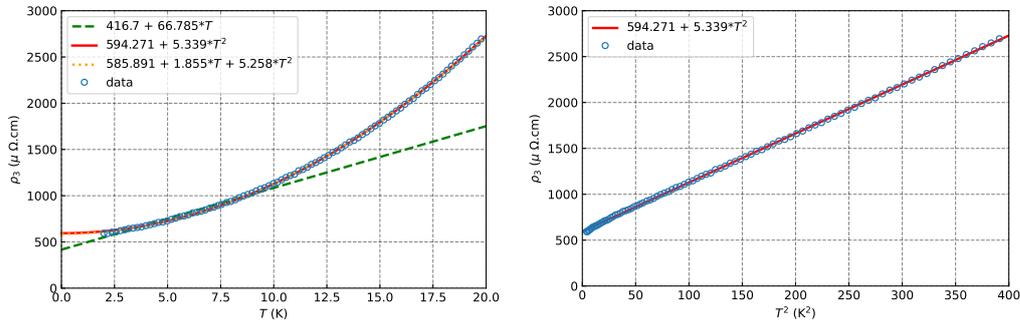


FIGURE 4.17 – (En haut) La résistivité ρ_3 en fonction de la température à $H=9\text{ T}$ avec trois modèles de fit ; linéaire : $\rho(T) = \rho_0 + AT$ (en tirets verts), quadratique : $\rho(T) = \rho_0 + BT^2$ (en rouge) et mixte : $\rho(T) = \rho_0 + AT + BT^2$ (en pointillés oranges). Les données expérimentales sont représentées par des cercles bleus. (En bas) Les mêmes données expérimentales et le fit quadratique (en rouge) sont tracés sur une échelle en T^2 .

Outre la température et le champ magnétique, la pression hydrostatique permet d'accéder à l'état normal. Nous avons effectué des mesures de la résistivité ρ_{ab} en fonction de la pression en commençant par l'échantillon n° 1 (voir Section 2.4).

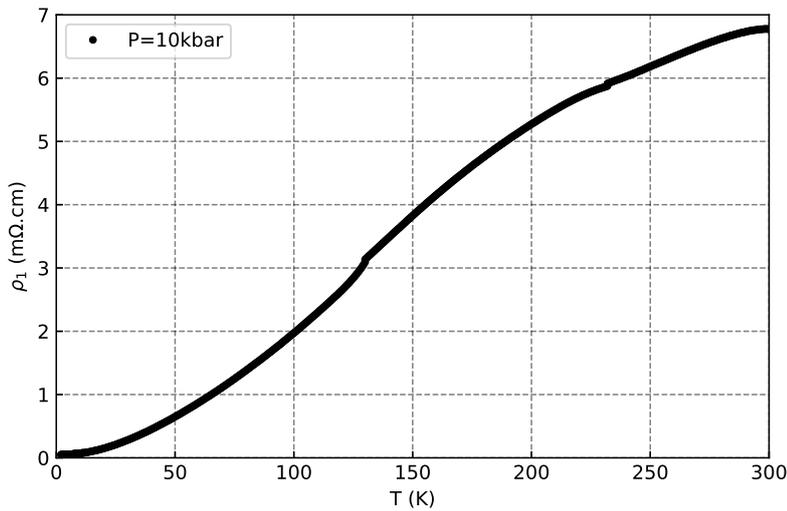


FIGURE 4.18 – La résistivité ρ_1 en fonction de la température sous pression hydrostatique $P = 10\text{ kbar}$.

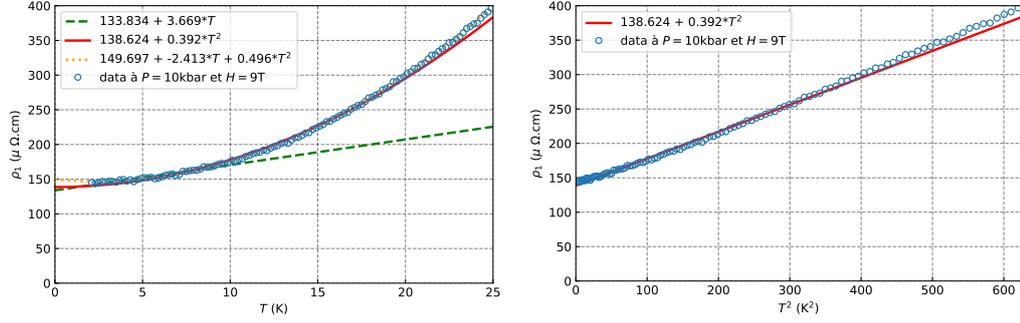


FIGURE 4.19 – La résistivité ρ_1 en fonction de la température sous pression hydrostatique $P = 10$ kbar et champ magnétique $H = 9$ T avec les trois modèles de fit ; linéaire : $\rho(T) = \rho_0 + AT$ (en tirets verts), quadratique : $\rho(T) = \rho_0 + BT^2$ (en rouge) et mixte : $\rho(T) = \rho_0 + AT + BT^2$ (en pointillés oranges). Les données expérimentales sont représentées par des cercles bleus. (En bas) Les mêmes données expérimentales et le fit quadratique (en rouge) sont tracés sur une échelle en T^2 .

A 10 kbar, la résistivité de l'échantillon n°1 n'est plus linéaire dans le régime des basses températures entre 2 K et 10 K. Il s'agit d'un comportement purement quadratique sur toute la gamme de température avec un coefficient $B = 0.392 \mu\Omega\text{cmK}^{-2}$ (voir Figure 4.19)

La disparition du terme linéaire sous pression hydrostatique, n'est pas surprenante parce qu'on l'a déjà observée dans les cuprates et dans les sels Bechgaard. Ce résultat vient nous confirmer, pour nos composés, les $Cu(NCS)_2$ que la linéarité est liée à la phase supraconductrice.

Remarque : Une fois à 10 kbar, nous n'avons pas besoin d'appliquer le champ magnétique de 9 T pour tuer la supraconductivité. Nous avons présenté nos résultats à 9 T, pour rester dans les mêmes conditions discutées plus haut.

Nous avons mesuré un autre échantillon de $Cu(NCS)_2$ dans un réfrigérateur à dilution, pour étudier la résistivité ρ_{ab} en fonction de la pression hydrostatique à très basse température $T \approx 100$ mK (Figure 4.20 à gauche). On constate que la phase supraconductrice survit aux pressions $P = 4.5$ kbar et $P = 5.5$ kbar à champ magnétique nul. A plus fortes pressions la supraconductivité est supprimée, la courbe de la résistivité suit une loi quadratique

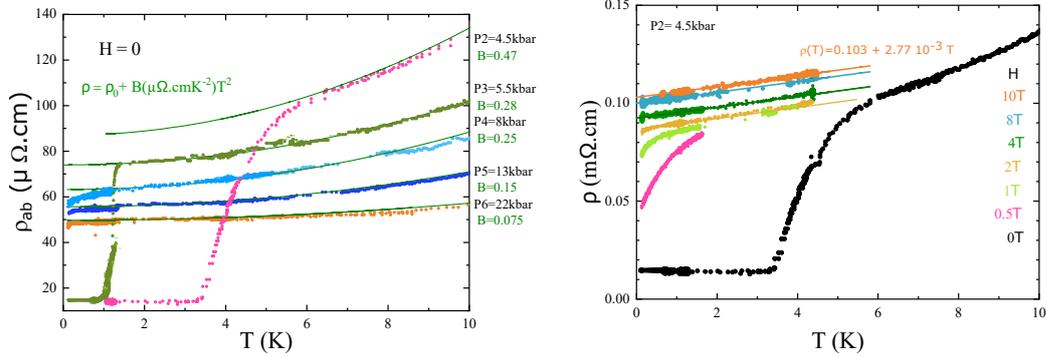


FIGURE 4.20 – Mesure de la résistivité ρ_{ab} en fonction de la température (à gauche) sous différentes valeurs de pression hydrostatique $P = 4.5\text{ kbar}$, $P = 5.5\text{ kbar}$, $P = 8\text{ kbar}$, $P = 13\text{ kbar}$ et $P = 22\text{ kbar}$. Les lignes correspondent à un ajustement en T^2 . (à droite) sous pression hydrostatique $P = 4.5\text{ kbar}$ pour différentes valeurs de champ magnétique allant de 0 T à 10 T . Les lignes continues sont les ajustements par une loi linéaire des données obtenues entre 2 T et 10 T .

jusqu'à environ $T = 1.5\text{ K}$, et chute en dessous de cette température. Cette chute est sans doute liée aux fluctuations antiferromagnétiques comme suggéré dans les supraconducteurs moléculaires quasi unidimensionnels [124].

L'étude du comportement de la résistivité dans le plan ρ_{ab} à une pression $P = 4.5\text{ kbar}$ en fonction du champ magnétique (Figure 4.20 à droite) montre qu'à partir de $H = 2\text{ T}$ la résistivité à basse température (mesurée ici entre 100 mK et 4 K) acquiert un comportement linéaire, avec une pente $A = 2.77 \times 10^{-3} \mu\Omega\text{cmK}^{-1}$.

4.3 Discussion

On va étudier le comportement de la résistivité dans l'échantillon n° 1 (Figure 4.15), qui à pression ambiante présente un comportement linéaire pour $T < T_c$. Pour calculer le coefficient α nous allons procéder de la manière suivante :

1. Déterminer la densité des porteurs de charge à partir de la fréquence des oscillations quantiques : $n = F/d * 2e/h$.

2. Calculer la température de Fermi à partir de la densité et de la masse effective des porteurs de charge avec l'Équation (4.7).
3. Calculer alpha à partir de la pente A mesurée : $\alpha = A/d * 2e^2/h * T_F$.

