

**République Algérienne Démocratique et Populaire**  
*Ministère de l'Enseignement Supérieur  
et de la Recherche Scientifique*  
**Université Mentouri - Constantine**  
*Faculté des Sciences Exactes*  
*Département de Physique*

N° d'ordre : .....

Série : .....

**THESE**  
de  
**DOCTORAT D'ETAT**  
en **PHYSIQUE**

**THÈME**

**Anisotropie dans les nouveaux matériaux supraconducteurs :  
Particularité des propriétés magnétiques des composés organiques  
 $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub> Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Br**

**Par : Mr HAOUAM Abdeslam**

**devant le Jury :**

|                        |                    |                   |                               |
|------------------------|--------------------|-------------------|-------------------------------|
| <b>Président :</b>     | <b>R. HALIMI</b>   | <b>Prof.</b>      | <b>Université Constantine</b> |
| <b>Rapporteur :</b>    | <b>M.F. MOSBAH</b> | <b>Prof.</b>      | <b>Université Constantine</b> |
| <b>Co-Rapporteur :</b> | <b>S. SENOUSI</b>  | <b>D. R. CNRS</b> | <b>U. Paris XI France</b>     |
| <b>Examineurs :</b>    | <b>S. KHENE</b>    | <b>Prof</b>       | <b>Université Annaba</b>      |
|                        | <b>M. BOUDISSA</b> | <b>M. C.</b>      | <b>Université Sétif</b>       |
|                        | <b>Z. OUILI</b>    | <b>M. C.</b>      | <b>Université Constantine</b> |

Soutenu le : 11/ 04 /2007

## REMERCIEMENTS

Il m'est évidemment impossible de citer toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à ce de travail au Laboratoire de Physique des Solides à Orsay ou à l'Université Mentouri de Constantine. Que ces personnes, qui se reconnaîtront, m'en excusent par avance.

Je tiens, tout d'abord à remercier Monsieur **M.F. Mosbah** professeur à l'Université Mentouri de Constantine pour m'avoir encadré et soutenu et qui par sa disponibilité et son bon sens de l'organisation cette thèse a vu le jour. Mes remerciements vont particulièrement aussi à Monsieur **S. Senoussi** directeur de recherches C.N.R.S au Laboratoire de Physique des Solides à Orsay qui en m'accueillant dans son groupe, a pu me guider et me diriger pour l'accomplissement de ce travail.

Je remercie également chaleureusement les membres du jury qui ont accepté de participer : Monsieur **R. Halimi** professeur à l'Université de Constantine pour m'avoir fait l'honneur de le présider, les professeurs :

**S. Senoussi** directeur de recherches CNRS au laboratoire de physique Orsay, **M.F. Mosbah** professeur de l'Université de Constantine, pour avoir rapporté sur ce mémoire, les professeurs :

**S. Khene** professeur à l'Université de Annaba, **M. Boudissa** maître de conférence de l'Université de Sétif et **Z. Ouili** maître de conférence de l'Université de Constantine, pour avoir été membre du jury.

Pour leur grande disponibilité et leur aide que Messieurs **P. Garoche**, **F. Pesty** trouvent ici l'expression de ma gratitude.

Pas de physique sans matériaux. La plupart des composés étudiés ici ont été synthétisés dans le groupe de **Patrick Batail**. Je remercie en particulier **Cécile Mézière** et **André Deluzet**, qui leur ont donné vie

Ensuite, le travail présenté recouvre celui de plusieurs thésards, **A. Ramzi** et **A. Tirbiyine** de l'université Ibn Zohr Agadir Maroc, ce mémoire est aussi le fruit de leur travail.

Au niveau administratif, merci à tous les responsables des départements de physique et d'électronique.

Enfin merci à toutes celles et tous ceux que j'ai involontairement oublié et que je n'aurais jamais dû oublier.

# **Dédicaces**

**A ma famille**

|  |    |
|--|----|
| <b>INTRODUCTION :</b> .....  | 4  |
| <b>CHAPITRE 1 : Propriétés des supraconducteurs organiques</b>               |    |
| Introduction : .....   | 8  |
| 1.1 Organiques et conducteurs : .....  | 10 |
| 1.2 Structure de $\kappa$ -(ET) <sub>2</sub> Cu[N(CN) <sub>2</sub> ]Br ..... | 11 |
| 1.3 Structure de bande : .....   | 14 |
| 1.4 États fondamentaux de la famille des BEDT : .....                        | 15 |
| 1.4.1 La phase métallique : .....  | 15 |
| 1.4.2 La phase supraconductrice : .....                                      | 17 |
| 1.4.3 Phase antiferromagnétique : .....                                      | 19 |
| 1.5 Transition structurale et effet de la vitesse de refroidissement : ..... | 21 |
| 1.5.1 Ordre des groupements éthyliques : .....                               | 21 |
| 1.5.2 Propriétés électroniques : .....                                       | 22 |
| 1.5.3 Effet de la vitesse de refroidissement .....                           | 23 |
| <b>CHAPITRE 2 : Éléments de théorie sur la supraconductivité</b>             |    |
| II.1. Éléments de théorie : .....  | 25 |
| 1.1 : Généralités : .....  | 25 |
| 1.2. Effet Meissner et classification .....                                  | 25 |
| 1.2.1. Effet Meissner .....  | 25 |
| 1.2.2. Supraconducteurs de type I : .....                                    | 26 |
| 1.2.3. Supraconducteurs de type II : .....                                   | 26 |
| 1.3. Effet isotopique : .....  | 27 |
| 1.4 Théorie de Ginzburg- Landau.....   | 28 |
| Théorie de London : .....  | 28 |
| Les équations de Ginzburg et Landau, longueurs caractéristiques : .....      | 29 |
| 1.5. Energie d'interface, état mixte : .....                                 | 31 |
| 1.6 Les champs critiques H <sub>C1</sub> et H <sub>C2</sub> : .....          | 34 |
| 1.7 Structure des vortex dans les systèmes lamellaires : .....               | 34 |
| • La théorie de Ginzburg – Landau anisotrope : (GL) .....                    | 36 |
| • La théorie de Lawrence – Doniach.....                                      | 37 |
| .....  |    |

### CHAPITRE 3 : Aimantation des matériaux supraconducteurs :

Introduction :

|  |    |
|--|----|
| 1. Aimantation d'équilibre des matériaux supraconducteurs : .....  | 42 |
| 1.1 Modèle d'Abrikosov : .....   | 42 |
| 1.2 Modèle de répulsion vortex- vortex à cœur dur: .....   | 45 |
| 1.3 : Influence des segmentations et fluctuations de vortex sur $M_{eq}$ .....                                   | 47 |
| 1.4. Influence des défauts sur le $H_{C1}$ apparent : .....  | 48 |
| 1.5. La dépendance de $M_{eq}$ de la taille : .....  | 48 |
| 1.5.1. Champ ordinaire démagnétisant : .....   | 48 |
| 1.5.2. Effet $\frac{\lambda}{r}$ : .....   | 49 |
| 1.5.3 Cas des organiques et des SHTC .....   | 52 |
| 1.6. Jonctions de Josephson couplées ou défauts couplés renfermant des îlots de matière supraconductrice : ..... | 54 |
| 1.7. Défauts disjoints inclus dans une matrice supraconductrice : .....  | 56 |
| 1.8. D'autres effets de taille qui peuvent influencer l'aimantation d'équilibre apparente : .....                | 56 |
| 1.9. Influence de l'anisotropie sur $M_{eq}$ .....   | 57 |
| 1.10. Influence possible des barrières de surface : .....  | 58 |
| 2. L'aimantation irréversible: .....   | 58 |
| • 2.1 L'état critique de Bean : .....  | 59 |
| • 2.2. Justification du modèle de Bean : .....   | 61 |
| 3. Aimantation de réels matériaux : .....  | 61 |
| 4. Supraconducteurs organiques .....   | 66 |
| 4.1 Aimantation des supraconducteurs organiques .....  | 66 |
| 4.2 Transformation structurale à 80K et mesures magnétiques .....  | 67 |

### CHAPITRE 4 : SQUID

|                                       |    |
|---------------------------------------|----|
| 1. Mesures magnétiques au MPMS: ..... | 74 |
| 2. Effet Josephson AC .....           | 74 |
| 3. Principe du SQUID .....            | 74 |
| 4. Effets de "Diffraction" .....      | 82 |
| 5. DC SQUID .....                     | 84 |
| 6. RF SQUID .....                     | 85 |

## **CHAPITRE 5 : Mesures expérimentales : Résultats et discussions**

|   |     |
|---|-----|
| Conditions expérimentales .....   | 87  |
| Ligne d'irréversibilité .....   | 90  |
| Effet de la vitesse de refroidissement et de la température de recuit ..... | 95  |
| Transition vitreuse et supraconductivité granulaire.....                    | 100 |
| <b>Conclusion générale</b> .....  | 111 |
| <b>Bibliographie</b> .....  | 115 |

## INTRODUCTION

Depuis la découverte du premier supraconducteur organique en 1980 par D. Jérôme *et al* [1], à savoir le sel quasi-unidimensionnel de Bechgaard  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$  (TMTSF est utilisée pour tétraméthyl-tétraséléna-fulvalène) la recherche dans ce domaine est toujours fortement en activité et a mené à de nouveaux composés avec des températures critiques beaucoup plus hautes. Ces matériaux font partie de la famille des conducteurs organiques. Cette dénomination provient du fait que les briques élémentaires sont des molécules organiques, c'est-à-dire qu'elles possèdent un squelette carboné. Parmi les composés supraconducteurs de cette famille, celui qui fait l'objet de cette thèse a pour formule  $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$  (BEDT-TTF est pour bis(ethylenedithio)tetra-thiafulvalene) et présente la température critique  $T_C$  parmi les plus élevées à pression ambiante. Ce composé peut avoir une forme deutérée où les hydrogènes liants les deux dimères BEDT-TTF sont remplacés par des atomes de deutérium (nous appellerons par la suite ce composé deutéré ou D8-Br en opposition à celui hydrogéné ou H8-Br).

Ce composé présente beaucoup d'analogies avec les supraconducteurs à haute température critique (SHTC) à savoir anisotropie des paramètres structuraux et des constantes physiques régissant le comportement dans l'état supraconducteur. Dans la plupart des SHTC à base d'oxyde de cuivre (appelés aussi cuprates) la température critique  $T_C$  varie avec le nombre de plans  $\text{CuO}_2$  par maille élémentaire d'environ 10-20K pour les systèmes à un plan à 120-160K pour les systèmes à trois plans. Les deux types de matériaux organiques ou inorganiques présentent des structures cristallines très voisines fortement anisotropes qui contrastent avec les « supraconducteurs conventionnels » qui cristallisent dans des systèmes cristallins de haute symétrie (cubique en général). La physique des vortex dans un supraconducteur est basée sur les deux longueurs caractéristiques que sont la longueur de cohérence  $\xi$  et la profondeur de pénétration  $\lambda$ . Ces deux longueurs auxquelles il faut ajouter le paramètre d'anisotropie  $\gamma$  fixent les propriétés de l'état supraconducteur dans un matériau anisotrope.

Les deux types de matériau présentent aussi la particularité d'un diagramme de phase dans le domaine température-dopage pour les SHTC et température pression pour les organiques. Dans ces diagrammes le matériau peut être soit supraconducteur, soit normal et dans cette dernière phase un ordre antiferromagnétique peut être présent comme c'est le cas pour le composé D8-Br. Les deux types de composés présentent une structure lamellaire avec pratiquement le même type d'empilement de plans isolants et supraconducteurs. Les propriétés supraconductrices semblent ainsi, dans les deux types de composés, obéir au même type de supraconductivité non conventionnelle où le couplage des plans supraconducteurs a un rôle essentiel. C'est ainsi que

dans les SHTC la  $T_C$  varie le dopage des plans  $\text{CuO}_2$ , alors que dans les organiques elle varie avec la pression. Quoique de natures différentes, les deux comportements semblent similaires puisque la pression d'une part et le dopage avec le changement du champ électrostatique, d'autre part devraient influencer sur la distance, et donc le couplage, entre les plans supraconducteurs. Ce qui n'est pas encore clair dans les deux types de composés est comment et pourquoi le matériau passe d'une phase antiferromagnétique à une phase supraconductrice ?

Les composés organiques ont la propriété intéressante de subir une transformation structurale lorsqu'ils sont refroidis à très basse température. Cette transformation se produit autour de 80 K pour H8-Br et D8-Br. Elle est attribuée aux dispositions relatives des groupes éthylènes de la molécule. Les oscillations de ces groupes à température ambiante disparaissent progressivement avec le refroidissement et des structures plus ou moins ordonnées en résultent en fonction de la vitesse de refroidissement lors du passage par la température de 80 K. Les structures générées par ce comportement ressemblent à des domaines qui peuvent expliquer le caractère granulaire des mesures magnétiques dans ces composés. C'est ce qui fait l'objet de cette thèse où les interprétations des mesures magnétiques sont faites dans le cadre du modèle de Bean et en analogie avec celles faites dans les SHTC.

Dans ce qui suit la structure du manuscrit :

Le chapitre I est un rappel des propriétés, aussi bien structurales que physiques, des composés supraconducteurs organiques avec un accent particulier sur le diagramme de phase dans le plan température-pression pour H8-Br et D8-Br.

Le chapitre II est consacré aux généralités théoriques sur la supraconductivité telles que les modèles de Ginzburg–Landau et de Lawrence – Doniach en particulier. Les différents paramètres fondamentaux expliquant le comportement des matériaux supraconducteurs sont aussi définis dans ce chapitre.

Le chapitre III est consacré à un aperçu sur les modèles d'Abrikosov et de Bean sur l'aimantation dans les supraconducteurs. Le problème des liens faibles dans les matériaux granulaires est aussi abordé avec celui du facteur de champ démagnétisant. Le chapitre fait aussi une petite revue des résultats des mesures magnétiques et de transport faites sur les matériaux organiques.

Dans le chapitre IV, nous présentons une explication sommaire de l'effet Josephson à la base du principe du SQUID intervenant dans le magnétomètre utilisé pour les mesures expérimentales. Une description des dispositifs à base de SQUID est aussi donnée dans le chapitre.

Dans le chapitre V, nous présentons les résultats des mesures de susceptibilité AC sur un échantillon de D8-Br et d'aimantation DC (cycles d'hystérésis) sur un échantillon H8-Br.

L'analyse de ces mesures met en évidence :

- L'effet de la transformation structurale près de 80K sur la ligne d'irréversibilité et la densité de courant critique ;
- L'effet de la vitesse de refroidissement et de la température de recuit sur la fraction de volume supraconducteur apparent;
- La transition vitreuse et le caractère granulaire des propriétés supraconductrices dans les matériaux organiques lors du refroidissement et du recuit à une température proche de 80 K.