4.3.1 Calcul de la densité des porteurs de charge

Expérimentalement, nous mesurons la résistivité en fonction du champ magnétique à $T = 200$ mK⁹ afin d'obtenir des oscillations quantiques. Nous varions le champ magnétique de 0 T à 14 T et nous observons des oscillations qui apparaissent à partir de $H = 8$ T (voir la Figure 4.21).

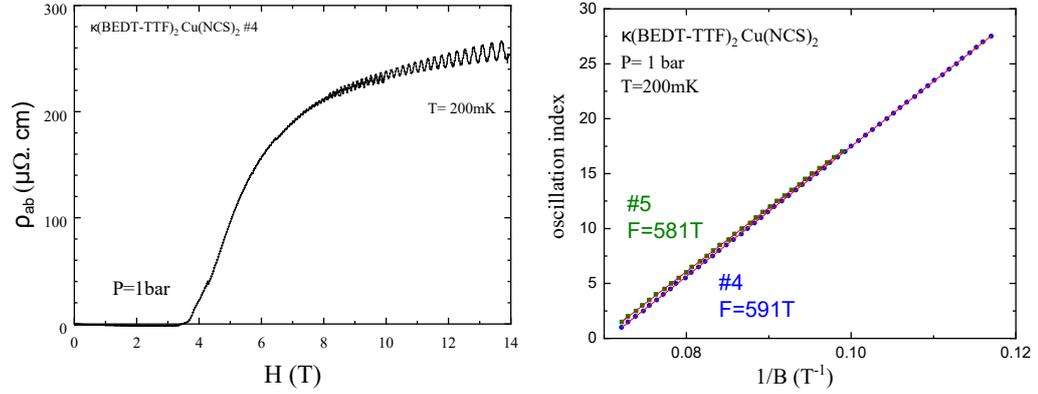


FIGURE 4.21 – (à gauche) Oscillations quantiques dans le $Cu(NCS)_2$ à $T = 200$ mK et à pression ambiante. Les oscillations quantiques apparaissent à partir de $H = 8$ T. (à droite) Détermination de la fréquence des oscillations $F = 591$ T à partir des extrema des oscillations tracés en fonction de $1/B$.

On détermine ensuite la fréquence F des oscillations périodiques en $1/B$. Nous trouvons $F = 591$ T pour un échantillon et $F = 581$ T pour un autre. Ces deux valeurs sont en bon accord avec les résultats observés dans la littérature $F = 600$ T [125] et $F = 625$ T [126].

Pour avoir la densité des porteurs, on applique la relation Équation (4.10) qui lie la fréquence à la densité des porteurs. On obtient $n = 0.19 \times 10^{27} \text{ m}^{-3}$ (pour $F = 591$ T) et $n = 0.18 \times 10^{27} \text{ m}^{-3}$ (pour $F = 581$ T)

9. Cette mesure a été effectuée ultérieurement dans un réfrigérateur à dilution sur deux autres échantillons du même composé $Cu(NCS)_2$.

L'effet Hall est une autre méthode expérimentale qui permet de déterminer la densité des porteurs de charges et de calculer par la suite la température de Fermi, T_F . Murata *et al.*, [127] ont étudié la dépendance en température de l'effet Hall (classique) dans le $Cu(NCS)_2$. Ils ont trouvé que la densité des porteurs à $T = 14.9$ K est de $n = 0.04 \times 10^{27} \text{ m}^{-3}$.

4.3.2 Calcul de la température de Fermi

Nous procédons au calcul de T_F qui requiert la valeur de la masse effective. Or, la surface de Fermi (Figure 4.22) se compose de deux poches elliptiques quasi-bidimensionnelles (orbite α) et deux bandes quasi-unidimensionnelles (orbite β).¹⁰ Les masses effectives des porteurs sont $m_\alpha = (3.5 \pm 0.4)m_0$ [129] et $m_\beta = (6.9 \pm 0.8)m_0$ [126]

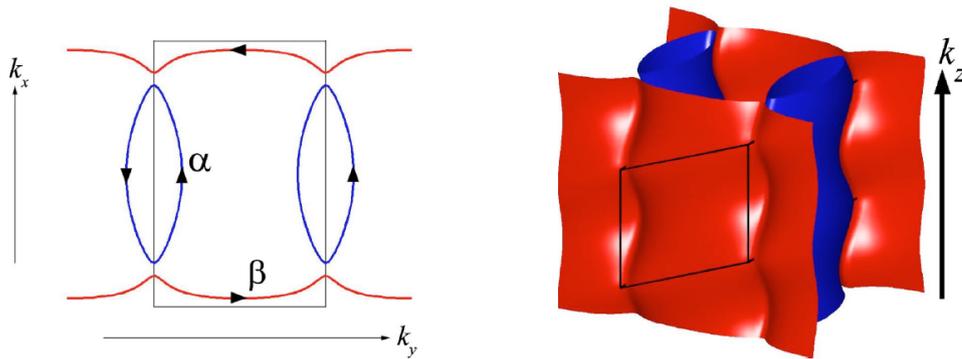


FIGURE 4.22 – (à gauche) Coupe transversale de la surface de Fermi de $Cu(NCS)_2$ dans le plan $k_x k_y$. (à droite) La même surface de Fermi en trois dimensions. Reproduit de [128]

Pour les porteurs α , la température de Fermi est calculée à partir des densités de porteurs de charge données dans le paragraphe précédent. Pour les porteurs β , nous utiliserons une densité de porteurs donnée dans la littérature (voir Figure 4.23) à partir d'une fréquence d'oscillations $F_\beta = 4000$ T. Les valeurs de la température de Fermi sont présentée dans le tableau présenté dans la sous-section suivante.

¹⁰. La forme de la surface de Fermi dans le plan $k_x k_y$ a été confirmée par l'observation des oscillations quantiques [128].

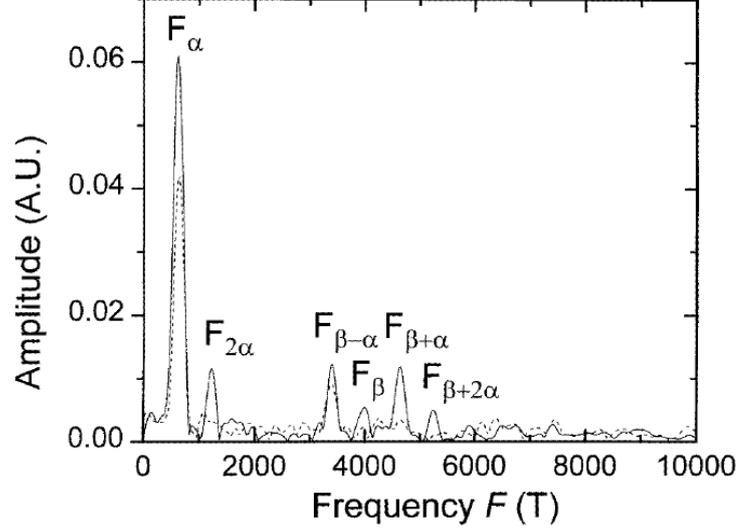


FIGURE 4.23 – Distribution des fréquences obtenues par Transformation de Fourier de la magnéto-résistance tracée en $1/B$ dans le $Cu(NCS)_2$. On observe les signaux des orbites α , β et de leurs combinaisons. reproduit de [130]

4.3.3 Calcul du coefficient α

Nous avons calculé le coefficient α en prenant en compte les deux types de porteur de charge. Nous récapitulons nos résultats dans le Tableau 4.1.

Porteurs	$F(T)$	$n(10^{27} \text{ m}^{-3})$	m^*/m_0	$T_F(K)$	$A^\square(\Omega K^{-1})$	Coef α
α	586	0.19	3.5	225	561	9.7
β	4000	1.27	6.9	779	561	33.8
α et β	–	0.03 [127]	3.5	36	561	1.6

TABLE 4.1 – Calcul du coefficient α et de T_F pour deux types de porteurs de charge α et β à partir de la densité, de la masse et de la pente à deux dimensions A^\square . On note m_0 la masse d'un électron.

En considérant la densité des porteurs de charge calculée à partir des oscillations quantiques, nous trouvons des valeurs de α un ordre de grandeur au dessus de la limite Planckienne $\alpha = 1$. Le calcul de α dépend essentiellement de la valeur de n , puisque le rapport des masses effectives est de l'ordre de un. En utilisant les résultats de K. Murata *et al.* obtenus par effet Hall [127],

on s'approche davantage de la limite Planckienne avec $\alpha = 1.6$. Cette valeur a été représentée sur la Figure 4.24 en utilisant la relation $k_B T_F = m^* v_F^2 / 2$ pour le calcul de la vitesse de Fermi v_F .