**CHAPITRE 1 :**

**Propriétés des  
supraconducteurs  
organiques**

## INTRODUCTION :

Ce chapitre est destiné à présenter le matériau, le sel de formule abrégée  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Br objet de toutes les études présentées dans cette thèse. J'y ferai donc une brève revue des propriétés marquantes du composé.

Le matériau qui nous intéresse fait partie de la famille des conducteurs organiques. Cette dénomination provient du fait que les briques élémentaires sont des molécules organiques, c'est-à-dire qu'elles possèdent un squelette carboné. Le symbole BEDT-TTF est ici pour bis(ethylenedithio)tetra-thiafulvalène. Dans la suite le groupe BEDT-TTF sera aussi noté ET en référence à sa structure basée sur l'éthylène. Les deux groupes ET forment un ensemble de plans parallèles deux à deux disposés perpendiculairement aux plans de formule Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Br ou groupe X. Le composé est ainsi un assemblage de plans de cations, les groupes ET, et de plans d'anions, les groupes X.

L'histoire de la supraconductivité dans les matériaux organiques débute avec la synthèse [1] des sels de Bechgaard (TMTSF)<sub>2</sub>X (ou l'abréviation TMTSF est utilisée pour tétraméthyl-tétratétra-séléna-fulvalène) . C'est en effet dans le composé (TMTSF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> qu'on découvre pour la première fois, en 1980 et en appliquant une pression  $P_c = 6.5$  Kbar, une phase supraconductrice avec  $T_C = 0.9$  K. Depuis, diverses modifications ont été apportées à la molécule d'origine dans le but de trouver des températures critiques plus élevées. C'est ainsi que sont apparus, en 1983, de nouveaux composés organiques basés sur la molécule BEDT-TTF. Malgré la ressemblance structurale avec les sels de Bechgaard, les sels à base de BEDT-TTF se différencient par plusieurs points :

- La molécule BEDT-TTF possède deux cycles de plus que la molécule TMTTF (tétraméthyl-tétrathia-fulvalène, l'homologue non supraconducteur de TMTSF) et est par conséquent plus longue ( $\sim 10$  Å pour BEDT-TTF et  $\sim 7$  Å pour TMTTF). La séparation des plans d'anions est plus importante dans les sels à base de BEDT-TTF.
- L'état  $sp^3$  des carbones de la molécule BEDT-TTF rend celle-ci non strictement planaire à ses extrémités et susceptible d'introduire un certain désordre de configuration.
- Les sels de BEDT-TTF sont généralement plus bidimensionnels que leurs analogues (TMTTF)<sub>2</sub>X ou (TMTSF)<sub>2</sub>X.

Parmi les différents agencements possibles des molécules de BEDT dans la phase solide (dénotés phases  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\beta$ ,  $\kappa$ , etc.), la phase  $\kappa$  est particulièrement importante puisqu'elle compte de

nombreux supraconducteurs ayant une  $T_C$  relativement élevée à pression ambiante (tableau I.1). C'est d'ailleurs dans cette famille que l'on retrouve la plus haute température critique jamais atteinte jusqu'à présent dans un composé organique.

| Composé                        | $T_C$ (K) | $P_C$ (Kbar)            | Références. |
|--------------------------------|-----------|-------------------------|-------------|
| $(ET)_2R_eO_4$                 | 2         | 4                       | [2]         |
| $B_H-(ET)_2I_3$                | 8         | Pression lâchée à froid | [3]         |
| $\kappa-(ET)_2Cu(NCS)_2$       | 10.6      | 0                       | [4]         |
| $\kappa-(ET)_2Cu[N(CN)_2]Br$   | 11.6      | 0                       | [5]         |
| $\kappa-(ET)_2Cu[N(CN)_2]Cl$   | 12.6      | 0.3                     | [6]         |
| $\kappa-(ET)_2Cu[N(CN)_2]I$    | Non supra |                         |             |
| $\kappa-(ET)_2(CN)Cu[N(CN)_2]$ | 10.7      | 0                       | [7]         |

Tableau I.1 : Quelques composés basés sur la molécule BEDT-TTF

La figure I.1 reporte l'évolution de la  $T_C$  en fonction de l'année de découverte des différents composés supraconducteurs.

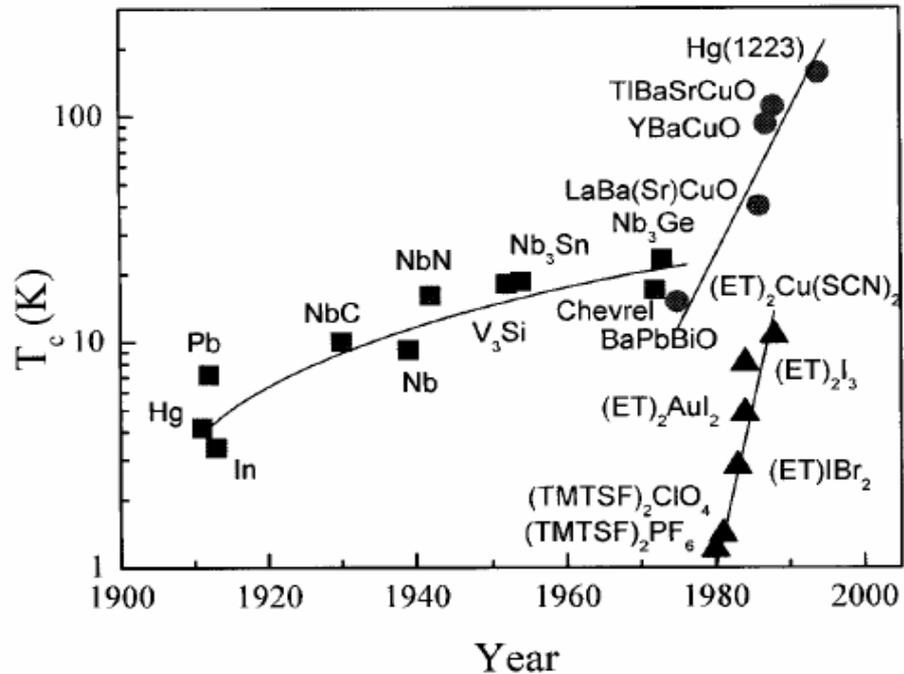


Figure I.1 : Evolution de la température critique  $T_C$  dans le temps

## 1.1 Organiques et conducteurs :

Pour que le composé soit conducteur deux conditions doivent être satisfaites. La première est que le recouvrement des orbitales entre les différentes molécules soit suffisant pour qu'une bande soit constituée. La deuxième condition est que cette bande ne soit pas pleine. Pour cela il faut que la molécule puisse céder ou accepter un électron. Ces deux conditions ont amené à s'intéresser à de grandes molécules plates dont le système de liaisons est fortement conjugué avec par conséquent un fort caractère donneur.

La molécule TTF (tétrathia-fulvalène) est un exemple d'une telle molécule dont les dérivées les plus utilisées furent les molécules TMTTF, TMTSF et BEDT-TTF (figure : I.2).

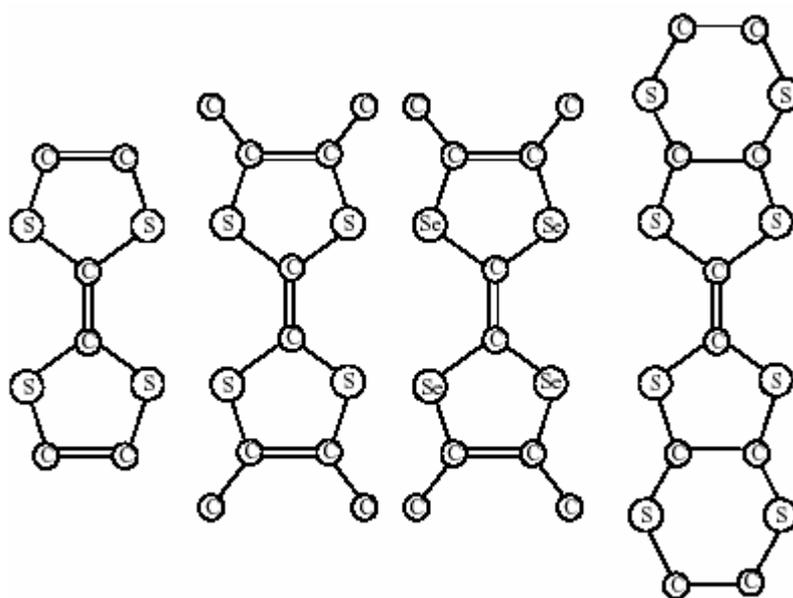
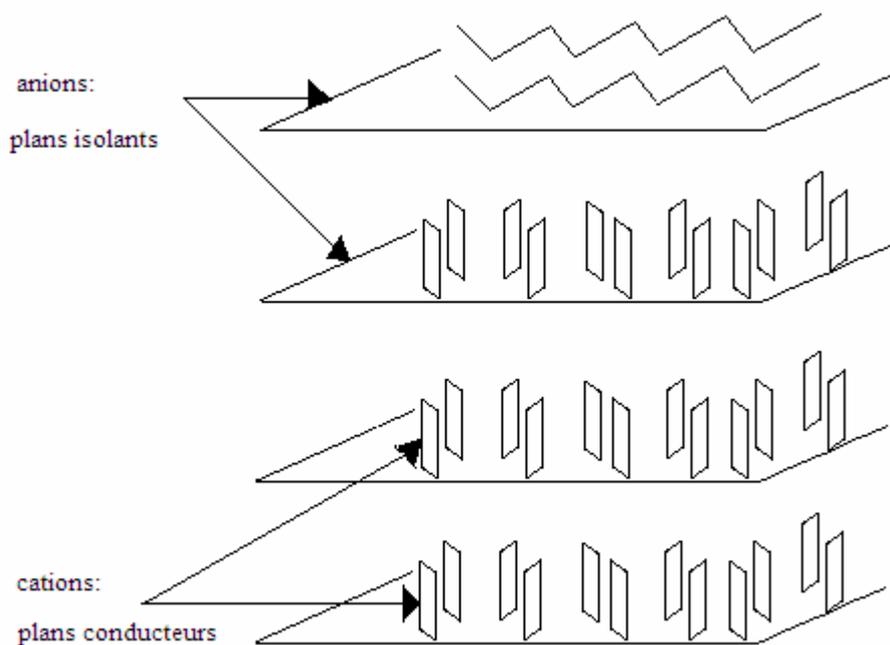


Figure I.2 : Représentation schématique des molécules TTF, TMTTF, TMTSF, BEDT-TTF respectivement de gauche à droite.

Ces molécules plates possèdent, en leur centre, une double liaison  $\pi$  qui les rend fortement donneuses d'électrons (cation). Une fois associées à un accepteur X (un anion en général), elles donnent naissance à des sels conducteurs et supraconducteurs. La dénomination  $\kappa$  (ou phase  $\kappa$ ) provient du mode d'arrangement des molécules BEDT-TTF. Dans cette phase, elles sont associées en dimères et disposées en quinconce entre les plans d'anions (figure I.3).



*Figure I.3 : Organisation de type  $\kappa$  dans les supraconducteurs organiques à base de la molécule BEDT-TTF*

Le grand axe des molécules BEDT-TTF est presque perpendiculaire aux plans d'anions.

Deux dimères consécutifs ne se font pas face mais sont disposés quasi perpendiculairement. Les molécules d'un même dimère sont presque face à face. Cette géométrie permet un recouvrement des orbitales  $\pi$  dans deux directions de conduction et donne naissance à un caractère bidimensionnel aux systèmes  $\kappa - (ET)_2 X$ . figure I.3

## 1.2 Structure de $\kappa-(ET)_2Cu[N(CN)_2]Br$ :

Comme cela a été dit plus haut, les composés appartenant à la phase  $\kappa$  présentent comme caractéristique commune un regroupement par paires des molécules de BEDT-TTF. Les dimères, disposés perpendiculairement les uns aux autres, forment deux sous-réseaux imbriqués d'orientation moléculaire différente (Figure I.4). Un tel arrangement présente l'avantage d'assurer un bon recouvrement des orbitales le long des diagonales du plan  $ac$  et confère donc un caractère bidimensionnel aux propriétés électroniques. Ce sont surtout les orbitales  $3p$  des quatre atomes de soufre de la molécule qui assurent le recouvrement. Ces orbitales, orientées perpendiculairement à la molécule, obligent donc les charges à rester assez près du plan défini par le centre des molécules.