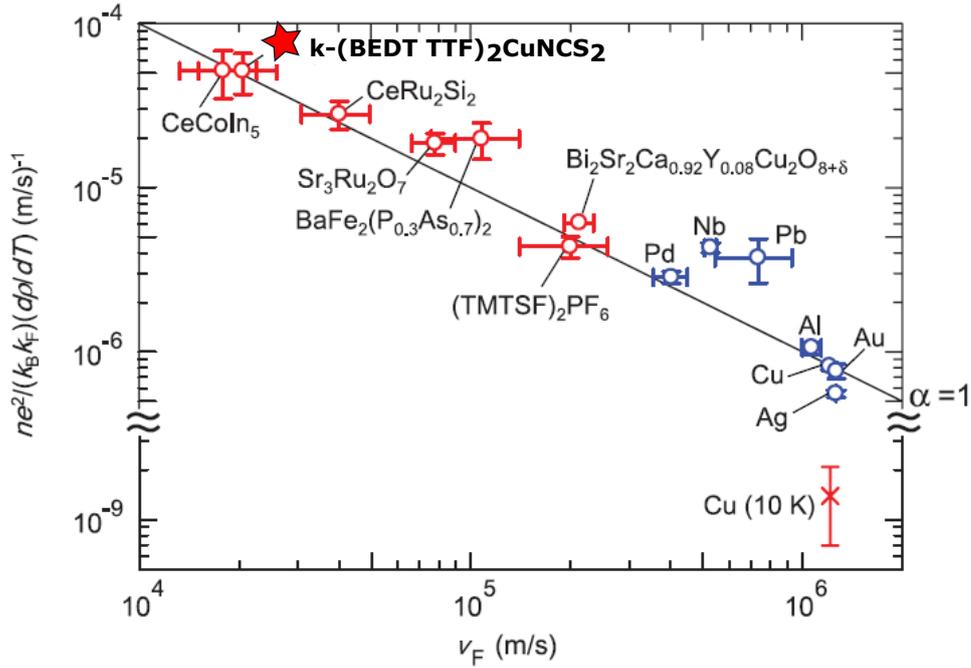


FIGURE 4.24 – Comparaison de α pour $Cu(NCS)_2$ avec d'autres composés présentant une résistivité linéaire. On observe les signaux des orbitales α , β et de leurs combinaisons. Notre composé est indiqué par une étoile. reproduit de [36]

4.4 Conclusion et perspectives

4.4.1 Conclusion

Nous avons effectué des séries de mesure de la résistivité dans le plan ρ_{ab} sur les $Cu(NCS)_2$. Les mesures ont donné trois résultats différents : Le comportement linéaire de la résistivité, nous l'avons trouvé pour l'échantillon n° 1 dans une gamme étroite en température, de 2 K à 10 K, c'est à dire jusqu'à

la température critique à champ magnétique nul. Au delà de cette température, nous avons relevé un changement de comportement dans la courbe de la résistivité qui passe du régime linéaire au régime purement quadratique. L'échantillon n° 2 a présenté un comportement purement quadratique sur toute la gamme de température de 2 K à 20 K. La résistivité de l'échantillon n° 3 est mixte, elle s'écrit sous la forme : $\rho(T) = \rho_0 + AT + BT^2$.

Nous ne pouvons pas expliquer l'origine de ces trois comportements de la résistivité. Nous pouvons cependant, proposer deux scénarios : La fragilité des échantillons et les contractions thermiques peuvent engendrer des cassures qui faussent nos mesures, et rajoutent une ou plusieurs autres composantes dans la formule de la résistivité. Un deuxième scénario, sur lequel on s'appuie est la contribution de la composante transverse, qui quand elle est importante donne un comportement purement quadratique ou bien un comportement mixte quand elle est moins présente.

Les mesures de la résistivité sous pression hydrostatique montrent qu'un comportement linéaire en température peut être observé au moins jusqu'à $P = 4.5$ kbar. Cependant, la valeur de la pente est plus basse que celle obtenue à pression ambiante.

Nous pouvons comparer la pente à la prédiction de l'universalité de la limite Planckienne ($\alpha=1$) [37]. Nous obtenons une valeur de $\alpha = 1.6$ en utilisant une densité de porteur de charge trouvée dans littérature. En utilisant une estimation de la densité basée sur nos mesures des oscillations quantiques nous obtenons des valeurs de α plus grandes.

4.4.2 Perspectives

Nous présentons brièvement quelques idées pour des perspectives concernant la résistivité linéaire dans le $Cu(NCS)_2$.

- Utiliser un dépôt métallique à la surface des échantillons pour court-circuiter la contribution de la composante transverse ρ_{\perp} .
- Utiliser la pression chimique et hydrostatique pour établir un diagramme de phase similaire à celui obtenu pour les fermions lourds

Figure 4.4 ce qui permettrait de chercher ou explorer une zone de criticalité quantique [110].

Annexe A

Modèles pour analyser les données expérimentales de spectroscopie de gap

Nous présentons ici les équations et les scripts écrits en langage Python qui nous ont permis de calculer la conductance pour le modèle BTK (Blonder-Tinkham-Klapwijk) [30] et ses extensions [76, 79] ainsi que la conductance dans le régime tunnel calculée en se basant sur les travaux de D. Guterding *et al.* [32].

A.1 Le modèle BTK et ses extensions

Dans cette section, nous présentons dans un premier temps le modèle BTK et un script qui permet de tracer la conductance pour ce modèle. Dans un deuxième temps, nous présentons l'extension du modèle BTK et un script permettant de comparer nos données expérimentales au calcul.

A.1.1 Modèle BTK

La conductance donnée par le modèle BTK [30] a été recalculée par Satoshi et Tanaka [76, 79] pour pouvoir prendre en compte des généralisations. La

conductance du modèle de base est donnée par (voir équation (3.5) dans [76]) :

$$\sigma(E) = \frac{1 + \sigma_N |\Gamma|^2 + (\sigma_N - 1) |\Gamma|^4}{|1 + (\sigma_N - 1) \Gamma^2|^2} \quad (\text{A.1})$$

où $\sigma_N = 1/(1 + Z^2)$ est la conductance à l'état normal donnée par la transparence de la barrière Z , $\Gamma = |\Delta_0|/(E + \Omega)$ et $\Omega = \sqrt{E^2 - \Delta_0^2}$. Il est important de noter ici que Ω devient une quantité imaginaire pure pour $|E| < \Delta_0$, c'est-à-dire lorsqu'on calcule la conductance $\sigma(E)$ à l'intérieur du gap.

Nous avons implémenté ces équations dans le script donné en Listing A.1. Ce script donne la Figure 3.9.

```

1  #!/usr/bin/env python3
2  # -*- coding: utf-8 -*-
3  """
4  Created on Tue Aug 18 22:31:14 2020
5
6  @author: chaima
7  """
8
9  import numpy as np
10 import matplotlib.pyplot as plt
11 pi=np.pi
12
13
14 def Omegafunc(E,delta=1):
15     if E**2<delta**2: #resultat imaginaire
16         return 1j*np.sqrt(delta**2-E**2)
17     else: #resultat reel
18         return np.sqrt(E**2-delta**2)
19
20 ###
21 %% Plot du modele BTK s-wave
22 ###
23
24 Ztab=[0,1,5] # trois valeurs de Z
25 linestyle=['solid','dashed','dashdot']
26 linecolor=['tab:blue','tab:orange','tab:green']
27 i=0

```

```

28 figswave=plt.figure("s-wave")
29
30 Etab = np.linspace(0, 2.5,num=1000)
31 for Z in Ztab:
32     sigN=1/(1+Z**2) # conductance a l'etat normal
33     Omega=np.array([Omegafunc(E) for E in Etab]) #on suppose
    que Delta=1
34     Gamma = 1/(Etab+Omega)
35     sig=(1+sigN*np.abs(Gamma)**2+(sigN-1)*np.abs(Gamma)**4)/
    np.abs(1+(sigN-1)*Gamma**2)**2
36
37
38     plt.plot(Etab,sig,linecolor[i],linestyle=linestyle[i],
    label="Z="+str(Z))
39     plt.plot(-Etab[::-1],sig[::-1],linecolor[i],linestyle=
    linestyle[i]) #trace du symetrique pour les E<0
40     plt.ylim(0,5)
41     plt.xlim(-2.5,2.5)
42     plt.xlabel('$E/\Delta$')
43     plt.ylabel('Conductance normalisee')
44     plt.tick_params(direction='in',grid_color='k', grid_alpha
    =0.5)
45     plt.legend()
46     i=i+1
47
48 figswave.savefig("s-wave.pdf")

```

Listing A.1 – Script en Python permettant de calculer la conductance donnée par le modèle BTK pour différentes valeurs de transparence Z .

A.1.2 Extensions du modèle BTK et comparaison avec les données expérimentales

Pour prendre en compte les symétries de gap non s , Satoshi et Tanaka ont proposé leur extension du modèle BTK qui permet par exemple de modéliser un gap de symétrie $d_{x^2-y^2}$ [79]. Ce gap a une symétrie anisotrope, ce qui signifie que la conductance dépend de l'angle d'incidence θ_N des électrons à l'interface N/S. Il est alors possible de calculer la conductance pour des ma-

tériaux non unidimensionnels. Pour des conducteurs quasi-bidimensionnels comme les nôtres, Tanaka et Satoshi proposent l'expression suivante (voir équation (3.12) dans [76]) :

$$\sigma(E) = \frac{\int_{-\pi/2}^{\pi/2} \sigma_N \cos \theta_N \sigma_R(E, \theta_N) d\theta_N}{\int_{-\pi/2}^{\pi/2} \sigma_N \cos \theta_N d\theta_N} \quad (\text{A.2})$$

où $\sigma_R(E, \theta_N)$ est la conductance résolue en angle (voir équation (3.10) dans [76] ou l'équation (9) dans [79]) :

$$\sigma_R(E, \theta_N) = \frac{1 + \sigma_N |\Gamma_+|^2 + (\sigma_N - 1) |\Gamma_+ \Gamma_-|^2}{|1 + (\sigma_N - 1) \Gamma_+ \Gamma_-|^2} \quad (\text{A.3})$$