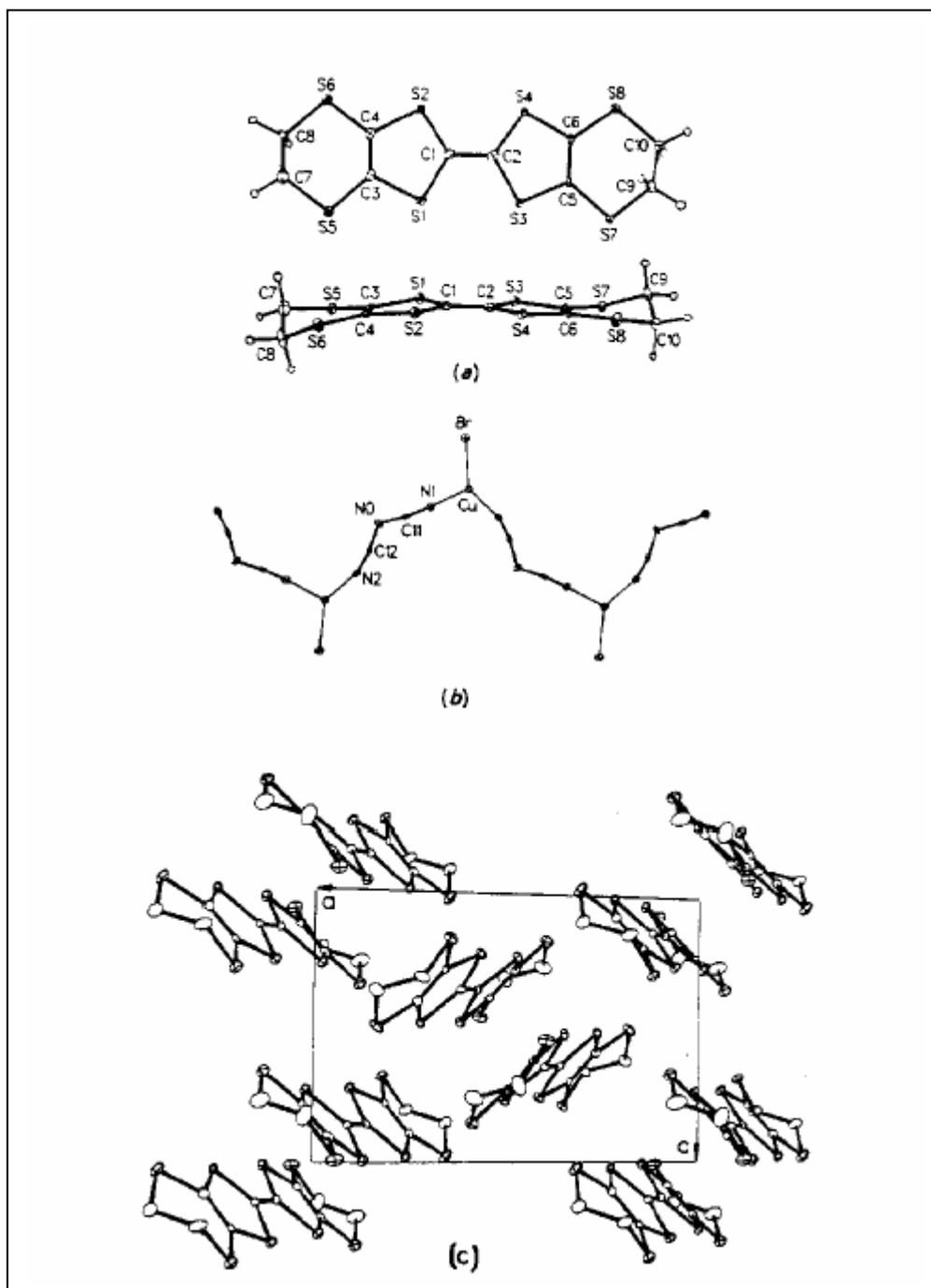
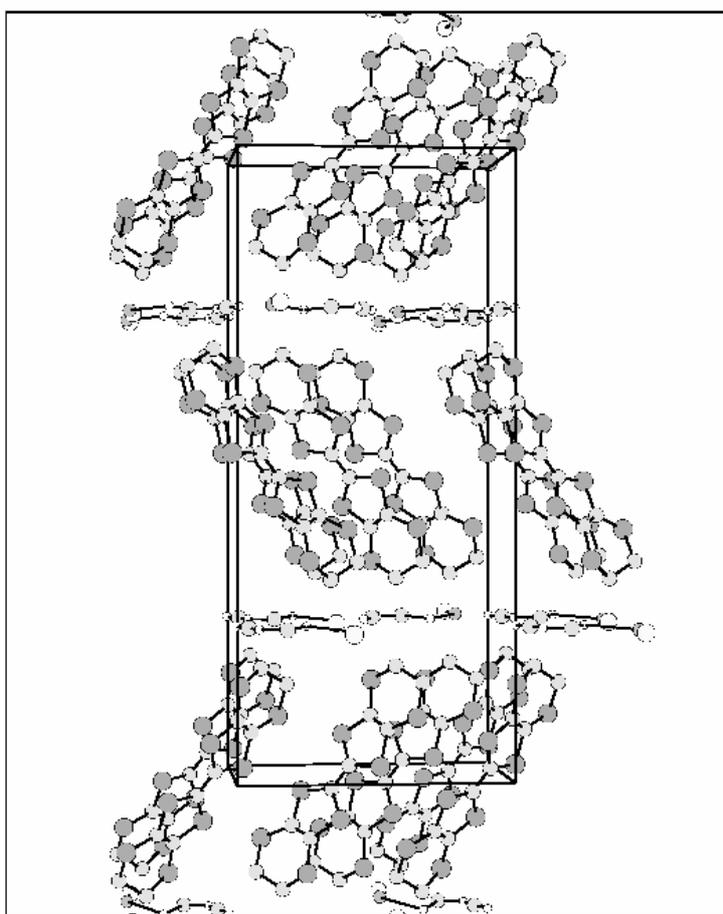


Figure I.4 :  
 a) La molécule BEDT-TTF ou ET  
 b) Structure des anions dans  $\kappa$ -(ET) $_2$ Cu[N(CN) $_2$ ]Br  
 c) Arrangement des molécules ET dans une phase  $\kappa$  (vue d'un feuillet par le dessus)

Comme on peut le voir à la figure (figure.I.5), les plans conducteurs de BEDT sont séparés entre eux par des plans isolants formés par les anions  $X^-$  qui sont polymérisés en chaîne dans la direction  $a$  [9].

Le composé, déjà très isolant dans la direction perpendiculaire aux plans montrera donc des



*Figure I.5 : Structure cristalline de  $\kappa$ -(ET) $_2$ Cu[N(CN) $_2$ ]Br. Quelques dimères ont été supprimés pour faire ressortir la maille cristalline délimitée par les lignes pleines.*

propriétés très anisotropes, sauf bien sûr à l'intérieur des plans eux-mêmes.

$\kappa$ -(ET) $_2$ Cu[N(CN) $_2$ ]Br cristallise dans un système orthorhombique ( $a = 12.942 \text{ \AA}$ ,  $b = 30.016 \text{ \AA}$ ,  $c = 8.539 \text{ \AA}$  à 298K) et dans une structure de groupe d'espace Pnma [9,10]. La maille élémentaire contient huit molécules de BEDT-TTF, soit deux feuillets de deux dimères. Chaque feuillet est image de l'autre par un plan miroir, perpendiculaire à  $b$ , situé au niveau du plan d'anions.

L'anion Cu[N(CN) $_2$ ]Br $^-$  cristallise dans des plans ( $a,c$ ) sous forme de chaînes polymérisées se développant dans la direction  $c$  (Figure I.4). Il assure le transfert de charge en acceptant un

électron d'un dimère. Nous avons donc une structure lamellaire (Figure I.5) avec alternance, dans la direction **b**, de plans d'anions isolants et de feuillets conducteurs contenant les molécules BEDT-TTF, deux plans isolants consécutifs sont séparés d'une distance d'environ 15Å.

Cette structure lamellaire du supraconducteur conduit à une très forte anisotropie des propriétés du composé puisque les porteurs de charge sont confinés au niveau des noyaux TTF des molécules.

Usuellement pour une comparaison plus aisée avec les supraconducteurs à haute  $T_C$  on inversera les axes **b** et **c**. Désormais l'axe **c** désignera l'axe perpendiculaire aux plans supraconducteurs.

### 1.3 Structure de bande :

La structure de bande est calculée pour les dernières orbitales moléculaires occupées à l'aide de la méthode de Hückel étendue [11]. Le système de liaisons des molécules de BEDT donne quatre bandes (Figure I.6) : les deux plus basses proviennent des orbitales liantes des dimères tandis que les deux autres juste au-dessus proviennent des orbitales anti-liantes. Comme le dimère donne un électron à l'anion, le remplissage des deux dernières bandes équivaut à un remplissage 1/2. Dans notre cas, le transfert de charge complet est fixé par la stœchiométrie  $(ET)_2X$ . En fait, la forme irrégulière des deux bandes de conduction laisse apparaître des régions remplies d'électrons (M-

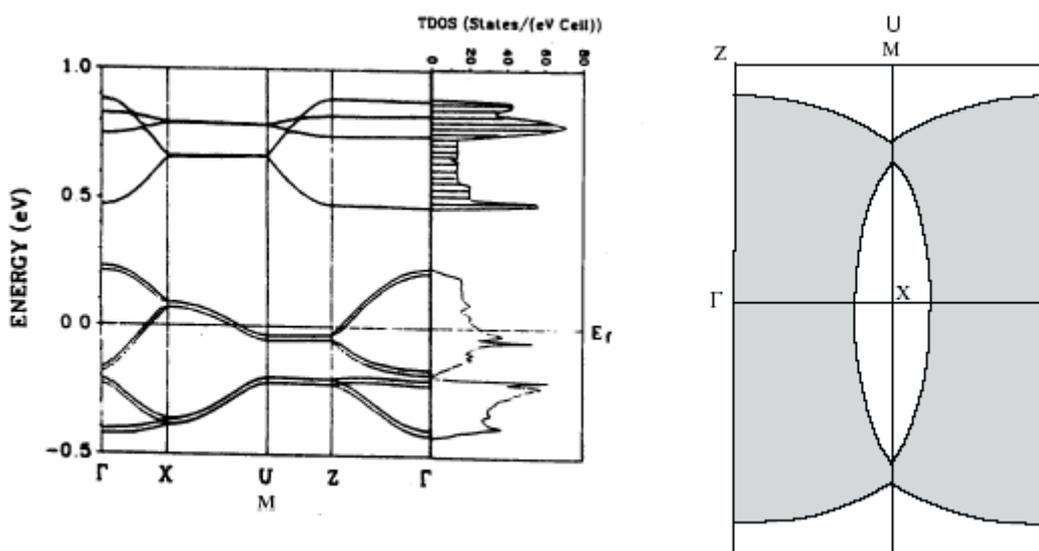


Figure I.6: Structure de bandes des  $\kappa$ -( $ET$ ) $_2X$  et surface de Fermi en schéma de zone réduite obtenues par la méthode de Hückel.

Z), partiellement remplies ( $\Gamma$ -X, Z- $\Gamma$ ) ou complètement vides (X-M). Deux surfaces de Fermi peuvent être déduites : L'une délimite une région ovale et constitue une orbite fermée pour des porteurs de type trou ; l'autre est une surface ouverte et on peut déduire de sa courbure que les porteurs y sont plutôt des électrons (figure.I.6). Une confirmation expérimentale de cette surface

a été obtenue grâce à des mesures de Shubnikov-de Haas (SdH) [12, 13,14], de Haas-Van Alphen [15] et d'oscillations angulaire de la magnétorésistance (AMRO) [16,17]. La présence des deux types de porteurs a été confirmée par des mesures de pouvoir thermoélectrique [18, 19,20] et d'effet Hall [21,22].

## **1.4 États fondamentaux de la famille des BEDT :**

### **1.4.1 La phase métallique :**

Les composés de BEDT présentent une bande demi-remplie. Au lieu d'avoir des propriétés métalliques à haute température, tous les composés de la famille, à l'exception du sel de  $\text{CuCN}[\text{N}(\text{CN})_2]$ , montrent un comportement semi-conducteur en abaissant la température (Figure I.7). Le comportement métallique est néanmoins retrouvé à basse température dans le cas du  $\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]\text{Br}$  et du  $\text{Cu}(\text{NCS})_2$ , causant ainsi la formation d'un maximum de résistivité aux alentours de 60-70 K et 80-100 K respectivement [23,24,25].

L'existence d'un changement de régime ( pic de  $\frac{dR}{dT}$ ) vers 50K semble reproductible et universel dans ces matériaux. En dessous de cette température, la résistivité retrouve une variation habituelle. Les faibles valeurs de résistance alors atteintes permettent de retrouver une loi  $\rho = a + bT^2$  sous 30K [26]. Ce type de relation pourrait indiquer que les propriétés métalliques s'apparentent à celles d'un liquide de Fermi, mais la valeur de b obtenue expérimentalement est trop élevée [27, 28, 55].

Le sel chloré ne subit aucune chute de résistivité et devient même complètement isolant à basse température (Figure I.7) [29]. Des mesures RMN mettent en évidence une transition antiferromagnétique à 27K (Figure I.8). Ces constatations semblent indiquer une transition magnétique provenant d'une localisation électronique de type Mott-Hubbard [30].

Ces mêmes mesures effectuées dans le  $\kappa\text{-Br}$  et le  $\kappa\text{-(NCS)}_2$  ne mettent pas en évidence de transition magnétique. La chute de  $((T_1T)^{-1})$  semble indiquer l'ouverture d'un pseudo-gap de spin [31, 32, 33]. Des mesures de déplacement de Knight montrant clairement une baisse de la densité d'état au niveau de Fermi [32] appuient cette hypothèse. Ces comportements sont similaires à ceux trouvés dans les supraconducteurs à haute  $T_C$  où l'existence d'un pseudo-gap précurseur de la supraconductivité [34] est confirmée expérimentalement. Tout comme pour les haute  $T_C$ , la formation du pseudo-gap dans les BEDT pourrait potentiellement impliquer autant les degrés de liberté de charges que ceux de spins. En effet, il a été remarqué que l'apparition du pseudo-gap de spin coïncide à peu près avec le changement de régime de la résistivité vers 50K (changement

de concavité). Le point d'inflexion est assez bien marqué (Figure I.7) mais son emplacement en température diffère selon les équipes (40 à 60K pour le  $\kappa$ -Br) [30, 24, 25, 35].

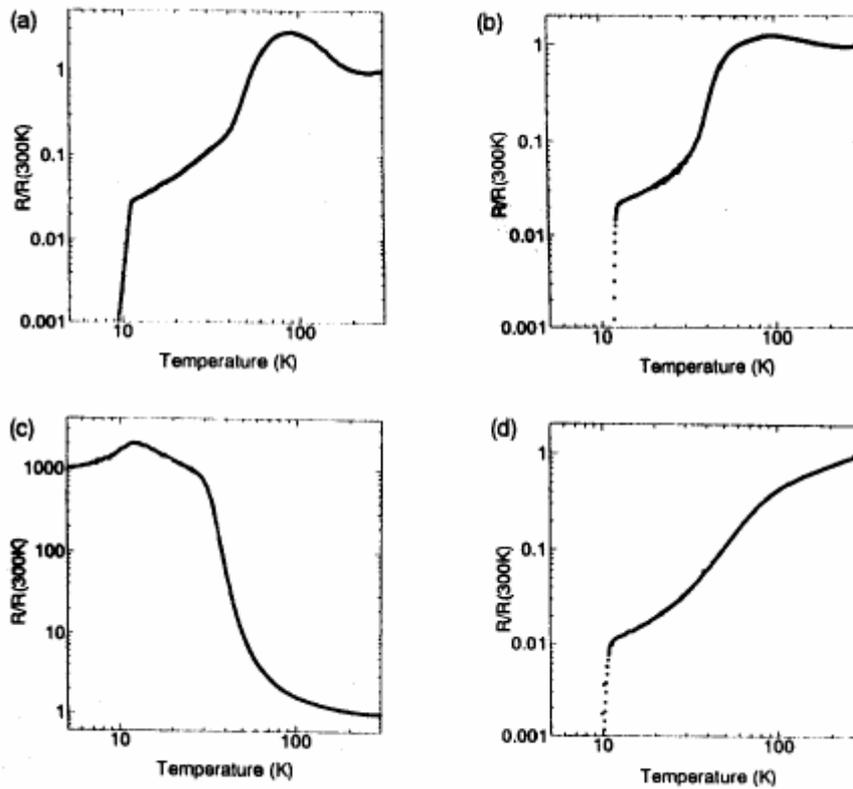


Figure I.7 : Comportement en température de la résistivité.

- (a)  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu(NCS)<sub>2</sub>
- (b)  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub> Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Br
- (c)  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub> Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Cl
- (d)  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub> Cu(CN)[N(CN)<sub>2</sub>]

Pour cette raison, la situation est un peu plus nuancée que celle des supraconducteurs à haute T<sub>C</sub> pour lesquels une baisse de résistivité nette mais progressive survient en même temps que le pseudo-gap [34].

La susceptibilité magnétique mesurée par SQUID [33] est pratiquement constante entre 300 et 50 K comme on l'attend pour un métal (Figure I.8b) et sa variation ne montre aucune corrélation avec celle de la résistivité dans la partie correspondant à l'état normal.

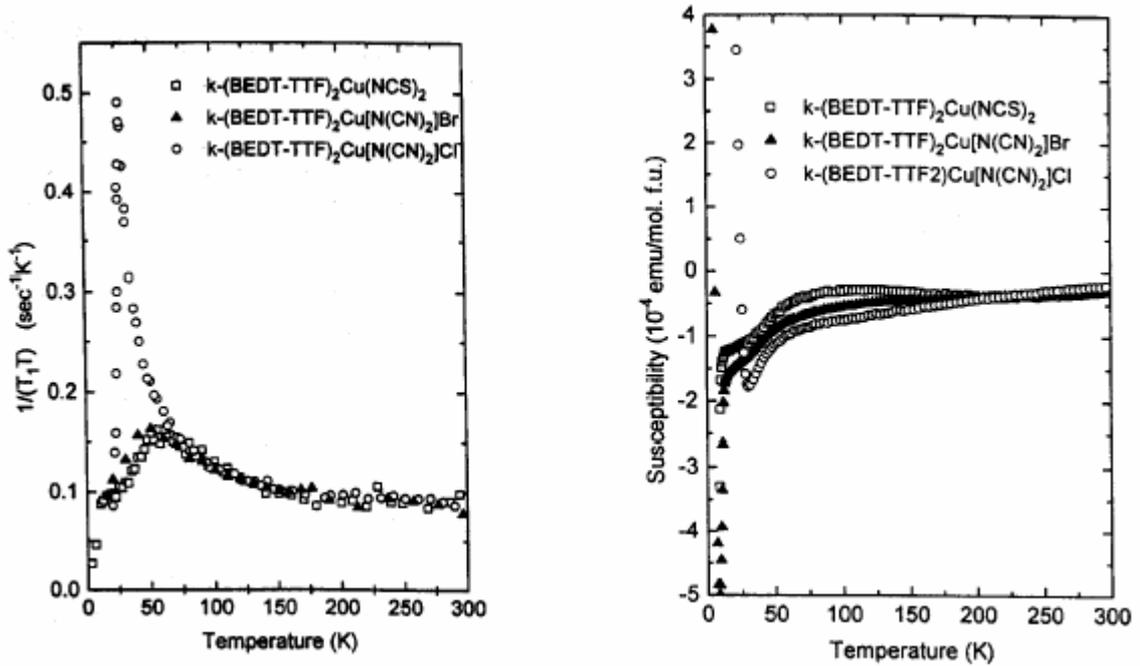


Figure. I.8

a) Taux de relaxation RMN  $^{13}\text{C}$  mesurés sur poudre

b) Susceptibilité statique et uniforme. [Kawamoto95]

Une fois le diamagnétisme de coeur soustrait ( $-4,7 \cdot 10^{-4} \text{ emu/mol f.u.} = \text{cte}$ ), on retrouve une susceptibilité de spin qui est paramagnétique et environ constante à haute température [33].

### 1.4.2 La phase supraconductrice :

$\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu[N(CN)}_2\text{]Br}$  appartient à une famille de composés présentant, à l'exception de  $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu[N(CN)}_2\text{]I}$ , une phase supraconductrice de type II.  $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu[N(CN)}_2\text{]Br}$  est caractérisé par une faible densité des porteurs et une faible largeur de bande. Ceci signifie que, comme la longueur de pénétration du champ,  $\lambda$ , est très supérieure à la longueur de cohérence supraconductrice,  $\xi$ , il existe une large gamme de champ au dessus du champ critique de Meissner,  $H_{C1}$ , dans laquelle le champ peut pénétrer dans le supraconducteur sans détruire complètement la supraconductivité. Dans cet état qualifié de mixte, le champ pénètre sous forme de lignes de flux détruisant localement la supraconductivité sur une distance  $\xi$ . Le champ est alors écranté par des tourbillons de courants supraconducteurs sur une distance  $\lambda$ .

$\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Br est un composé très anisotrope avec un caractère bidimensionnel qui confère des propriétés tout à fait particulières à l'état mixte de ce supraconducteur. Le carbone qui se trouve au coeur des plans conducteurs sera très sensible aux phénomènes électroniques. En revanche les protons qui sont à la périphérie de la molécule BEDT-TTF pourront sonder les fluctuations de champ dues aux mouvements des vortex. Les différents modèles développés pour décrire les vortex dans un milieu anisotrope sont présentés dans le chapitre suivant.

Le tableau I.2 montre les différents paramètres caractérisant la phase supraconductrice de  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Br en même temps que ceux de supraconducteurs à haute T<sub>c</sub> Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8</sub> et du YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>. Ces paramètres, mesurés suivant des directions parallèle et perpendiculaire aux plans conducteurs, montrent une anisotropie assez élevée. Cette valeur de l'anisotropie permet d'utiliser le modèle de Lawrence-Doniach [37, 38]. Ce modèle, utilisant un couplage Josephson entre les plans, semble plus approprié, pour décrire la supraconductivité dans la phase mixte, que le modèle Ginzburg-Landau anisotrope plus adéquat pour les supraconducteurs à anisotropie

|                       | $\kappa$ -(ET) <sub>2</sub> Cu[N(CN) <sub>2</sub> ]Br | Bi <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> CaCu <sub>2</sub> O <sub>8</sub> | YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7</sub> |
|-----------------------|---|--|---|
| T <sub>c</sub> (K)    | 11,6  | 85   | 92  |
| H <sub>c2⊥</sub> (T)  | 10-18   | >100   | >100  |
| H <sub>c2//</sub> (T) | >100 (Pauli~20)                                       |  |   |
| ξ <sub>//</sub> (Å)   | 40-60   | 15-20  | 12-18   |
| ξ <sub>⊥</sub> (Å)    | 2-7   | 2-3  | 2-5   |
| d' entre plans (Å)    | 15  | 15   | 12  |
| λ <sub>//</sub> (μm)  | 0,8-1,5   | 0,1-0,2  | 0,12-0,18                                       |
| λ <sub>⊥</sub> (μm)   | 38-220  | 1  | 0,5   |

*Tableau : I.2 : Paramètres caractérisant la phase supraconductrice d'un composé de la famille des phases kappa  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub> Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Br Ceux du Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8</sub> et du YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> sont également présentés à des fins de comparaison (Note : l'indice // ou ⊥ signifie dans la direction parallèle ou perpendiculaire aux plans respectivement).*

On peut également remarquer dans le même tableau que la supraconductivité des phases kappa peut être qualifiée de type II extrême puisque le paramètre  $\kappa \equiv \lambda_{//} / \xi_{//}$  est très élevé (~100). En ce qui concerne les champs critiques caractéristiques de ce supraconducteur, ils sont de valeurs assez raisonnables. Le champ critique inférieur H<sub>C1</sub> est estimé à une vingtaine de Gauss tandis que le champ critique supérieur H<sub>C2⊥</sub> a été rapporté comme étant situé entre 10 et 18T [39,40,

41]. Cette dernière valeur contraste fortement avec la valeur extrêmement élevée prédite pour les supraconducteurs à haute  $T_C$  ( $>100T$ ).

En dépit de ce fait, la phase supraconductrice des  $\kappa$  - BEDT présente beaucoup plus de similitudes que de différences avec celle des supraconducteurs à haute  $T_C$ . Le point commun le plus important est le caractère non conventionnel de la supraconductivité. En effet, la théorie BCS, largement vérifiée dans les supraconducteurs conventionnels (Al, Sn, etc.), prédit un gap isotrope de symétrie  $s$  lorsque l'attraction est transmise par les phonons. Or, dans les phases kappa, des évidences expérimentales grandissantes ont été apportées en faveur d'un gap supraconducteur anisotrope avec noeuds. Des résultats, attribuables à la présence de zéros dans le gap, jugés incompatibles avec la théorie BCS, ont été mis en évidence par les expériences suivantes : détermination de la longueur de pénétration par  $\mu$ SR [42], susceptibilité alternative [43,44] et micro-ondes [45,46] qui montre plus souvent un comportement non-exponentiel avec la température et mesures RMN  $^{13}C$  signalant une dépendance en  $T^3$  pour le taux de relaxation nucléaire avec absence de pic d'Hebel-Slichter [47,48]. Les similarités avec les supraconducteurs à haute  $T_C$  laissent à penser qu'un gap de symétrie  $d$  pourrait être présent dans les  $\kappa$ -BEDT.

### **1.4.3 Phase antiferromagnétique :**

La figure I.9 montre un diagramme de phase pression –température schématique universel qui situe les composés à pression ambiante. Ce diagramme présente une phase antiferromagnétique dans sa partie basse pression. Cette phase antiferromagnétique laisse la place à une phase supraconductrice dont la température critique décroît avec la pression. La comparaison de ce diagramme de phases avec celui des cuprates, construit en fonction du taux des porteurs injectés dans les plans  $CuO_2$ , est délicate. Dans les deux cas le magnétisme et la supraconductivité semblent être intimement liées. Que l'on augmente le dopage pour les SHTC ou la pression pour les organiques, une phase antiferromagnétique cède la place à une phase supraconductrice. Dans la région sous-dopés ou basse pression, le magnétisme reste très présent avec des fluctuations de spin révélées par la relaxation nucléaire et l'ouverture d'un pseudo-gap de spin bien au dessus de la transition supraconductrice. Lorsque l'on augmente la pression ou que l'on passe dans la région sur-dopés les effets du magnétisme diminuent et le système se comporte de manière beaucoup plus classique. Pour finir il faut souligner une différence importante entre les deux systèmes. Dans les organiques, dès que la supraconductivité apparaît, sa température critique diminue avec la pression. Dans les cuprates la température critique augmente d'abord jusqu'à un dopage optimal pour ensuite diminuer.

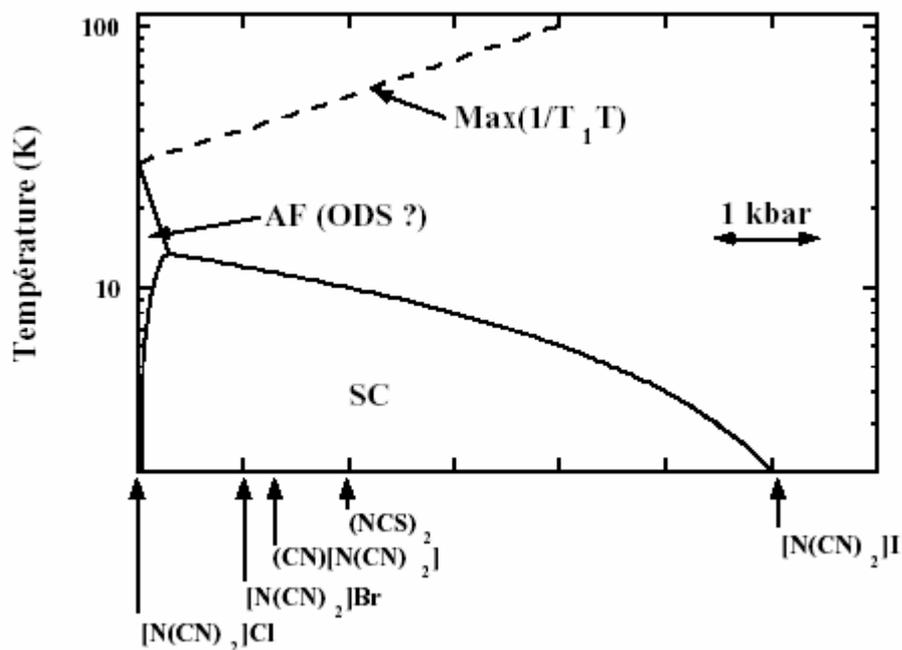


Figure 1.9 : Diagramme de phases (pression, température) unifié pour les composés de la famille  $\kappa$ -(ET) $_2$ CuX.

Le remplacement des atomes d'hydrogène du  $\kappa$ -Br par des atomes de deutérium permet d'obtenir un nouveau composé possédant une phase antiferromagnétique à basse température [42,33]. Lorsque la molécule de BEDT-TTF est totalement deutérée, les 8 atomes d'hydrogène sont remplacés par 8 atomes de deutérium et la molécule D $_8$ - $\kappa$ -(ET) $_2$ Cu[N(CN) $_2$ ]Br est aussi notée D $_8$ -Br, par opposition à la notation H $_8$ -Br de la molécule hydrogénée. Dans ce cas, la phase antiferromagnétique cohabite avec une phase supraconductrice et les proportions relatives de chacune des phases dépendent de la vitesse de refroidissement à 80K.

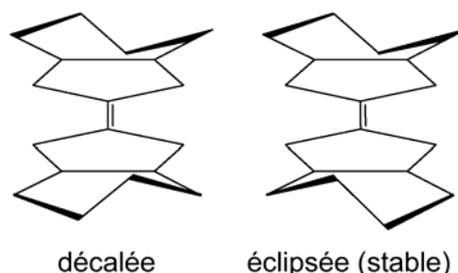
Alors que dans les SHTC l'ordre antiferromagnétique disparaît lorsque le composé devient supraconducteur, cela semble, selon certains auteurs, ne pas être le cas de certains composés organiques. Ainsi Lefebvre *et al.* affirment avec des mesures de RMN et de susceptibilité sur H $_8$ -Cl la coexistence antiferromagnétisme supraconductivité [49]. Récemment, des mesures complémentaires dans D $_8$ -Br [29, 51, 50] semblent confirmer cette coexistence.

## 1.5 Transition structurale et effet de la vitesse de refroidissement:

### 1.5.1 Ordre des groupements éthyliques :

A haute température (300 K), le mouvement des groupements méthyles ou éthyliques est incessant si bien qu'il n'y a pas lieu de parler d'ordre. En revanche quand la température est baissée ces groupements vont geler dans une conformation donnée. Dans les conducteurs unidimensionnels tels que  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  l'anion n'est pas centro-symétrique et la mise en ordre des anions au moment du gel des mouvements joue un rôle essentiel dans les propriétés électroniques à basse température. Dans le cas des composés qui nous intéressent, c'est la molécule BEDT-TTF qui peut jouer un tel rôle car elle peut être gelée sous plusieurs conformations.