Pour une symétrie $d_{x^2-y^2}$, le gap change de signe ce qui a une importance dans la phase des particules transmises et réfléchies à l'interface N/S comme on peut le voir dans la Figure 3.19. Pour prendre en compte ce changement de signe, Satoshi et Tanaka proposent d'utiliser des quantités différentes en fonction du signe du gap (qui est le paramètre d'ordre supraconducteur). Ici, $\Gamma_{\pm} = |\Delta_{\pm}| / (E + \Omega_{\pm})$, $\Omega_{\pm} = \sqrt{E^2 - \Delta_{\pm}^2}$ et pour une symétrie $d_{x^2-y^2}$ on a $\Delta_{\pm} = \Delta_0 \cos(2\theta \mp 2\alpha)$ comme le montre l'équation (9) dans [79]. Ces expressions sont implémentées dans un script en langage Python donné en Listing A.2. Ces expressions sont générales, on pourrait aussi les utiliser pour modéliser des symétries mixtes comme $s + d_{x^2-y^2}$, $s + id_{x^2-y^2}$ ou $s + d_{xy}$ par exemple.

```

1 # -*- coding: utf-8 -*-
2 """
3 Created on Mon Jan  4 21:02:02 2021
4
5 @author: chaima
6 """
7
8 import numpy as np
9 import matplotlib.pyplot as plt
10
11
12 ee=1.6021766208e-19
13 hh=6.626070040e-34
14 kb=1.38064852e-23

```

```
15 pi=np.pi
16
17 def Omegafunc(E,delta=1):
18     if E**2<delta**2:
19         return 1j*np.sqrt(delta**2-E**2)
20     else:
21         return np.sqrt(E**2-delta**2)
22
23 #CONVENTION: le theta de Tanaka et Satoshi est ici un phi
24
25
26 ###
27 %%% ouverture des fichiers config 1 selon C
28 ###
29
30 datatab=[np.loadtxt('ETH8Br_170609_01.dat.tab_treated',
31                 delimiter="\t"),
32          np.loadtxt('ETH8Br_170609_06.dat.tab_treated',delimiter
33                 ="\t")]
34
35 Htab=np.array([0,0.1])
36
37 ###
38 %%% Plot des data brutes et fits a la main
39 ###
40
41 rawdatafig=plt.figure("raw-data")
42
43 for data in datatab:
44     plt.figure("raw-data")
45     plt.xlabel('Voltage (mV)')
46     plt.ylabel('Conductance (mS)')
47     plt.title('Spectroscopie config selon c')
48     plt.xlim(-15,15)
49     plt.ylim(0,10)
50     plt.tight_layout()
51     plt.grid(True,linestyle='--')
52     plt.tick_params(direction='in',grid_color='k', grid_alpha
53                    =0.5)
54     plt.plot(data[:,1]*1e3,data[:,2]*1e3,'o',ms=1)
```

```

51
52 ### BTK avec un gap s pur Z=0.5, Delta=3.5, 1/RT=4.
53
54 Z=0.5
55 Delta=3.5
56 lw=3
57 Gnorm=4.
58
59 Etab = np.linspace(0, 15, num=200)
60 sigN=1/(1+Z**2)
61 Omega=np.array([Omegafunc(E,Delta) for E in Etab])
62 Gamma = Delta/(Etab+Omega)
63 swaveBTK=Gnorm*(1+sigN*np.abs(Gamma)**2+(sigN-1)*np.abs(Gamma
64 )**4)/np.abs(1+(sigN-1)*Gamma**2)**2
65 plt.plot(Etab,swaveBTK,linestyle='solid',color='k',lw=lw,
66 label="Z="+str(Z))
67 plt.plot(-Etab,swaveBTK,linestyle='solid',color='k',lw=lw)
68
69 #export des points du plot pour comparer avec les data avec
70 Origin
71 toexport=1e-3*np.array([np.append(-Etab[::-1],Etab),np.append
72 (swaveBTK[::-1],swaveBTK)])
73 np.savetxt("config1c-swave.dat", toexport.transpose(),
74 delimiter="\t",header='Z='+str(Z)+'Delta='+str(Delta)+'
75 Gnorm='+str(Gnorm))
76
77
78 ### BTK avec un gap d pur Z=0.9, Delta=3.5, 1/RT=4. alpha=0
79
80 Z=0.9
81 alpha=0
82 Delta_s=0
83 Delta_d=3.5
84
85 nE=200
86 nphi=100
87 Etab = np.linspace(0, 15, num=nE)
88 phitab = np.linspace(-pi, pi, num=nphi)
89 sigN=1/(1+(Z*np.cos(phitab))**2)
90 deltaPLUS=Delta_d*np.cos(2*(alpha-phitab))+Delta_s

```

```

84 deltaMINUS=Delta_d*np.cos(2*(alpha+phitab))+Delta_s
85 OmegaPLUS=np.array([[Omegafunc(E,deltaPLUS[p]) for E in Etab]
    for p in range(nphi)])
86 OmegaMINUS=np.array([[Omegafunc(E,deltaMINUS[p]) for E in
    Etab] for p in range(nphi)])
87 GammaPLUS = np.array([[deltaPLUS[p]/(Etab[e]+OmegaPLUS[p,e])
    for e in range(nE)] for p in range(nphi)])
88 GammaMINUS = np.array([[deltaMINUS[p]/(Etab[e]+OmegaMINUS[p,e]
    )] for e in range(nE)] for p in range(nphi)])
89
90 sig=np.array([[ (1+sigN[p]*np.abs(GammaPLUS[p,e])**2+(sigN[p]
    )-1)*np.abs(GammaPLUS[p,e]*GammaMINUS[p,e])**2)/np.abs(1+(
    sigN[p]-1)*GammaPLUS[p,e]*GammaMINUS[p,e])**2 for e in
    range(nE)] for p in range(nphi)])
91 sigMean=np.mean(sig,axis=0) #integrale sur phi
92 plt.plot(Etab,Gnorm*sigMean,linestyle='solid',color='r',lw=lw
    )
93 plt.plot(-Etab,Gnorm*sigMean,linestyle='solid',color='r',lw=
    lw)
94
95 #export des points du plot pour comparer avec les data avec
    Origin
96 toexport=1e-3*np.array([np.append(-Etab[::-1],Etab),np.append
    (Gnorm*sigMean[::-1],Gnorm*sigMean)])
97 np.savetxt("config1c-dwave.dat", toexport.transpose(),
    delimiter="\t",header='Z='+str(Z)+'Delta_s='+str(Delta_s)+
    'Gnorm='+str(Gnorm)+'alpha='+str(alpha))

```

Listing A.2 – Script en Python permettant nos résultats expérimentaux au calcul de la conductance donnée par une extension du modèle BTK [76, 79] pour des symétries s et $d_{x^2-y^2}$.

A.2 Régime tunnel

En absence de réflexion d'Andreev, on peut utiliser le modèle pour STM donné par D. Guterding *et al.* [32]. Ces auteurs donnent l'expression suivante

pour la densité d'état ρ_{qp} des quasiparticules (voir équation (1) dans [32]) :

$$\rho_{qp}(E) \propto \sum_{\vec{k}} \operatorname{Re} \frac{|E + i\Gamma|}{\sqrt{(E + i\Gamma)^2 - \Delta(\vec{k})^2}} \quad (\text{A.4})$$

où la somme se fait sur les vecteurs \vec{k} de la surface de Fermi, Γ est un paramètre ajustable qui sert à élargir en énergie le spectre de la densité d'états et Δ est le gap supraconducteur. Pour le gap, D. Guterding *et al.* proposent une expression basée sur deux symétries s anisotropes et une symétrie $d_{x^2-y^2}$:

$$\Delta(\vec{k}) = \Delta_0 [c_{s1}(\cos k_x + \cos k_y) + c_{d1}(\cos k_x - \cos k_y) + c_{s2}(\cos k_x \cos k_y)] \quad (\text{A.5})$$

avec des paramètres ajustables Δ_0 , c_{s1} , c_{d1} et c_{s2} .

On peut déduire la conductance de la densité d'états des quasiparticules (comme dans l'équation Équation (3.7)). Les auteurs proposent l'expression suivante [32] :

$$\frac{dI(V)}{dV} \propto \int_{-\infty}^{\infty} dE [\rho_{qp}(E)(1-x) + x] \frac{-df(E+eV)}{dV} \quad (\text{A.6})$$

où ils ont ajouté un paramètre ajustable supplémentaire x qui varie entre 0 et 1 et qui sert à diminuer l'amplitude de la courbe.