La molécule BEDT-TTF comporte à ses extrémités deux groupements éthyliques. Etant donné que les carbones éthyliques sont hybridés  $\text{sp}^3$  les cycles externes de la molécule ne peuvent pas être plans. La conformation la plus stable est alors obtenue lorsque les deux atomes de carbone de la liaison se trouvent de part et d'autre du plan de la molécule. Lorsque l'on considère la molécule dans son ensemble on peut envisager deux conformations plus stables que les autres un peu à l'image des deux conformations « bateau » et « chaise » de la molécule de cyclohexane (Figure I.10).



*Figure I.10 Les molécules BEDT-TTF peuvent prendre deux conformations : décalée (« staggered ») ou éclipsée (« eclipsed »), selon l'orientation des groupements éthylène aux deux extrémités de la molécule*

La première consiste à avoir les deux liaisons éthyliques parallèles entre elles, c'est à dire les atomes C7 et C9 d'un côté du plan et C8 et C10 de l'autre (voir figure. I.4a). C'est la conformation « éclipsée » (eclipsed). La deuxième consiste à partir de la conformation éclipsée à faire basculer une des deux liaisons. On a alors C8 et C9 d'un côté du plan et C7 et C10 de l'autre, pour une conformation dite « décalée » (staggered).

Le mouvement plus ou moins rapide des groupes éthyliques a un effet très marqué sur la relaxation nucléaire des protons qui sont aux extrémités de ces groupements. En effet le champ dipolaire généré par les spins nucléaires des protons les uns sur les autres va fluctuer à une fréquence caractéristique du mouvement. Cet effet donne lieu à une relaxation bien connue (Bloembergen-Purcell-Pound [52]):

$$\frac{1}{T_1} = C \left[ \frac{\tau_c}{1 + \omega_N^2 \tau_c} \right]$$

Où  $\tau_c$  est le temps qui caractérise le mouvement et est bien décrit par une loi d'Arrhénius :

$$\tau_c = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{KT}\right)$$

$E_a$  caractérisant la barrière d'énergie conformationnelle. Cette relaxation dépend du champ à travers la fréquence de Larmor  $\omega_N$  et est maximale pour  $\omega_N \tau_c = 1$  correspondant à une fréquence caractéristique du mouvement égale à la fréquence d'observation. Le deuxième terme classique traduisant les effets à  $2 \omega_N$  et les effets dus aux mouvements par effet tunnel [43] n'ont pas été pris en compte.

### 1.5.2 Propriétés électroniques :

Les mesures de rayons X [14] montrent que le gel de groupements éthyliques se fait de manière ordonnée en configuration éclipsée dans les sels  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Cl et  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Br. En revanche dans le composé non supraconducteur  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]I les liaisons C<sub>7</sub> - C<sub>8</sub> sont désordonnées à basse température (2 éclipsées pour une échelonnée ou décalée).

Dans  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Br le gel des groupements éthyliques a des conséquences sur les propriétés du matériau. Nogami *et al.* [53] ont montré l'existence d'une transition structurale vers 200 K caractérisée par un dédoublement de la maille dans la direction **c** à cause d'un léger déplacement des chaînes d'anions suivant **a**. Ce déplacement serait dû à l'apparition de contraintes lors du gel des groupements éthyliques.

Ce phénomène n'a été observé dans aucuns des autres composés :  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]I,  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu(NCS)<sub>2</sub>,  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu(CN)[N(CN)<sub>2</sub>] et même dans  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Cl très semblable structurellement.

### 1.5.3 Effet de la vitesse de refroidissement

La vitesse de refroidissement à 70 K joue un rôle primordial dans le composé D8-Br. Des mesures de résistivité inters plans en fonction de la température (Figure I.11) montrent une remontée de la résistance à basse température suivie de la transition supraconductrice au voisinage de 12.5 K. La transition à 70K se manifeste de façon très nette par une cassure de la courbe. L'effet de la vitesse de refroidissement se traduit par la suppression de la transition supraconductrice lorsque la vitesse est très élevée, alors qu'une vitesse très lente fait quasiment disparaître l'état isolant [54, 36]. La vitesse de refroidissement permet ainsi, avec le composé D8-Br, de balayer la région basses pressions du diagramme de phase sans appliquer de pression. La vitesse de refroidissement a aussi une influence sur les propriétés magnétiques. Ces comportements sont l'objet d'une analyse plus approfondie avec d'autres résultats sur la résistivité dans le chapitre III.

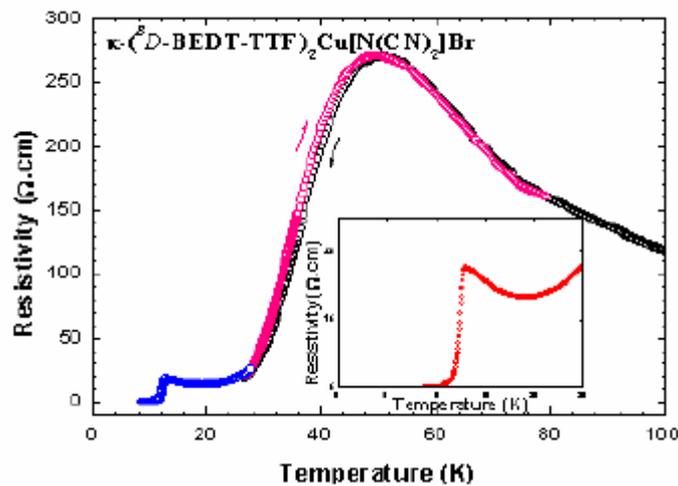


Figure I.11 : Résistivité du composé D8-Br en fonction de la température. En encadré, grossissement de la région basse température [8].

**CHAPITRE 2 :**

**Eléments de théorie  
sur  
la supraconductivité**

## II.1. Eléments de théorie :

### 1.1 : Généralités :

Pour un conducteur, la dénomination « supraconducteur » résulte de sa propriété spectaculaire de conduction électrique infinie en dessous d'une température dite critique  $T_C$ . Cette annulation de la résistivité est nécessaire mais non suffisante pour définir un supraconducteur. La transition supraconductrice s'accompagne d'une autre propriété magnétique.

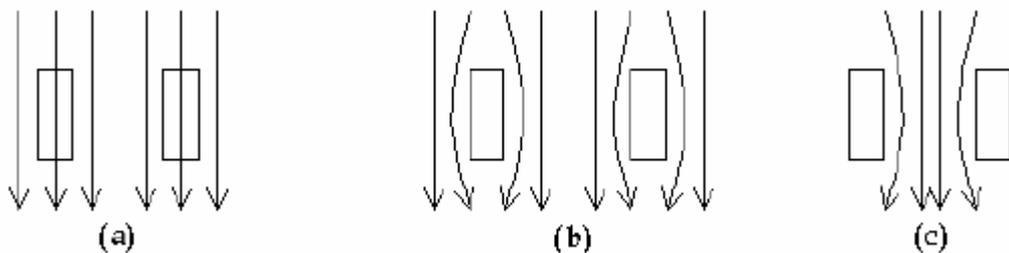
En combinant la loi d'Ohm et les équations de Maxwell, il en résulte que pour un milieu de conductivité infinie, la densité de flux magnétique reste constante car le champ électrique y est nul. Pour un supraconducteur, en dessous de  $T_C$  l'induction magnétique  $\vec{B}$  est nulle et le reste même après l'application d'un champ magnétique extérieur  $\vec{H}$ .

Ceci est valable, nous le verrons par la suite, pour des champs magnétiques relativement faibles.

### 1.2. Effet Meissner et classification

#### 1.2.1. Effet Meissner

En 1933, W. Meissner et R. Ochsenfeld [57] découvrirent que lorsque un supraconducteur est refroidi au-dessous de la température critique  $T_c$  dans un champ magnétique extérieur  $H$  inférieur à un champ  $H_C$  caractéristique du matériau, les lignes d'induction magnétique  $B$  sont brutalement expulsées de l'échantillon (figure II.1(b)).



*Figure II.1 : (a) à  $T > T_c$  et  $H \neq 0$ , les lignes d'induction magnétique pénètrent l'échantillon.*

*(b) à  $T < T_c$  et  $H \neq 0$ , les lignes d'induction magnétique sont exclues de l'échantillon.*

*(c) à  $T < T_c$  lorsqu'on supprime le champ appliqué, les lignes d'induction magnétique restent embrassées par l'échantillon.*

Ce phénomène est appelé effet Meissner. Cet effet remarquable disparaît pour des champs magnétiques suffisamment élevés et il se manifeste de manière différente selon les supraconducteurs, ce résultat, qui montre un diamagnétisme parfait est très important et n'est pas dû au simple fait de la résistivité infinie.

En fait il existe deux types de supraconducteurs : les supraconducteurs de type I et les supraconducteurs de type II.

### 1.2.2. Supraconducteurs de type I :

Ce sont généralement des éléments purs. Ils sont caractérisés par un seuil de champ critique  $H_c(T)$ . La supraconductivité disparaît complètement dès qu'on applique un champ magnétique supérieur à  $H_c$  (figure II.2). En effet à  $T < T_c$  on a :

$$\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}) = 0 \Rightarrow \vec{M} = -\vec{H}$$

où  $M$  est l'aimantation et  $\mu_0$  la perméabilité du vide. Ces supraconducteurs sont donc des diamagnétiques parfaits ( $\chi = -1$ ) lorsque  $H < H_c$ . L'échantillon revient à sa phase normale lorsque  $H > H_c$ , il y a disparition de l'effet Meissner, le champ magnétique appliqué pénètre entièrement dans l'échantillon.

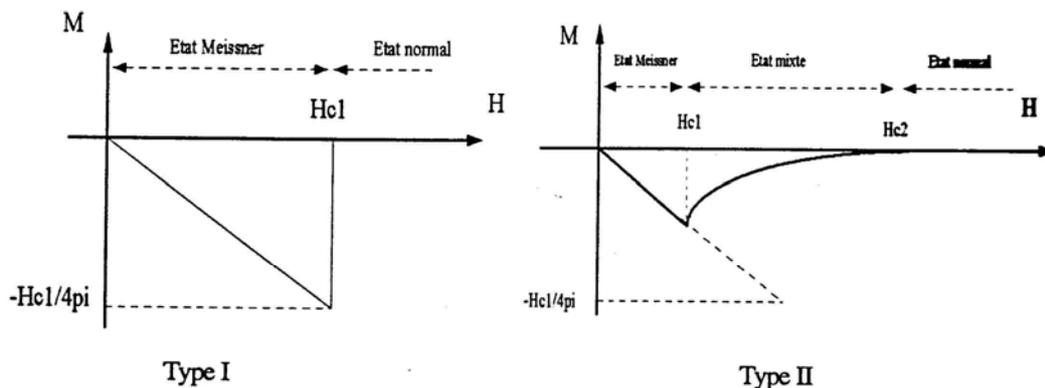


Figure II.2 : Courbes d'aimantation  $M$  en fonction du champ magnétique appliqué  $H$  à une température donnée. [70,71]

Gauche : Supraconducteur de type I

Droite : Supraconducteur de type II

### 1.2.3. Supraconducteurs de type II :

Dans un supraconducteur de type II, les phénomènes sont identiques à ceux qui se produisent dans un supraconducteur de type I, tant que  $H$  reste inférieur à un champ critique inférieur appelé

$H_{C1}$ . Lorsque  $H$  est compris entre  $H_{C1}$  et  $H_{C2}$  ( $H_{C1} < H < H_{C2}$ ,  $H_{C2}$  est le champ critique supérieur), l'échantillon conserve ses propriétés supraconductrices, mais les lignes d'induction magnétique pénètrent progressivement le matériau. Dans cet état on obtient  $B \neq 0$  mais  $\rho = 0$  (figure II.2).

Lorsque  $H > H_{C2}$  la supraconductivité est totalement détruite et le champ magnétique appliqué pénètre complètement dans le matériau.

Dans le diagramme de phase ( $H, T$ ) de la figure II.3, la région comprise entre  $H_{C1}$  et  $H_{C2}$  est appelée l'état mixte. Dans l'état mixte, le supraconducteur est traversé par des lignes de flux parallèles au champ extérieur à travers des canaux cylindriques (vortex), qui sont des inclusions normales dans le supraconducteur. L'effet Meissner dans l'état mixte n'est que partiel et la densité de flux n'est plus nulle.

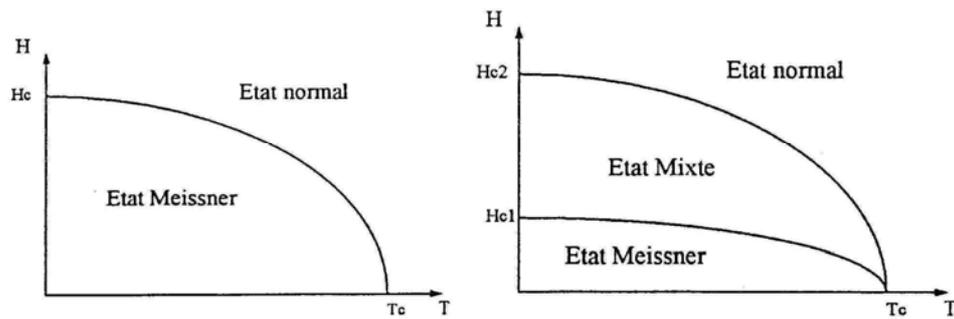


Figure II.3 : Gauche : variation du champ critique  $H_c$  en fonction de la température. Supraconducteur de type I [70,71].

Droite : variation des champs critiques  $H_{c1}$  et  $H_{c2}$  en fonction de la température. Supraconducteur de type II

### 1.3. Effet isotopique :

Les mesures des températures critiques montrent que celles-ci dépendent de la masse isotopique. Pour chaque série d'isotope dans un même matériau, les résultats peuvent être mis sous la forme [72] :

$M^\beta T_C = cte$  où  $M$  étant la masse de l'isotope et  $\beta$  une constante voisine de 0.5.

L'effet isotope nous apprend que les vibrations du réseau, et par conséquent l'interaction électron-phonon, intervient beaucoup dans la supraconductivité. Il n'y a aucune raison pour que la température de transition supraconductrice dépende du nombre de neutrons dans le noyau.

## 1.4 Théorie de Ginzburg- Landau

### • Rappels : Théorie de London :

La théorie de London a réussi à expliquer le diamagnétisme parfait de la phase supraconductrice observé par Meissner et Ochsenfeld.

Les frères London ont remarqué que l'équation du mouvement :

$$\vec{E} = \frac{\partial}{\partial t} (\Lambda \vec{J}) \equiv \vec{F} = \frac{\partial m \vec{v}}{\partial t} \quad (1.1)$$

Cette équation ne permet pas de décrire correctement l'effet Meissner. En effet en combinant l'équation 1.1 aux équations de Maxwell 1.2 et 1.3

$$\nabla \wedge \vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{h}}{\partial t} \quad (1.2)$$

$$\nabla \wedge \vec{h} = \frac{4\pi}{c} \vec{j} \quad (1.3)$$

on obtient :

$$\Lambda c^2 \nabla^2 \left( \frac{\partial \vec{h}}{\partial t} \right) = \frac{\partial \vec{h}}{\partial t} \quad (1.4)$$

où h est la densité microscopique de champ magnétique et

$$\Lambda = \frac{4\pi\lambda_L^2}{c^2} = \frac{m}{n_s e^2} \quad (1.5)$$

Une solution de l'équation 1.4  $\frac{\partial \vec{h}}{\partial t} = 0$  décrit le piégeage du champ à l'intérieur d'un supraconducteur et non l'effet Meissner.

Les frères London remplacent l'équation 1.1 par :

$$\Lambda \nabla \wedge \vec{j} = -\frac{\vec{h}}{c} \quad (1.6)$$

Et en déduisant :

$$\frac{\Lambda c^2}{4\pi} \nabla^2 \vec{h} = \vec{h} \Leftrightarrow \vec{h} = \frac{\vec{h}}{\lambda_L^2} \quad (1.7)$$

La longueur  $\lambda_L$  appelée longueur de pénétration de London, est la distance sur laquelle le champ magnétique va s'annuler à l'intérieur d'un échantillon massif supraconducteur.

- **Les équations de Ginzburg et Landau, longueurs caractéristiques :**

En 1950 Ginzburg et Landau proposent un modèle phénoménologique satisfaisant pour décrire l'état supraconducteur. Ils utilisent, dans cette théorie, les bases issues de la théorie de Landau des transitions de phase du second ordre.

En l'occurrence, le paramètre d'ordre est une fonction d'onde complexe  $\Psi(r, t)$  macroscopique des électrons supraconducteurs.

Le module au carré  $|\Psi(r, t)|^2$  représente la densité  $n_s$  des électrons supraconducteurs,  $n_s$  est supposée nulle dans la phase normale et non nulle dans la phase supraconductrice.

$$\Psi(r, t) = |\Psi(r, t)| \exp(i\phi(r, t)) \quad (1.8)$$

La densité d'énergie libre  $f$  du système est une fonction continue de  $|\Psi(r, t)|$  et peut être développée en série de  $|\Psi(r, t)|$  et de son gradient.

$$f(\Psi) = f(0) + a \Psi^2 + \frac{b}{2} |\Psi|^4 + c |\nabla \Psi|^2 \quad (1.9)$$

Le terme  $|\Psi|^3$  est supposé nul car les raisons expérimentales laissent penser que la transition supraconductrice est du second ordre. Le terme en gradient traduit la rigidité de la fonction d'onde. Pour souligner l'analogie avec une équation de Schrödinger, on écrit le terme en  $c |\nabla \Psi|^2$  sous la forme

$$\frac{1}{2m} | -i\hbar \nabla \Psi |^2 \quad (1.10)$$

Où  $m$  est la masse de l'électron.

La résolution de l'équation (1.9) en absence de champ extérieur, montre que pour les problèmes de stabilité,  $b$  doit être choisi positif car la différence de densité d'énergie entre la phase normale et la phase supraconductrice s'écrit :

$$f_s = f_n - \frac{1}{2} \frac{a^2}{b} \quad (1.11)$$

Avec  $a$  qui peut être écrit sous la forme :

$$a = a' \left( \frac{T}{T_c} - 1 \right) \quad (1.12)$$

et la densité des paires d'électrons supraconducteurs  $n_s$  s'écrit :

$$\frac{n_s}{2} = |\Psi|^2 = -\frac{b}{a} \quad (1.13)$$

En présence d'un champ magnétique extérieur la densité d'énergie libre devient :

$$f(\psi) = f(0) + a|\Psi|^2 + \frac{b}{2}|\Psi|^4 + \frac{1}{2m^*} \left| \left( -i\hbar\nabla - \frac{2e}{c} \vec{A} \right) \Psi \right|^2 + \frac{h^2}{8\pi} \quad (1.14)$$

$\vec{A}$  potentiel vecteur

$h$  densité du champ ( $\Lambda \nabla \wedge \vec{A} = \vec{h}$ )

$c$  vitesse de la lumière

La solution  $\Psi$  de l'équation (1.14) s'obtient en minimisant l'énergie libre en fonction de  $\Psi$  et du potentiel vecteur  $\vec{A}$ .

Les équations d'Euler-Lagrange qui minimisent la fonctionnelle (1.15) d'énergie libre sont les équations (1.16) et (1.17).

$$F_s = \int \left[ f_v(0) + a|\Psi|^2 + \frac{b}{2}|\Psi|^4 + \frac{1}{2m^*} \left| \left( -i\hbar\nabla - \frac{2e}{c} \vec{A} \right) \Psi \right|^2 + \frac{h^2}{8\pi} \right] d^3r \quad (1.15)$$

$$\frac{\partial F_s}{\partial \Psi^*} - \sum_{i=1}^3 \frac{\partial}{\partial x_i} \left( \frac{\partial F_s}{\partial (\nabla_i \Psi^*)} \right) = 0 \quad (1.16)$$

Et

$$\frac{\partial F_s}{\partial A_k} - \sum_{i=1}^3 \frac{\partial}{\partial x_i} \left( \frac{\partial F_s}{\partial (\nabla_i A_k)} \right) = 0 \quad (1.17)$$

On obtient deux équations couplées dites de Ginzburg-Landau, qui ne peuvent être résolues analytiquement que dans des cas particuliers.

$$a\Psi + b|\Psi|^2 \Psi + \frac{1}{2m^*} \left( -i\hbar\nabla - \frac{2e}{c} \vec{A} \right)^2 \Psi = 0 \quad (1.18)$$

Et

$$J_s = \frac{2e}{m^*} |\Psi|^2 \left( \hbar\nabla\varphi - \frac{2e}{c} \vec{A} \right) \Psi = 0 \quad (1.19)$$

$J_s$  représente le super courant. La solution de ces équations pour  $\psi = 0$  représente l'état normal.

On définit deux longueurs caractéristiques de l'état supraconducteur :

$$\xi = \hbar \sqrt{\frac{1}{2m^* |a(T)|}} \quad (1.20)$$

et

$$\lambda = \sqrt{\frac{m^* c^2 b(T)}{8\pi e^2 |a(T)|}} \quad (1.21)$$

$\xi$  est appelée la longueur de cohérence de Ginzburg-Landau , c'est une échelle naturelle de longueur pour les variations spatiales du paramètre d'ordre.

$\lambda_L$  est la longueur de pénétration de London. Toutes divergent de  $T_C$ .

On définit également le rapport de Ginzburg-Landau  $\kappa$  qui lui est constant près de  $T_C$ .

$$\kappa = \frac{\lambda_L(T)}{\xi(T)} \quad (1.22)$$

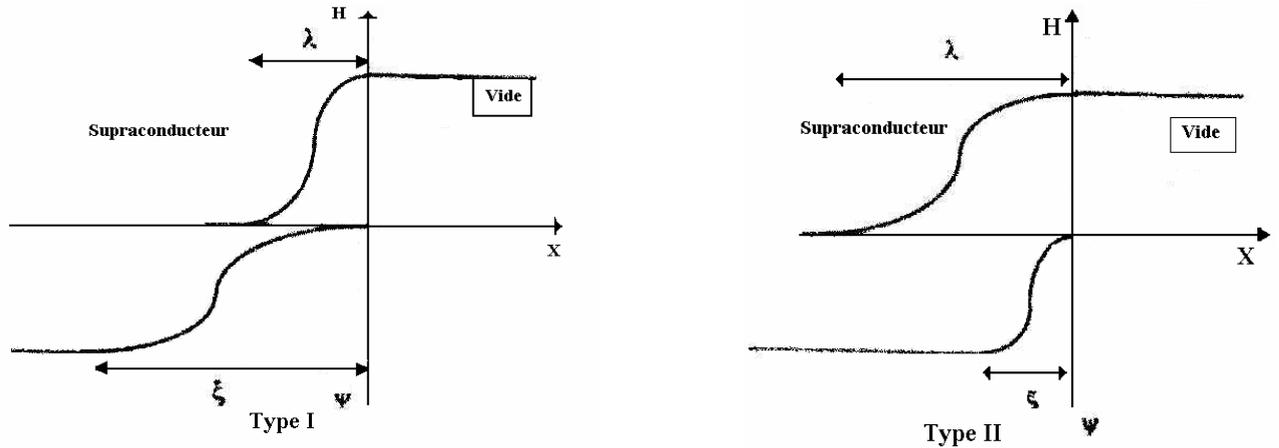


Figure II.4 : Longueur de pénétration et longueur de cohérence des supraconducteurs de types I et II

### 1.5. Energie d'interface, état mixte :

L'énergie d'interface pour un supraconducteur infini en présence d'un champ  $H$  peut être calculé à partir de la densité de potentiel de Gibbs  $g$  :

$$g = f - \frac{hH}{4\pi} \quad (1.23)$$

Cette énergie d'interface est notée  $\sigma$  :

$$\sigma = \int (g_{SH} - g_{S0}) dx = \int \left( g_{SH} - \frac{hH}{4\pi} - f_{S0} \right) dx \quad (1.24)$$

En fonction de la valeur de  $\kappa$ , l'énergie mise en jeu à l'interface peut être positive ou négative.

La valeur limite, pour laquelle cette énergie est nulle, étant  $\kappa = \frac{1}{\sqrt{2}}$ .

Pour les valeurs de  $\kappa \leq \frac{1}{\sqrt{2}}$ , l'énergie d'interface est positive, on a affaire à un supraconducteur de type I.

Pour  $\kappa \geq \frac{1}{\sqrt{2}}$ , l'énergie d'interface est négative, le supraconducteur est de type II.

Dans les supraconducteurs de type II, d'après le diagramme de phase (H,T), il existe deux champs critiques  $H_{c1}$  et  $H_{c2}$ .

$H_{c1}$ , le plus petit, caractérise le champ à partir duquel l'état Meissner n'est plus favorable et où le flux magnétique commence à pénétrer dans l'échantillon à travers des cylindres normaux (vortex) traversant l'échantillon.

L'énergie d'interface négative S/N créée par ces barreaux rend le système plus stable, l'échantillon se trouve alors dans l'état mixte.

De plus le flux à travers un vortex n'est pas quelconque. En effet, en intégrant l'équation (1.19) du supercourant autour d'un vortex on s'aperçoit que le flux à travers un supraconducteur ne peut être que quantifié.

$$\Phi = n \Phi_0 \quad (1.25)$$

Où  $\Phi_0$  est le quantum de flux égal à :

$$\Phi_0 = \frac{\hbar c}{2e} \approx 2 \cdot 10^{-7} \text{ G cm}^2 \quad (1.26)$$

Pour optimiser son énergie d'interface, un vortex ne contient qu'un seul quantum de flux  $\Phi_0$ .

Le vortex possède un coeur normal cylindrique de diamètre  $\xi$ , et contient la grande partie du flux. Le champ s'amortit sur une distance  $\lambda$ . La densité  $J$  de supercourant, nulle au centre d'un vortex, a un maximum à  $\xi$  et  $\psi\psi^*$  représente la densité d'électron supraconducteur  $n_s$  (voir figure II.5 paires de Cooper).

L'ensemble est de symétrie de révolution par rapport à un axe passant par le centre du vortex et parallèlement au champ  $H$  appliqué.

Abrikosov a linéarisé et résolu les équations de Ginzburg-Landau pour les faibles valeurs du paramètre d'ordre et dans les limites des fortes valeurs de  $\kappa$ .

Il a montré également que, dans ce cas, les vortex forment un réseau hexagonal à deux dimensions, appelé réseau d'Abrikosov (figure II.6)

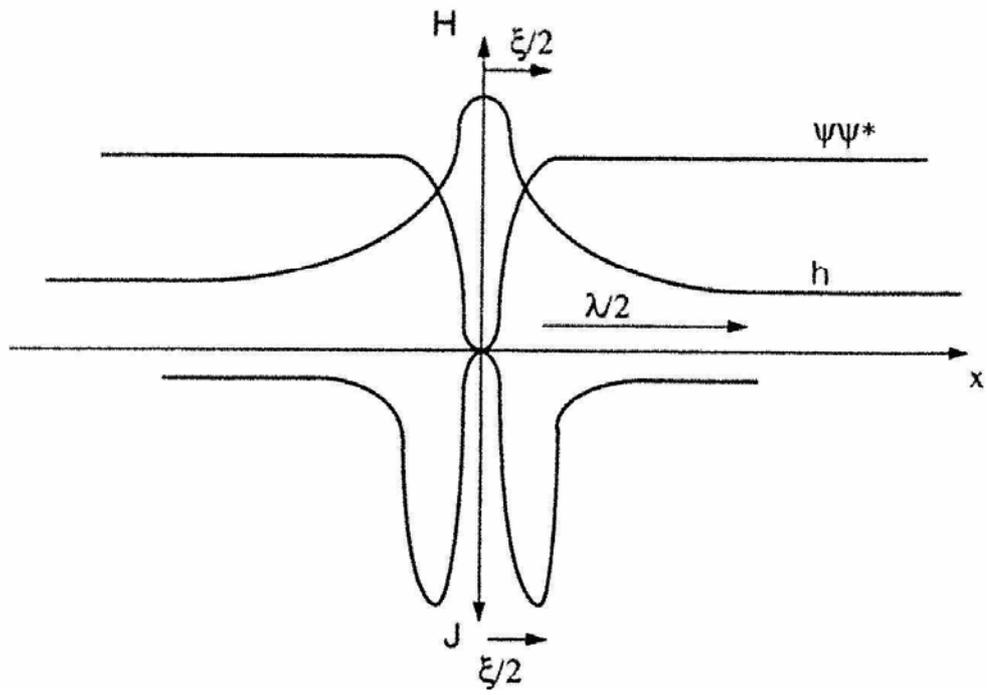


Figure II.5 : Champ magnétique  $H$ , paramètre d'ordre  $\psi \psi^*$  et densité de courant d'écrantage  $J$  pour un vortex cylindrique isolé