Nous avons implémenté ce modèle dans un script en langage Python donné en Listing A.3. Ce modèle compte 6 paramètres ajustables Γ , Δ_0 , c_{s1} , c_{d1} , c_{s2} et x auquel nous avons ajouté un offset global. Le script utilise la surface de Fermi de [32] qui nous a été fournie par D. Guterding.

```

1 #!/usr/bin/env python3
2 # -*- coding: utf-8 -*-
3 """
4 Created on Fri Nov 6 19:04:44 2020
5
6 @author: chaima
7 """
8
9 import numpy as np
10 import matplotlib.pyplot as plt

```

```

11 from cmath import sqrt
12
13 pi=np.pi
14 ee=1.6021766208e-19
15 hh=6.626070040e-34
16 kb=1.38064852e-23
17
18 ###
19 ### Definition des fonctions
20 ###
21
22 def delta(kx, ky, delta0, c_s1, c_d1, c_s2):
23     return delta0*(c_s1*(np.cos(kx)+np.cos(ky)) + c_d1*(np.
24         cos(kx)-np.cos(ky)) + c_s2*(np.cos(kx)*np.cos(ky)))
25
26 def rhoqp(E,Gamma,delta):
27     a = np.abs(E+1j*Gamma)
28     b = np.array([sqrt((E+1j*Gamma)**2-d**2) for d in delta])
29     return np.sum(np.real(a/b))
30
31 def dfermidV (E, V, T):
32     return ee/(kb*T)*np.exp((E+V)/(T*kb/ee))/(1+np.exp((E+V)
33         /(kb*T/ee)))*2
34
35 ###
36 ### Surface de Fermi donnee par Daniel Guterding
37 ###
38
39 kdata=np.loadtxt("./gaponfs.dat", delimiter=" ")
40 mykx=kdata[:,0]/0.5*pi
41 myky=kdata[:,1]/0.5*pi
42
43 ###
44 ### Comparaison avec les donnees experimentale de la config 2
45 ###
46 datatab=[np.loadtxt('ETH8Br_170609_02.dat.tab_treated',
47     delimiter="\t")]#,np.loadtxt('ETH8Br_170613_10.dat.
48     tab_treated',delimiter="\t")]

```

```

46 #Htab=np.array([0,0.1,0.2,0.3,0.4,0.5,0.6,1,1.5,2,2.5,3])
47
48 ###
49 ### Ajustement du modele au donnees experimentales
50 ###
51
52 rawdatafig=plt.figure("raw-data")
53
54 for data in datatab:
55     plt.figure("raw-data")
56     plt.xlabel('Voltage (mV)')
57     plt.ylabel('Conductance (mS)')
58     plt.xlim(-15,15)
59     plt.ylim(0,3)
60     plt.tight_layout()
61     plt.grid(True,linestyle='--')
62     plt.tick_params(direction='in',grid_color='k', grid_alpha
63     =0.5)
64     plt.plot(data[:,1]*1e3,data[:,2]*1e3,'o',ms=1)
65
66 Emax=20.e-3
67 gamma=0.5e-3 # 1er parametre ajustable
68 nEtab=500
69 Etab=np.linspace(-Emax,Emax,num=nEtab)
70
71 delta0=6.5e-3 # 2eme parametre ajustable
72 cs1=-0.5 # 3eme parametre ajustable
73 cd=-0.25 # 4eme parametre ajustable
74 cs2=-2 # 5eme parametre ajustable
75 mydelta=delta(mykx,myky,delta0,cs1,cd,cs2) # gap supra
76
77 myrho=np.array([rhoqp(E,gamma,mydelta) for E in Etab]) #
78     densite d'etats
79
80 plt.plot(Etab*1e3,myrho/600)
81
82 Gnorm= 0.84+0.15*np.abs(Etab*1e3) # conductance a l'etat
83     normal qui depend de V

```

```
82 xval=0.7 # 6eme parametre ajustable
83
84
85 T=1
86 S=np.array([np.sum((myrho*(1-xval)+xval)*dfermidV(E, Etab, T)
87 ) for E in Etab])
87 offset=0.98 # offset global
88 Snorm=3.3e6
89 plt.plot(Etab*1e3, S/Snorm+offset)
90
91 mytitle='gamma='+str(gamma)+' delta0='+str(delta0)+' cs1='+
92 str(cs1)+' cd='+str(cd)+' cs2='+str(cs2)+'\n T='+str(T)+'
93 x='+str(xval)+' Snorm='+"{:.2e}".format(Snorm)+' offset='+
94 str(offset)
95 plt.title(mytitle)
96
97 plt.xlim(-15,15)
98 #plt.plot(Etab*1e3, Gnorm)
99
100 # export vers Origin
101 toexport=1e-3*np.array([np.append(-Etab[:, -1], Etab), np.append
102 (S[:, -1], S)/Snorm+offset])
103 np.savetxt("config2-guterdingFIT.dat", toexport.transpose(),
104 delimiter="\t", header=mytitle)
```

Listing A.3 – Script en Python permettant de comparer nos résultats expérimentaux au calcul de la conductance obtenue en suivant les travaux de D. Guterding *et al.*.

Bibliographie

- [1] H Kamerlingh Onnes. Further experiments with liquid helium d-on the change of the electrical resistance of pure metals at very low temperatures, etc v the disappearance of the resistance of mercury. In Proceedings of the Koninklijke Akademie Van Wetenschappen Te Amsterdam, volume 14, pages 113–115, 1911.
- [2] Herbert N McCoy and William C Moore. Organic amalgams : Substances with metallic properties composed in part of non-metallic elements. 2. Journal of the American Chemical Society, 33(3) :273–292, 1911.
- [3] BJ Powell and Ross H McKenzie. Strong electronic correlations in superconducting organic charge transfer salts. Journal of Physics : Condensed Matter, 18(45) :R827, 2006.
- [4] DS Acker, RJ Harder, WR Hertler, W Mahler, LR Melby, Re E Benson, and WE Mochel. 7, 7, 8, 8-tetracyanoquinodimethane and its electrically conducting anion-radical derivatives. Journal of the American Chemical Society, 82(24) :6408–6409, 1960.
- [5] F Wudl, GM Smith, and EJ Hufnagel. Bis-1, 3-dithiolium chloride : an unusually stable organic radical cation. Journal of the Chemical Society D : Chemical Communications, (21) :1453–1454, 1970.
- [6] Takehiko Ishiguro and Kunihiko Yamaji. Organic superconductors. 1990.

- [7] D Jérôme, A Mazaud, M Ribault, and K Bechgaard. Superconductivity in a synthetic organic conductor $(TMTSF)_2PF_6$. Journal de Physique Lettres, 41(4) :95–98, 1980.
- [8] Dominique de Caro, Christophe Faulmann, Lydie Valade, Kane Jacob, and Benoit Cormary. Adjusting the cation and anion nature in ionic liquids used for the growth control of nanoparticles of organic conductors. French-Ukrainian Journal of Chemistry, 4(1) :65–75, 2016.
- [9] EB Yagubskii, IF Shchegolev, VN Laukhin, and PA Kononovich. Normal-pressure superconductivity in an organic metal $(BEDT - TTF)_2I_3$, [bis (ethylenedithio) tetrathiofulvalene triiodide]. Sov. Phys. : JETP Lett, 39 :17–23, 1984.
- [10] Rimma P Shibaeva and Eduard B Yagubskii. Molecular conductors and superconductors based on trihalides of BEDT-TTF and some of its analogues. Chemical reviews, 104(11) :5347–5378, 2004.
- [11] Hitoshi Seo, Chisa Hotta, and Hidetoshi Fukuyama. Toward systematic understanding of diversity of electronic properties in low-dimensional molecular solids. Chemical reviews, 104(11) :5005–5036, 2004.
- [12] Sylvie Lefebvre. Compétition entre antiferromagnétisme et supraconductivité dans le composé $\kappa - (BEDT - TTF)_2Cu[N(CN)_2]Cl$. PhD thesis, Université Paris Sud, 2001.
- [13] Patrice Limelette. Propriétés de transport de systèmes électroniques fortement corrélés. PhD thesis, Université Paris Sud-Paris XI, 2003.
- [14] Jack M Williams, Aravinda M Kini, Hau H Wang, K Douglas Carlson, Urs Geiser, Lawrence K Montgomery, Gloria J Pyrka, Diana M Watkins, and Jefferson M Kammers. From semiconductor-semiconductor transition ($42K$) to the highest T_c organic superconductor $\kappa - (ET)_2Cu[N(CN)_2]Cl$ ($T_c = 12.5K$). Inorganic Chemistry, 29(18) :3272–3274, 1990.

- [15] Yu V Sushko and K Andres. Superconducting meissner effect under hydrostatic pressure in the ambient-pressure semiconductor $\kappa - (BEDT - TTF)_2Cu(N(CN)_2)Cl$, where $BEDT - TTF$ is bis (ethylenedithio) tetrathiafulvalene. Physical Review B, 47(1) :330, 1993.
- [16] HH Wang, KD Carlson, U Geiser, AM Kini, AJ Schultz, JM Williams, LK Montgomery, WK Kwok, U Welp, KG Vandervoort, et al. Synthesis of the new highest T_c ambient pressure organic superconductor $\kappa - (BEDT - TTF)_2Cu[N(CN)_2]Br$ by five different routes. Synthetic metals, 42(1-2) :1983–1990, 1991.
- [17] A Kawamoto, K Miyagawa, and K Kanoda. Deuterated $\kappa - (BEDT - TTF)_2Cu[N(CN)_2]Br$: A system on the border of the superconductor magnetic insulator transition. Physical Review B, 55(21) :14140, 1997.
- [18] Aravinda M Kini, Urs Geiser, Hau H Wang, K Douglas Carlson, Jack M Williams, WK Kwok, KG Vandervoort, James E Thompson, and Daniel L Stupka. A new ambient-pressure organic superconductor $\kappa - (ET)_2Cu[N(CN)_2]Br$ with the highest transition temperature yet observed. Inorganic Chemistry, 29(14) :2555–2557, 1990.
- [19] JE Schirber, DL Overmyer, JM Williams, AM Kini, and HH Wang. Pressure dependence of T_c in the highest T_c organic superconductor $\kappa - (BEDT - TTF)_2Cu[N(CN)_2]Br$. Physica C : Superconductivity, 170(3-4) :231–232, 1990.
- [20] Hatsumi Urayama, Hideki Yamochi, Gunzi Saito, Shoichi Sato, Atsushi Kawamoto, Jiro Tanaka, Takehiko Mori, Yusei Maruyama, and Hiroo Inokuchi. Crystal structures of organic superconductor $\kappa(BEDT - TTF)_2Cu(NCS)_2$ at 298K and 104K. Chemistry Letters, 17(3) :463–466, 1988.
- [21] Hatsumi Urayama, Hideki Yamochi, Gunzi Saito, Kiyokazu Nozawa, Tadashi Sugano, Minoru Kinoshita, Shoichi Sato, Kokichi Oshima, Atsushi Kawamoto, and Jiro Tanaka. A new ambient pressure organic