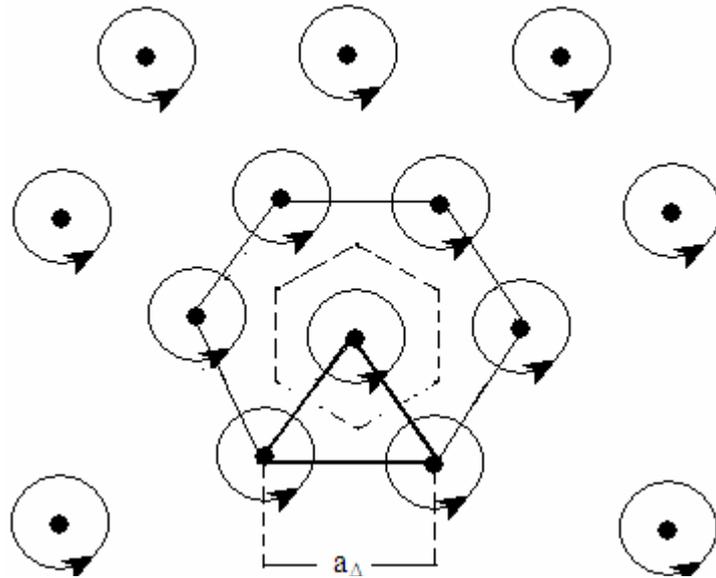


Figure II.6 : Réseau de vortex en présence d'un champ faible

## 1.6 Les champs critiques $H_{C1}$ et $H_{C2}$ :

On définit  $H_{C1}$  le champ pour lequel l'énergie de Gibbs doit avoir la même valeur avec ou sans la présence d'un vortex dans l'échantillon,

$$F_S = F_S + \varepsilon_L L - \frac{H_{C1} \Phi_0 L}{4\pi} \quad (1.27)$$

D'où

$$H_{C1} = \frac{4\pi \varepsilon_L}{\Phi_0} \quad (1.28)$$

Si on exclut l'énergie du cœur,  $\varepsilon_L$  est l'énergie de ligne d'un vortex et vaut

$$\varepsilon_L = \frac{1}{8\pi} \int (h^2 + \lambda^2 |\nabla \wedge h|^2) dS \quad (1.29)$$

Après intégration on, on obtient l'expression de  $H_{C1}$  :

$$H_{C1} = \frac{\Phi_0}{4\pi \lambda^2} \ln \kappa \quad (1.30)$$

Le calcul de  $H_{C2}$  se fait à partir des équations non couplées de Ginzburg-Landau.

Grâce à certaines approximations on peut les linéariser.

Une approximation consiste à dire que près de  $H_{C2}$  le paramètre d'ordre est fortement diminué ce qui permet de négliger les termes d'ordre supérieur ou égal à 3 de  $\psi$ .

En utilisant ensuite une analogie entre les équations de Ginzburg-Landau linéarisées et une équation de Schrodinger d'oscillateur harmonique on obtient :

$$H_{C2} = \frac{\Phi_0}{2\pi \xi^2} \quad (1.31)$$

## 1.7 Structure des vortex dans les systèmes lamellaires :

Les supraconducteurs organiques de la famille  $\kappa$ - (BEDT-TTF)<sub>2</sub>X et les supraconducteurs à haute température critique présentent une anisotropie quasi-axiale .

L'axe de conduction difficile est dans les deux cas l'axe  $\vec{c}$  .

Dans les systèmes lamellaires, les vortex ne sont pas de cylindres continus mais se présentent sous forme d'empilements de vortex plats (d'épaisseur un plan supraconducteur) appelés vortex crêpes « pancakes » figure II.7.

La partie comprise entre deux vortex crêpes, de la même ligne de flux, ne possède pas de supercourant d'écrantage.

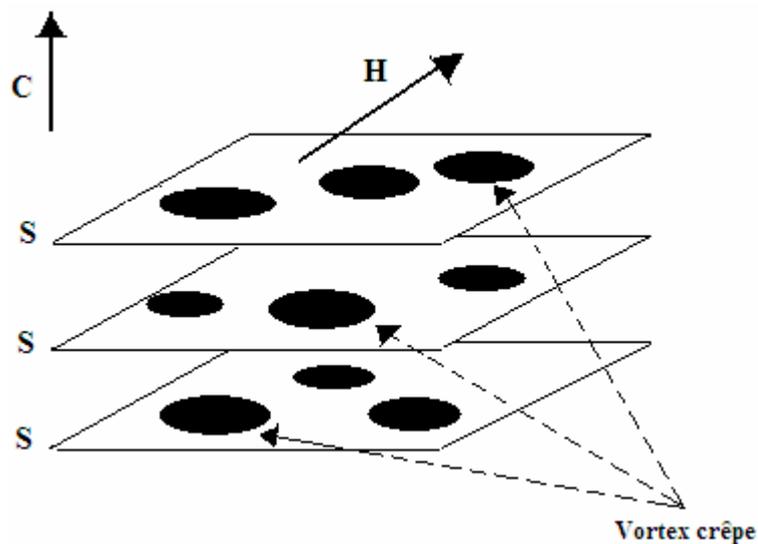


Figure II.7 : Empilement de vortex crêpes dans un système lamellaire

En champ incliné, lorsqu'il y a un décalage entre les crêpes de deux plans consécutifs d'une distance supérieure à la longueur Josephson  $r_J = \gamma d$ , il se forme un vortex dit de Josephson entre ces deux plans [78] figure II.8. Les caractéristiques et la physique liées aux vortex Josephson sont discutées en détail dans la suite.

Deux théories importantes traitant de l'anisotropie dans les supraconducteurs sont :

La théorie de Ginzburg – Landau et la théorie de Lawrence – Doniach. La première est la généralisation de Ginzburg – Landau aux matériaux anisotropes et la seconde tient explicitement compte du couplage Josephson entre les plans supraconducteurs

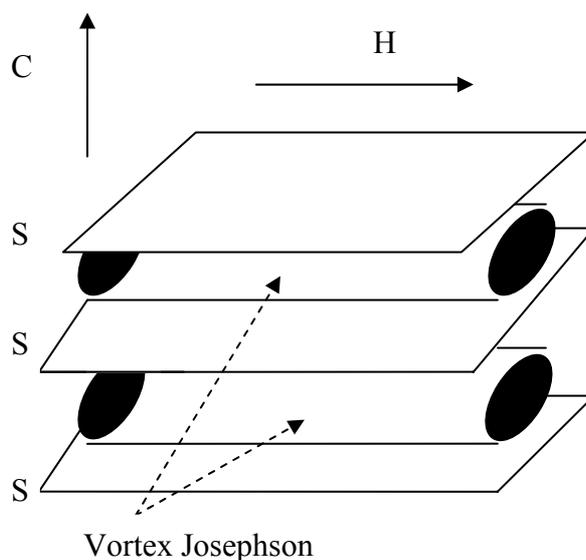


Figure II.8 : Structure d'un vortex Josephson

- **La théorie de Ginzburg – Landau anisotrope : (GL)**

Pour généraliser la théorie de Ginzburg – Landau à de supraconducteurs anisotropes, on remplace dans l'énergie libre de la fonctionnelle de Ginzburg – Landau , la masse des porteurs  $m$  par un tenseur d'ordre deux diagonalisé suivant les axes d'anisotropie  $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$  du système.

$$\begin{pmatrix} m_{aa} & 0 & 0 \\ 0 & m_{bb} & 0 \\ 0 & 0 & m_{cc} \end{pmatrix}$$

Les SHTC et les  $\kappa$ - (BEDT –TTF)<sub>2</sub>X ont, presque tous ,une anisotropie uniaxiale, cependant il existe une certaine anisotropie dans les plans conducteurs  $(\vec{a}, \vec{b})$  mais très faible par rapport à l'anisotropie suivant l'axe  $\vec{c}$ . Dans la suite on supposera que l'anisotropie est uniquement suivant  $\vec{c}$  et on notera  $m_{aa} = m_{bb} = m$  et  $m_{cc} = M$ .

L'anisotropie du supraconducteur est définie par :

$$\gamma = \sqrt{\frac{M}{m}} \quad (1.32)$$

$\gamma > 1$  ( $M > m$ ) traduit le fait que le passage du courant perpendiculaire aux plans est plus difficile que celui dans les plans.

Dans cette description, l'énergie libre anisotrope s'écrit :

$$F_{GLA} = \int \left[ a|\Psi|^2 + \frac{b}{2}|\Psi|^4 + \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_i} |\nabla_i \Psi|^2 + \frac{\hbar^2}{8\pi} \right] d^3r \quad (1.33)$$

Où

$$\nabla_i = \frac{\partial}{\partial x_i} - \frac{2\pi i}{\Phi_0} A_i \quad ; i = 1, 2, 3 \quad (1.34)$$

On obtient des solutions similaires au cas isotrope, et on trouve des longueurs caractéristiques  $\lambda$  et  $\xi$ , elles , aussi anisotropes :

$$\xi_{ab} = \xi_{//} = \sqrt{\frac{\hbar^2}{2m|a|}} \quad \text{et} \quad \xi_c = \xi_{\perp} = \sqrt{\frac{\hbar^2}{2M|a|}} \quad (1.35)$$

Et

$$\lambda_{ab} = \lambda_{//} = \sqrt{\frac{m}{4\pi e^2 \left| \frac{a}{b} \right|}} \quad \text{et} \quad \lambda_c = \lambda_{\perp} = \sqrt{\frac{M}{4\pi e^2 \left| \frac{a}{b} \right|}} \quad (1.36)$$

On peut aussi exprimer  $\gamma$  en fonction de  $\xi$  et  $\lambda$  par :

$$\gamma = \sqrt{\frac{M}{m}} = \frac{\lambda_{\perp}}{\lambda_{\parallel}} = \frac{\xi_{\parallel}}{\xi_{\perp}} \quad (1.37)$$

Les champs critiques  $H_{C1}$  et  $H_{C2}$  sont également anisotropes :

$$H_{C1}^{\perp} = \frac{\Phi_0}{4\pi \lambda_{\parallel}^2} \ln \kappa_{\parallel} \quad \text{et} \quad H_{C1}^{\parallel} = \frac{\Phi_0}{4\pi \lambda_{\parallel} \lambda_{\perp}} \ln(\gamma^2 \kappa_{\parallel}) \quad (1.38)$$

on a donc  $H_{C1}^{\perp} = \gamma H_{C1}^{\parallel}$

Et

$$H_{C2}^{\perp} = \frac{\Phi_0}{2\pi \xi_{\parallel}^2} \quad \text{et} \quad H_{C2}^{\parallel} = \frac{\Phi_0}{2\pi \xi_{\parallel} \xi_{\perp}} \quad (1.39)$$

on a donc  $H_{C2}^{\parallel} = \gamma H_{C2}^{\perp}$

De même

$$\kappa_{\perp} = \frac{\lambda_{\perp}}{\xi_{\perp}} = \gamma^2 \kappa_{\parallel} \quad (1.40)$$

Lorsque le champ  $H$  est quelconque, faisant un angle  $\theta$  avec les plans supraconducteurs, la fonction  $\varepsilon(\theta)$  :

$$\varepsilon(\theta) = \sqrt{\frac{\sin^2(\theta)}{\gamma^2} + \cos^2(\theta)} \quad (1.41)$$

Permet de relier les propriétés à un angle  $\theta$  à celles en champ perpendiculaire [80]

$$\varepsilon(\theta) H_{C2}(\theta) = H_{C2}^{\perp}$$

Ce modèle est satisfaisant pour décrire les cas d'anisotropie faibles et où le paramètre d'ordre ne varie que faiblement à l'échelle de la maille.

Ces conditions ne sont pas vérifiées pour les SHTC et les  $\kappa$ -(BEDT -TTF)<sub>2</sub>X où la distance entre les plans supraconducteurs est grande devant  $\xi_{\perp} \equiv \xi_c$ . Néanmoins, ce modèle reste très utile pour décrire les propriétés en champ incliné.

- **La théorie de Lawrence – Doniach**

En 1971, W.E. Lawrence et S. Doniach ont présenté un modèle plus adapté pour décrire la supraconductivité dans les systèmes lamellaire. Les systèmes multicouches sont présentés comme des plans supraconducteurs (deux dimensions) caractérisés par un paramètre d'ordre bidimensionnel de type Ginzburg – Landau.

Les couches supraconductrices sont couplées entre elles par effet Josephson.

En 1962, Josephson a démontré qu'entre deux supraconducteurs séparés par une faible barrière, il circule un courant tunnel proportionnel à la différence de phase des paramètres d'ordre :

$$J = J_0 \sin(\varphi_2 - \varphi_1) \quad (1.42)$$

L'énergie libre, dans le modèle de Lawrence-Doniach, s'écrit :

$$F_{LD} = d \sum_n \int \left[ a |\Psi_n|^2 + \frac{b}{2} |\Psi_n|^4 + \frac{\hbar^2}{2m^*} \left| \left( \nabla_{\parallel} - \frac{2\pi i}{\Phi_0} A_{\parallel} \right) \Psi_n \right|^2 \right] d^2 r + \quad (1.43)$$

$$d \sum_n \int \left[ \frac{\hbar^2}{2m_{\perp}^* d^2} \left| \Psi_n - \Psi_{n+1} \exp \left( -\frac{2\pi i}{\Phi_0} \int_{nd}^{(n+1)d} A_z dz \right) \right|^2 \right] + \int_v \frac{\hbar^2}{8\pi} d^3 r$$

Le premier terme représente l'énergie libre de Ginzburg – Landau à deux dimensions, le deuxième, l'énergie de couplage entre plans et le dernier magnétique.

$d$  est la distance entre deux plans consécutifs.

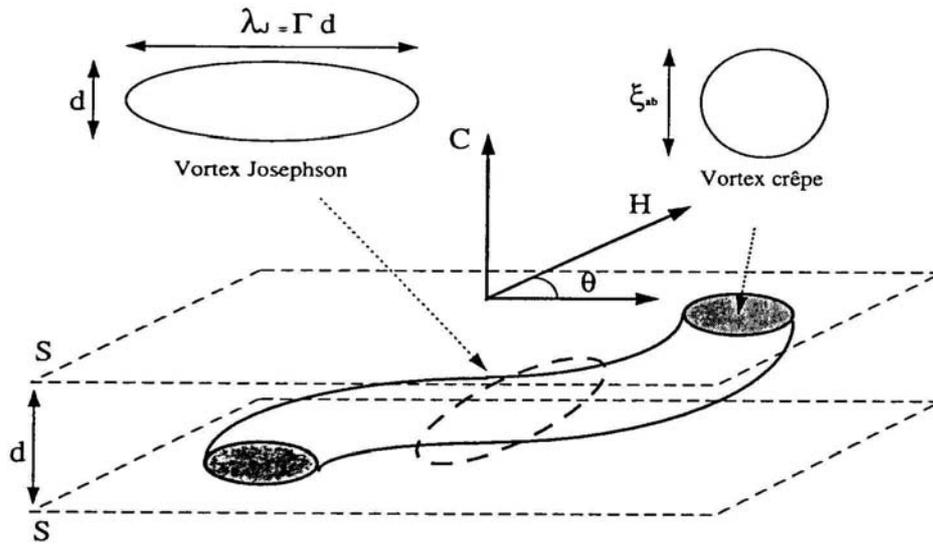


Figure II.9 : Structure d'un vortex en champ incliné

En minimisant cette énergie on obtient un système infini d'équations couplées, reliant  $\vec{A}$ ,  $\Psi_{n-1}$ ,  $\Psi_n$  et  $\Psi_{n+1}$

Les vortex crêpes ont un cœur normal de rayon  $\xi_{\parallel} = \xi_{ab}$  et d'épaisseur  $e = 2\xi_{\perp}$ .