- superconductor based on $BEDT - TTF$ with T_c higher than $10K$ ($T_c = 10.4K$). Chemistry Letters, 17(1) :55–58, 1988.
- [22] Akiko Kobayashi, Reizo Kato, Hayao Kobayashi, Shinji Moriyama, Yutaka Nishio, Koji Kajita, and Wataru Sasaki. Crystal and electronic structures of a new molecular superconductor, $\kappa - (BEDT - TTF)_2I_3$. Chemistry Letters, 16(3) :459–462, 1987.
- [23] Claude Pasquier. Etat mixte de supraconducteurs moléculaires. habilitation à diriger les recherches, Université Paris Sud 11, 2003.
- [24] Pawel Wzietek. Corrélations électroniques dans les supraconducteurs moléculaires $\kappa - (BEDT - TTF)_2X$. habilitation à diriger les recherches, Université Paris Sud 11, 2010.
- [25] Urs Geiser, Arthur J Schults, Hau H Wang, Diana M Watkins, Daniel L Stupka, Jack M Williams, JE Schirber, DL Overmyer, D Jung, JJ Novoa, et al. Strain index, lattice softness and superconductivity of organic donor-molecule salts : Crystal and electronic structures of three isostructural salts $\kappa - (BEDT - TTF)_2Cu[N(CN)_2]X$ ($X = Cl, Br, I$). Physica C : Superconductivity, 174(4-6) :475–486, 1991.
- [26] Hadrien Mayaffre. Etude d'un supraconducteur organique bidimensionnel par resonance magnetique nucleaire. PhD thesis, Paris 11, 1996.
- [27] Hiori Kino and Hidetoshi Fukuyama. Phase diagram of two-dimensional organic conductors : $(BEDT - TTF)_2X$. Journal of the Physical Society of Japan, 65(7) :2158–2169, 1996.
- [28] SSP Parkin, EM Engler, RR Schumaker, R Lagier, VY Lee, JC Scott, and Ro L Greene. Superconductivity in a new family of organic conductors. Physical Review Letters, 50(4) :270, 1983.
- [29] John Bardeen, Leon N Cooper, and John Robert Schrieffer. Theory of superconductivity. Physical review, 108(5) :1175, 1957.

- [30] G. E. Blonder, M. Tinkham, and T. M. Klapwijk. Transition from metallic to tunneling regimes in superconducting microconstrictions : Excess current, charge imbalance, and supercurrent conversion. Phys. Rev. B, 25 :4515–4532, Apr 1982.
- [31] D Daghero and RS Gonnelli. Probing multiband superconductivity by point-contact spectroscopy. Superconductor Science and Technology, 23(4) :043001, 2010.
- [32] Daniel Guterding, Sandra Diehl, Michaela Altmeyer, Torsten Methfessel, Ulrich Tutsch, Harald Schubert, Michael Lang, Jens Müller, Michael Huth, Harald O Jeschke, et al. Evidence for eight-node mixed-symmetry superconductivity in a correlated organic metal. Physical review letters, 116(23) :237001, 2016.
- [33] J George Bednorz and K Alex Müller. Possible high T_c superconductivity in the $BaLaCuO$ system. Zeitschrift für Physik B Condensed Matter, 64(2) :189–193, 1986.
- [34] S Martin, AT Fiory, RM Fleming, LF Schneemeyer, and JV Waszczak. Normal-state transport properties of $Bi_{2+x}Sr_{2-y}CuO_{6+\delta}$ crystals. Physical Review B, 41(1) :846, 1990.
- [35] Philippe Nozières. Theory of quantum liquids. CRC Press, 2018.
- [36] JAN Bruin, H Sakai, RS Perry, and AP Mackenzie. Similarity of scattering rates in metals showing T -linear resistivity. Science, 339(6121) :804–807, 2013.
- [37] A Legros, S Benhabib, W Tabis, F Laliberté, M Dion, M Lizaire, B Vignolle, D Vignolles, H Raffy, ZZ Li, et al. Universal t -linear resistivity and planckian dissipation in overdoped cuprates. Nature Physics, 15(2) :142, 2019.
- [38] Pari Patrick. Réfrigération par dilution 3He-4He sans étage de condensation séparé. PhD thesis, CNAM, 1987.

- [39] Frank Pobell. Matter and methods at low temperatures, volume 2. Springer, 2007.
- [40] Heinz London, GR Clarke, and Eric Mendoza. Osmotic pressure of He 3 in liquid He 4, with proposals for a refrigerator to work below 1 K. Physical Review, 128(5) :1992, 1962.
- [41] Wafa Kaddour. Coexistence onde de densité de charge/Supraconductivité dans TTF [Ni (dmit) 2] 2. PhD thesis, Paris 11, 2013.
- [42] Emilie Tisserond. Physique de Dirac dans un système quasi-bidimensionnel. PhD thesis, Paris Sud, 2018.
- [43] Keizo Murata, Harukazu Yoshino, Hari Om Yadav, Yoshiaki Honda, and Naoki Shirakawa. Pt resistor thermometry and pressure calibration in a clamped pressure cell with the medium, daphne 7373. Review of scientific instruments, 68(6) :2490–2493, 1997.
- [44] Leon N Cooper. Bound electron pairs in a degenerate fermi gas. Physical Review, 104(4) :1189, 1956.
- [45] Charles Kittel et al. Introduction to solid state physics, volume 8. Wiley New York, 1976.
- [46] Patrick Bourgeois-Hope. Étude du gap supraconducteur du FeSe par la conductivité thermique. PhD thesis, Sherbrooke, 2017.
- [47] Chibani Léa. La supraconductivité. Master's thesis, Ecole Normale Supérieure de Paris, 2019.
- [48] Andrea Damascelli, Zahid Hussain, and Zhi-Xun Shen. Angle-resolved photoemission studies of the cuprate superconductors. Reviews of modern physics, 75(2) :473, 2003.
- [49] CC Tsuei and JR Kirtley. Pairing symmetry in cuprate superconductors. Reviews of Modern Physics, 72(4) :969, 2000.

- [50] I Iguchi and Z Wen. Experimental evidence for a d-wave pairing state in $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ from a study of $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ /insulator/ Pb josephson tunnel junctions. Physical Review B, 49(17) :12388, 1994.
- [51] DA Brawner and HR Ott. Evidence for an unconventional superconducting order parameter in $YBa_2Cu_3O_{6.9}$. Physical Review B, 50(9) :6530, 1994.
- [52] Antonio Barone. Pairing state of high- T_c superconductors : Comments on the josephson effect experiments in the context of the s-vs. d-wave debate. Il Nuovo Cimento D, 16(10-11) :1635–1647, 1994.
- [53] A Mathai, Y Gim, RC Black, A Amar, and FC Wellstood. Experimental proof of a time-reversal-invariant order parameter with a π shift in $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Physical review letters, 74(22) :4523, 1995.
- [54] Marko Pinterić, Silvia Tomić, Mladen Prester, D Drobac, Ognjen Milat, Kazumi Maki, Dieter Schweitzer, I Heinen, and W Strunz. Probing the order parameter of the layered organic superconductor κ -(BEDT-TTF)₂ Cu [N (CN)₂] Br by ac susceptibility measurements. Physical Review B, 61(10) :7033, 2000.
- [55] Marko Pinterić, Silvija Tomić, Mladen Prester, Đuro Drobac, and Kazumi Maki. Influence of internal disorder on the superconducting state in the organic layered superconductor κ -(BEDT-TTF)₂ Cu [N (CN)₂] Br. Physical Review B, 66(17) :174521, 2002.
- [56] Kazushi Kanoda, Keishi Akiba, Kumi Suzuki, Toshihiro Takahashi, and Gunzi Saito. Magnetic field penetration depth of an organic superconductor : Evidence for anisotropic superconductivity of gapless nature. Physical review letters, 65(10) :1271, 1990.
- [57] M Lang, F Steglich, Naoki Toyota, and T Sasaki. Fluctuation effects and mixed-state properties of the layered organic superconductors κ -(BEDT-TTF)₂ Cu (NCS)₂ and κ -(BEDT-TTF)₂ Cu [N (CN)₂] Br. Physical Review B, 49(21) :15227, 1994.

- [58] LP Le, GM Luke, BJ Sternlieb, WD Wu, YJ Uemura, JH Brewer, TM Riseman, CE Stronach, G Saito, H Yamochi, et al. Muon-spin-relaxation measurements of magnetic penetration depth in organic superconductors (BEDT-TTF)₂-X : X= Cu (NCS)₂ and Cu [N (CN)₂] Br. Physical review letters, 68(12) :1923, 1992.
- [59] Martin Dressel, Olivier Klein, George Grüner, K Douglas Carlson, H Hau Wang, and Jack M Williams. Electrodynamics of the organic superconductors in break κ -(BEDT-TTF)₂ Cu (NCS)₂ and κ -(BEDT-TTF)₂ Cu [N (CN)₂] Br. Physical Review B, 50(18) :13603, 1994.
- [60] H Mayaffre, P Wzietek, D Jérôme, C Lenoir, and P Batail. Superconducting state of κ -(ET)₂ Cu [N (CN)₂] Br studied by c 13 NMR : Evidence for vortex-core-induced nuclear relaxation and unconventional pairing. Physical review letters, 75(22) :4122, 1995.
- [61] Stewart M De Soto, Charles P Slichter, Aravinda M Kini, HH Wang, U Geiser, and JM Williams. C 13 nmr studies of the normal and superconducting states of the organic superconductor κ -(ET)₂ Cu [N (CN)₂] Br. Physical Review B, 52(14) :10364, 1995.
- [62] K Kanoda, K Miyagawa, A Kawamoto, and Y Nakazawa. Nmr relaxation rate in the superconducting state of the organic conductor κ -(BEDT-TTF)₂ Cu [N (CN)₂] Br. Physical Review B, 54(1) :76, 1996.
- [63] Y Nakazawa and K Kanoda. Low-temperature specific heat of κ -(BEDT-TTF)₂ Cu [N (CN)₂] Br in the superconducting state. Physical Review B, 55(14) :R8670, 1997.
- [64] OJ Taylor, A Carrington, and JA Schlueter. Specific-heat measurements of the gap structure of the organic superconductors κ -(ET)₂ Cu [N (CN)₂] Br and κ -(ET)₂ Cu (NCS)₂. Physical review letters, 99(5) :057001, 2007.
- [65] H Elsinger, J Wosnitza, S Wanka, J Hagel, D Schweitzer, and W Strunz. κ -(BEDT-TTF)₂ Cu [N (CN)₂] Br : A fully gapped strong-coupling superconductor. Physical Review Letters, 84(26) :6098, 2000.

- [66] David Fournier, Mario Poirier, and Kim Doan Truong. Competition between magnetism and superconductivity in the organic metal κ -[BEDT-TTF]₂ Cu [N(CN)₂] Br. Physical Review B, 76(5) :054509, 2007.
- [67] Gaël GRISSONNANCHE. Rapport de stage de magistère de physique fondamentale 2e année.
- [68] Thomas Dubouchet. Spectroscopie locale à basse température dans des systèmes supraconducteurs désordonnés. PhD thesis, 2010.
- [69] Alexander V Balatsky, Ilya Vekhter, and Jian-Xin Zhu. Impurity-induced states in conventional and unconventional superconductors. Reviews of Modern Physics, 78(2) :373, 2006.
- [70] ZZ Wang, JC Girard, C Pasquier, D Jérôme, and Klaus Bechgaard. Scanning tunneling microscopy in TTF-TCNQ : Phase and amplitude modulated charge density waves. Physical Review B, 67(12) :121401, 2003.
- [71] Gert-Ludwig Ingold and Yu V Nazarov. Charge tunneling rates in ultrasmall junctions. In Single charge tunneling, pages 21–107. Springer, 1992.
- [72] Michael Tinkham. Introduction to superconductivity. Courier Corporation, 2004.
- [73] IK Yanson and NI Bogatina. Experimental observation of phonon generation in point contacts. ZhPmR, 16 :395, 1972.
- [74] RJ Soulen, JM Byers, MS Osofsky, B Nadgorny, T Ambrose, SF Cheng, Pr R Broussard, CT Tanaka, J Nowak, JS Moodera, et al. Measuring the spin polarization of a metal with a superconducting point contact. science, 282(5386) :85–88, 1998.
- [75] AM Duif, AGM Jansen, and P Wyder. Point-contact spectroscopy. Journal of Physics : Condensed Matter, 1(20) :3157, 1989.

- [76] Satoshi Kashiwaya and Yukio Tanaka. Tunnelling effects on surface bound states in unconventional superconductors. Reports on Progress in Physics, 63(10) :1641, 2000.
- [77] Laurent-Patrick Lévy. Magnétisme et supraconductivité. Edp Sciences, 2012.
- [78] AF Andreev. The thermal conductivity of the intermediate state in superconductors. JETP, 19(5) :1228, 1964.
- [79] Yukio Tanaka and Satoshi Kashiwaya. Theory of tunneling spectroscopy of d-wave superconductors. Physical review letters, 74(17) :3451, 1995.
- [80] Walter Escoffier. Etude de la cohérence quantique dans les systèmes supraconducteur-métal normal par microscopie et spectroscopie à effet tunnel. PhD thesis, 2004.
- [81] Rolf Landauer. Spatial variation of currents and fields due to localized scatterers in metallic conduction. IBM Journal of research and development, 1(3) :223–231, 1957.
- [82] RC Dynes, V Narayanamurti, and J Pm Garno. Direct measurement of quasiparticle-lifetime broadening in a strong-coupled superconductor. Physical Review Letters, 41(21) :1509, 1978.
- [83] Daniel Guterding, Michaela Altmeyer, Harald O Jeschke, and Roser Valentí. Near-degeneracy of extended $s + d_{x^2-y^2}$ and d_{xy} order parameters in quasi-two-dimensional organic superconductors. Physical Review B, 94(2) :024515, 2016.
- [84] P _ W Anderson. Experimental constraints on the theory of high- t_c superconductivity. Science, 256(5063) :1526–1531, 1992.
- [85] H Takagi, B Batlogg, HL Kao, J Kwo, Robert Joseph Cava, JJ Krajewski, and WF Peck Jr. Systematic evolution of temperature-dependent resistivity in $La_{2-x}Sr_xCuO_4$. Physical review letters, 69(20) :2975, 1992.

- [86] S Martin, M Gurvitch, CE Rice, AF Hebard, PL Gammel, RM Fleming, and AT Fiory. Nonlinear temperature dependence of the normal-state resistivity in $YBa_2Cu_4O_{8\pm\delta}$ films. Physical Review B, 39(13) :9611, 1989.
- [87] A Legros. Étude en transport de la phase pseudogap des cuprates supraconducteurs : point critique, limite Planckienne et transformation de la surface de Fermi. PhD thesis, Université de Sherbrooke, 2019.
- [88] Masatoshi Imada, Atsushi Fujimori, and Yoshinori Tokura. Metal-insulator transitions. Reviews of modern physics, 70(4) :1039, 1998.
- [89] Raphaël Photopoulos. Un modèle de liaisons fortes tridimensionnel pour les cuprates supraconducteurs monocouches à base de lanthane. PhD thesis, Normandie Université, 2019.
- [90] DG Polyakov and KV Samokhin. Dynamical scaling at the quantum hall transition : Coulomb blockade versus phase breaking. Physical review letters, 80(7) :1509, 1998.
- [91] Z Fisk and GW Webb. Saturation of the high-temperature normal-state electrical resistivity of superconductors. Physical Review Letters, 36(18) :1084, 1976.
- [92] S Uchida, T Ido, H Takagi, T Arima, Y Tokura, and S Tajima. Optical spectra of $La_{2-x}Sr_xCuO_4$: Effect of carrier doping on the electronic structure of the CuO_2 plane. Physical Review B, 43(10) :7942, 1991.
- [93] D Van der Marel, HJA Molegraaf, J Zaanen, Z Nussinov, F Carbone, A Damascelli, H Eisaki, M Greven, PH Kes, and M Li. Powerlaw optical conductivity with a constant phase angle in high T_c superconductors. arXiv preprint cond-mat/0309172, 2003.
- [94] Jan Zaanen et al. Planckian dissipation, minimal viscosity and the transport in cuprate strange metals. SciPost Phys, 6(5) :061, 2019.

- [95] Zubair Qurshi Iftikhar. Quantification de la charge et criticalité quantique Kondo dans des circuits mésoscopiques avec peu de canaux. PhD thesis, Université Paris-Saclay (ComUE), 2016.
- [96] Philipp Gegenwart, Qimiao Si, and Frank Steglich. Quantum criticality in heavy-fermion metals. nature physics, 4(3) :186–197, 2008.
- [97] H Meier, P Auban-Senzier, C Pépin, and D Jérôme. Resistor model for the electrical transport in quasi-one-dimensional organic (TMTSF)₂ PF₆ superconductors under pressure. Physical Review B, 87(12) :125128, 2013.
- [98] Bernhard Keimer, Steven A Kivelson, Michael R Norman, Shinichi Uchida, and J Zaanen. From quantum matter to high-temperature superconductivity in copper oxides. Nature, 518(7538) :179–186, 2015.
- [99] Subir Sachdev and Bernhard Keimer. Quantum criticality. arXiv preprint arXiv :1102.4628, 2011.
- [100] J Custers, P Gegenwart, H Wilhelm, K Neumaier, Y Tokiwa, O Trovarelli, C Geibel, F Steglich, C Pépin, and Piers Coleman. The break-up of heavy electrons at a quantum critical point. Nature, 424(6948) :524–527, 2003.
- [101] P Fournier, P Mohanty, E Maiser, S Darzens, T Venkatesan, CJ Lobb, G Czjzek, Richard A Webb, and RL Greene. Insulator-metal crossover near optimal doping in $Pr_{2-x}Ce_xCuO_4$: anomalous normal-state low temperature resistivity. Physical review letters, 81(21) :4720, 1998.
- [102] Y Dagan, MM Qazilbash, CP Hill, VN Kulkarni, and RL Greene. Evidence for a quantum phase transition in $Pr_{2-x}Ce_xCuO_{4-\delta}$ from transport measurements. Physical review letters, 92(16) :167001, 2004.
- [103] Tarapada Sarkar, PR Mandal, JS Higgins, Yi Zhao, Heshan Yu, Kui Jin, and Richard L Greene. Fermi surface reconstruction and anomalous low-temperature resistivity in electron-doped $La_{2-x}Ce_xCuO_4$. Physical Review B, 96(15) :155449, 2017.

- [104] K Jin, NP Butch, K Kirshenbaum, J Paglione, and RL Greene. Link between spin fluctuations and electron pairing in copper oxide superconductors. Nature, 476(7358) :73–75, 2011.
- [105] RA Cooper, Y Wang, B Vignolle, OJ Lipscombe, SM Hayden, Yoichi Tanabe, T Adachi, Yoji Koike, Minoru Nohara, H Takagi, et al. Anomalous criticality in the electrical resistivity of $La_{2-x}Sr_xCuO_4$. Science, 323(5914) :603–607, 2009.
- [106] N Doiron-Leyraud, O Cyr-Choinière, S Badoux, A Ataei, C Collignon, A Gourgout, S Dufour-Beauséjour, FF Tafti, F Laliberté, M-E Boulanger, et al. Pseudogap phase of cuprate superconductors confined by fermi surface topology. Nature communications, 8(1) :1–7, 2017.
- [107] EM Motoyama, G Yu, IM Vishik, OP Vajk, PK Mang, and M Greven. Spin correlations in the electron-doped high-transition-temperature superconductor $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4\pm\delta}$. Nature, 445(7124) :186–189, 2007.
- [108] C Collignon, S Badoux, SAA Afshar, B Michon, F Laliberté, O Cyr-Choinière, J-S Zhou, S Licciardello, S Wiedmann, N Doiron-Leyraud, et al. Fermi-surface transformation across the pseudogap critical point of the cuprate superconductor $La_{1.6-x}Nd_{0.4}Sr_xCuO_4$. Physical Review B, 95(22) :224517, 2017.
- [109] Piers Coleman and Andrew J Schofield. Quantum criticality. Nature, 433(7023) :226–229, 2005.
- [110] Jan Zaanen. Why the temperature is high. Nature, 430(6999) :512–513, 2004.
- [111] FDM Haldane. Luttinger’s theorem and bosonization of the fermi surface. arXiv preprint cond-mat/0505529, 2005.
- [112] Hiroshi Matsui, Takashi Takahashi, Takafumi Sato, Kensei Terashima, H Ding, T Uefuji, and K Yamada. Evolution of the pseudogap across the magnet-superconductor phase boundary of $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$. Physical Review B, 75(22) :224514, 2007.

- [113] F London. Supraconductivity in aromatic compounds. The Journal of Chemical Physics, 5(10) :837–838, 1937.
- [114] WA Little. Possibility of synthesizing an organic superconductor. Physical Review, 134(6A) :A1416, 1964.
- [115] Denis Jérôme. The physics of organic superconductors. Science, 252(5012) :1509–1514, 1991.
- [116] Denis Jérôme. Organic conductors : From charge density wave TTF- TCNQ to superconducting $(TMTSF)_2PF_6$. Chemical reviews, 104(11) :5565–5592, 2004.
- [117] Louis Taillefer. Scattering and pairing in cuprate superconductors. Annu. Rev. Condens. Matter Phys., 1(1) :51–70, 2010.
- [118] C Bourbonnais and D Jérôme. The physics of organic superconductors and conductors. Springer Verlag, Heidelberg, page 357, 2008.
- [119] Nicolas Doiron-Leyraud, Pascale Auban-Senzier, Samuel René de Cotret, Claude Bourbonnais, Denis Jérôme, Klaus Bechgaard, and Louis Taillefer. Correlation between linear resistivity and t_c in the bechgaard salts and the pnictide superconductor $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$. Physical Review B, 80(21) :214531, 2009.
- [120] Tomislav Vuletić, Pascale Auban-Senzier, Claude Pasquier, Silvia Tomić, Denis Jérôme, Michel Heritier, and Klaus Bechgaard. Coexistence of superconductivity and spin density wave orderings in the organic superconductor $(TMTSF)_2PF_6$. The European Physical Journal B-Condensed Matter and Complex Systems, 25(3) :319–331, 2002.
- [121] B Salameh, P Auban-Senzier, N Kang, CR Pasquier, and D Jérôme. Precise texture determination of the spin density wave/superconductivity mixture in the phase separation regime of $(TMTSF)_2PF_6$. Physica B : Condensed Matter, 404(3-4) :476–478, 2009.

- [122] Fulin Zuo, JA Schlueter, ME Kelly, and Jack M Williams. Mixed-state magnetoresistance in organic superconductors $\kappa - (BEDT - TTF)_2Cu(NCS)_2$. Physical Review B, 54(17) :11973, 1996.
- [123] S Friemel, C Pasquier, and D Jérôme. Scaling in angle resolved electrical transport measurements on $\kappa - (BEDT - TTF)_2Cu(NCS)_2$. Journal de Physique I, 6(12) :2043–2050, 1996.
- [124] A Sedeki, D Bergeron, and C Bourbonnais. Extended quantum criticality of low-dimensional superconductors near a spin-density-wave instability. Physical Review B, 85(16) :165129, 2012.
- [125] J Caulfield, W Lubczynski, FL Pratt, J Singleton, DYK Ko, W Hayes, M Kurmoo, and P Day. Magnetotransport studies of the organic superconductor $\kappa - (BEDT - TTF)_2Cu(NCS)_2$ under pressure : the relationship between carrier effective mass and critical temperature. Journal of Physics : Condensed Matter, 6(15) :2911, 1994.
- [126] Takahiko Sasaki, Hideki Sato, and Naoki Toyota. Magnetic breakdown effect in organic superconductor $\kappa - (BEDT - TTF)_2Cu(NCS)_2$. Solid state communications, 76(4) :507–510, 1990.
- [127] Keizo Murata, Masayoshi Ishibashi, Yoshiaki Honda, Nathanael A Fortune, Madoka Tokumoto, Nobumori Kinoshita, and Hiroyuki Anzai. Temperature dependence of hall effect in $\kappa - (BEDT - TTF)_2Cu(NCS)_2$. Solid state communications, 76(3) :377–381, 1990.
- [128] PA Goddard, SJ Blundell, J Singleton, RD McDonald, A Ardevan, A Narduzzo, JA Schlueter, AM Kini, and T Sasaki. Angle-dependent magnetoresistance of the layered organic superconductor $\kappa - (ET)_2Cu(NCS)_2$: Simulation and experiment. Physical Review B, 69(17) :174509, 2004.
- [129] Ersan Demiralp and William A. Goddard. Conduction properties of the organic superconductor $\kappa - (BEDT - TTF)_2Cu(NCS)_2$ based on hubbard–unrestricted-hartree-fock band calculations. Phys. Rev. B, 56 :11907–11919, Nov 1997.

- [130] N Harrison, J Caulfield, J Singleton, PHP Reinders, F Herlach, W Hayes, M Kurmoo, and P Day. Magnetic breakdown and quantum interference in the quasi-two-dimensional superconductor in high magnetic fields. Journal of Physics : Condensed Matter, 8(29) :5415, 1996.

Titre : Spectroscopie du gap et résistivité linéaire dans les supraconducteurs de la famille κ -(BEDT-TTF)₂X

Mots clés : Supraconductivité ; Spectroscopie d'Andreev ; Jonction tunnel ; Non liquide de Fermi ; Pression

Résumé : De nombreux matériaux présentent de fortes corrélations électroniques où la supraconductivité est en compétition avec des états isolants tels que les cuprates, les pnictures, les fermions lourds ainsi que les composés moléculaires de basse dimension qui font l'objet de cette thèse.

Dans ces composés, le passage d'un état fondamental à un autre s'effectue par modification de la pression chimique ou par l'application d'une pression hydrostatique. Cette thèse porte plus spécifiquement sur l'étude de la phase supraconductrice dans les matériaux moléculaires bidimensionnels (famille κ -(BEDT-TTF)₂X) où la compréhension profonde de la physique sous-jacente à la supraconductivité reste encore mal comprise. Elle comprend deux volets. Premièrement, des mesures de spectroscopie tunnel nous permettent de suivre et d'essayer de comprendre

l'évolution de la symétrie du paramètre d'ordre supraconducteur en fonction de la pression chimique. Ces mesures de la conductivité électrique différentielle sont obtenues en réalisant des jonctions normal-supraconducteur sur des échantillons placés sous fort champ magnétique (jusqu'à 14 T) et à basse température (jusqu'à 100 mK). Deuxièmement, des mesures de la résistivité dans les plans conducteurs et hors plan en fonction de la température à différents champs magnétiques sont présentées pour différentes pressions hydrostatiques entre 0 et 1GPa. Le comportement anormalement linéaire de la résistivité avec la température sous champ magnétique (suffisamment fort pour détruire la supraconductivité) est discuté et comparé à d'autres matériaux à fortes corrélations électroniques.

Title : Gap Spectroscopy and linear resistivity in κ -(BEDT-TTF)₂X superconductors

Keywords : Superconductivity; Andreev spectroscopy; Tunnel junction; Non-Fermi liquid; Hydrostatic pressure

Abstract : Many materials show strong electronic correlations where superconductivity competes with insulating states such as cuprates, pnictides or heavy fermions as well as the low dimensional molecular compounds that are the subject of this thesis. In these compounds, the transition from one fundamental state to another is carried out by modification of the chemical pressure or by the application of hydrostatic pressure. This thesis focuses more specifically on the study of the superconducting phase in two-dimensional molecular materials (κ -(BEDT-TTF)₂X family) where the deep understanding of the physics underlying superconductivity is still poorly understood. It comprises two parts. Firstly, tunnel spectroscopy measurements allow us to follow and try to understand the evolution of the

symmetry of the superconducting order parameter as a function of chemical pressure. These measurements of the differential electrical conductivity are obtained by performing normal-superconducting junctions on samples placed under a strong magnetic field (up to 14 T) and at low temperature (down to 100 mK). Secondly, measurements of in-plane and out-of-plane resistivity as a function of temperature at different magnetic fields are presented for different hydrostatic pressures between 0 and 1GPa. The abnormally linear behavior of resistivity with temperature under magnetic fields (strong enough to destroy superconductivity) is discussed and compared to other materials with strong electronic correlations.