En champ  $H$  oblique, les vortex crêpes entre deux plans consécutifs, formant la même ligne de flux, sont décalés pour aligner le flux suivant le champ.

Ce processus peut s'accompagner de la création d'un vortex Josephson.

Les vortex Josephson sont combinés entre deux plans supraconducteurs pour minimiser l'énergie, leur taille n'est donc plus définie par  $\xi$  .  
Leur section est elliptique ;  $d$  et  $\gamma d$  (figure II.9)

CHAPITRE 3 :

# Aimantation des supraconducteurs organiques

## INTRODUCTION :

L'organisation de ce chapitre est comme suit :

- En premier lieu, nous présentons l'aimantation d'équilibre pour les matériaux idéaux comme prédit d'abord par Abrikosov ; Comme la signification physique d'une telle aimantation n'est pas toujours facile, nous présentons un modèle pédagogique très simple qui montre le rôle de l'interaction vortex-vortex et le passage des supraconducteurs du type I aux type II en fonction de  $\kappa = \frac{\lambda}{\xi}$  ; Nous discuterons alors les divers cas qui mènent aux déviations significatives de la limite idéale ; Nous insisterons en particulier sur les effets de taille qui entrent en jeu quand la taille effective de l'échantillon est différente de sa taille macroscopique ; Cela peut être le cas pour beaucoup d'expériences sur les supraconducteurs organiques en raison de la déformation structurale typique de ces matériaux ;
- Par la suite, l'aimantation irréversible et le modèle de Bean sont présentés et discutés également ;
- Enfin, diverses données de la littérature au sujet des paramètres des supraconducteurs tels que  $V_f$ ,  $J_C$ ,  $T_C$ ,  $H_{C1}$ ,  $\lambda$ ,  $\xi$ ... sont discutées et parfois critiquées ; Nous rappelons que cette fraction de volume  $V_f$  est définie expérimentalement par  $V_f = - \frac{M(H)}{\left[ \frac{H}{4\pi} (1-N) V_{macro} \right]}$  où

$M(H)$  est l'aimantation mesurée ( en emu/cm<sup>3</sup> ),  $N$  est le facteur de champ démagnétisant et  $V_{macro}$  est le volume macroscopique ( en cm<sup>3</sup> ) de l'échantillon ; Le vrai volume supraconducteur est généralement sous-estimé.

Pour analyser les propriétés magnétiques des supraconducteurs organiques, beaucoup d'attention doit être prêtée à l'interprétation des résultats expérimentaux, particulièrement à celles des cycles d'hystérésis magnétique (aimantation mesurée en fonction du champ magnétique variant de manière cyclique entre  $-H_{max}$  et  $+H_{max}$ ) en présence de divers types de défauts.

D'une façon générale, l'aimantation mesurée est la somme de deux termes, c'est à dire  $M_{meas} = M_{rev} + M_{ir}$  où  $M_{rev}$  est le terme de l'aimantation réversible tandis que  $M_{ir}$  est la composante irréversible.  $M_{rev}$  coïncide, dans certaines conditions, avec l'aimantation d'équilibre induite par les courants de surface.  $M_{ir}$  est due aux courants de volume liés à l'ancrage des vortex. Chacun des deux termes magnétiques est examiné séparément dans ce qui suit.

## 1. Aimantation d'équilibre des matériaux supraconducteurs :

L'aimantation d'équilibre  $M_{eq}$  représente l'aimantation du matériau considéré comme ne présentant pas de défauts (un matériau idéal sans centres d'ancrage des vortex). L'aimantation d'équilibre est réversible et présente une divergence logarithmique à  $H_{C1}$ . L'étude de l'aimantation d'équilibre donne d'importantes informations sur la plupart des paramètres fondamentaux de l'état supraconducteur ( $H_{C1}$ ,  $H_{C2}$ ,  $\lambda$  et  $\xi$ ). Cependant, à cause des diverses imperfections de ces matériaux et de la complexité de leur structure cristalline, donner une interprétation claire des données expérimentales demeure difficile en général. Avant de discuter des comportements les plus typiques des supraconducteurs lamellaires rappelons d'abord les expressions de  $M_{eq}$  pour un supraconducteur idéal tridimensionnel.

L'aimantation d'équilibre des supraconducteurs de type II a été en premier temps calculée par Abrikosov [82] qui a introduit les concepts de vortex et d'état mixte. Dans cet état mixte,  $M_{eq}$  est contrôlée aussi bien par une interaction répulsive vortex-vortex, qui détermine le nombre de vortex dans le matériau, que par la symétrie du réseau de vortex. L'aimantation peut s'écrire

comme  $4\pi M = B - H = \left(\frac{n\Phi_0}{S}\right) - H$  où  $n$  est le nombre de vortex dans le matériau,  $S$  la surface

de l'échantillon. Cette formule n'est plus valable quand la taille effective de l'échantillon devient comparable à  $\lambda$ . On doit aussi tenir compte de la déformation des vortex induite par la surface. La manière habituelle de faire ceci est d'inclure d'une façon ou d'une autre les images miroir des vortex en tenant compte de la surface dans le calcul de  $M$ .

### 1.1 Modèle d'Abrikosov :

Dans sa première version, le modèle d'Abrikosov considère un matériau isotrope idéal sans effets de taille, sans barrières de surface et des fluctuations thermiques négligeables du réseau de vortex. La plupart de ces effets ne peuvent pas être négligés et doivent être pris en considération lors de l'analyse de nos données.

Dans un supraconducteur idéal du type II à l'équilibre, la force de Lorentz ( $F_L$ ) agissant sur un vortex donné est nulle. Elle équilibre la force d'ancrage  $F_P$  due aux défauts de l'échantillon. Puisque  $F_L$  est proportionnelle à la densité de courant locale (et ainsi à  $rot(B)$  à travers les équations de Maxwell), ceci implique que  $B$  a la même valeur à un point quelconque de l'échantillon, sauf dans la zone proche de la surface délimitée par la profondeur de pénétration de London  $\lambda(T)$ . En outre,  $B$  dépend seulement du champ appliqué  $H$  et pas du chemin par lequel le champ est passé de zéro à sa valeur finale. Ceci signifie qu'il y a une équivalence entre les modes de refroidissement en champ (FC) et sans champ (ZFC) des états des vortex.

La figure III.1 présente les courbes de  $M_{eq}(H)$  et de  $B(H)$  déterminées d'après le modèle Abrikosov.

Un bref rappel sur la distribution des champs et des courants dans le matériau à l'équilibre (figure III.2a et figure III.2b) est utile pour comprendre la signification physique de l'aimantation d'équilibre et les rôles spécifiques de chacun des effets mentionnés ci-dessus ( $\lambda$  et la surface). Une représentation des distributions des champs et de courants dans l'échantillon y est faite pour un champ fixe et donné  $H$  plus petit que le champ thermodynamique  $H_C$ . Il faut rappeler que l'aimantation d'équilibre mesurée est entièrement due aux courants de surface circulant autour de l'échantillon comme représenté en figure III.2.

$H$  et  $B$  sont liés à l'aimantation d'équilibre  $M_{eq}$  par l'équation de Gauss  $B - H = 4\pi M_{eq}(H, T)$  et au courant total  $I$  par le théorème d'Ampère. La figure III.3 illustre ceci où l'échantillon est assimilé à un cylindre de longueur  $L$  et de rayon  $R$  tels que  $L \gg R \gg \lambda$ . Le facteur champ démagnétisant  $N$  est alors nul tandis que le champ effectif est égal à  $H$  à l'extérieur de l'échantillon et à  $B$  à l'intérieur.

Le théorème d'Ampère donne  $B - H = \frac{I}{L} = 4\pi M_{eq}(H, T)$

Nous déduisons l'expression théorique de  $M_{eq}(H)$  en considérant les figures III.1 et III.2 dans le cadre de l'approximation de London [83.84.85.86]. La courbe théorique de  $M_{eq}(H)$  a une pente infinie pour  $H = H_{C1}$  (figure III.1) tandis qu'elle varie lentement (variation logarithmique) en fonction de  $H$  pour  $H \gg H_{C1}$ .

Puisque les effets du champ démagnétisant sont négligeables, on a :

$$M_{eq}(H, T) = -\frac{H}{4\pi} \quad (H < H_{C1}) \quad (1)$$

$$4\pi \left[ \frac{\partial M_{eq}}{\partial H} \right]_{H \rightarrow H_{C1}^+} = \infty \quad (H - H_{C1} \rightarrow 0^+) \quad (2)$$

$$4\pi \left[ \frac{\partial M_{eq}}{\partial H} \right]_{H_{C2} \gg H \gg H_{C1}} = -\frac{H_{C1}}{2H \ln(\kappa)} \quad (3)$$

Avec

$$H_{C1} = \frac{\Phi_0 \ln(\kappa)}{4\pi\lambda^2} \quad (4)$$

$$4\pi \left[ \frac{\partial M_{eq}}{\partial H} \right]_{H \rightarrow H_{C2}} = - \frac{H_{C2}}{(2\kappa^2 - 1)\beta} \quad (5)$$

Avec  $\kappa = \frac{\lambda}{\xi}$  et  $\beta$  est un paramètre de l'ordre de l'unité (ou légèrement plus grand).

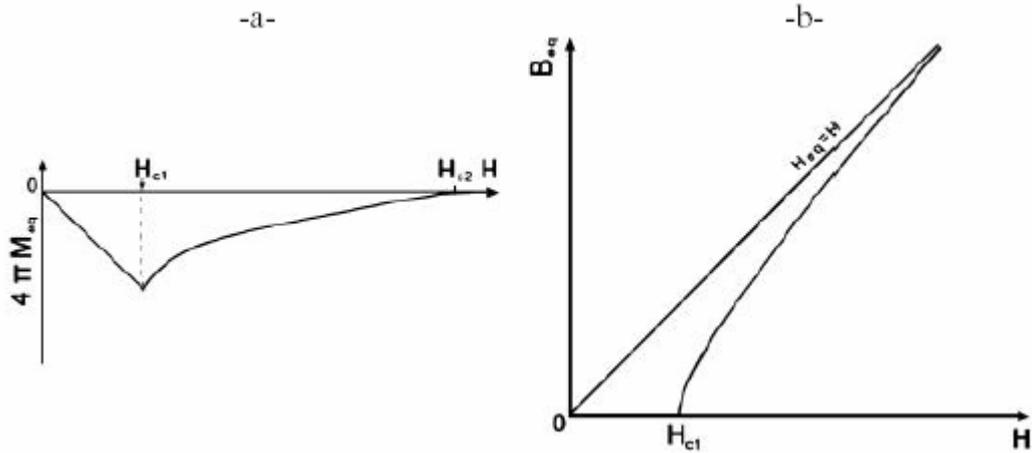


Figure III.1 :

- a) Représentation schématique de l'aimantation d'équilibre  $M_{eq}$  en fonction du champ appliqué  $H$  pour un supraconducteur classique de type II
- b) Induction magnétique associée  $B(H)$  (pour  $T \ll T_c$ ) sachant que  $B(H)$  est relié à  $M_{eq}(H)$  par les équations 1 à 5 et que le champ démagnétisant est égal à zéro ici

Plusieurs théories générales (Buzdin et al [87,88]) montrent qu'à des champs plus faibles que le champ thermodynamique, ces expressions peuvent être modifiées par les barrières de surface. D'autre part Z. Hao et al [89,90] tiennent compte, de manière plus rigoureuse, des effets des cœurs de vortex et ce particulièrement près du champ critique  $H_{C2}$ .

En tenant compte de la contribution des courants circulant très près du coeur des vortex les équations 3 et 4 permettent d'obtenir :

$$M_{eq} = -\beta(H, T) \frac{\Phi_0 \ln(\kappa)}{16\pi^2 \lambda^2} \ln \left[ \alpha(H, T) \frac{H}{H_{C2}} \right] \quad (H \gg H_{C1}) \quad (6)$$

Où  $\alpha(H, T)$  et  $\beta(H, T)$  sont des paramètres d'ajustement (proche de l'unité) variant lentement avec le champ et la température [90].

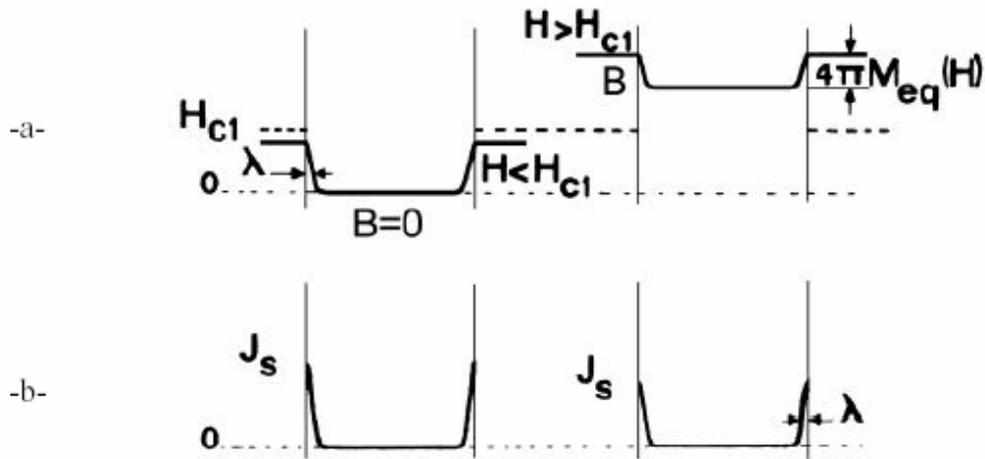


Figure III.2 :  
 Profils de l'induction locale  $B(r)$  (a) et de la densité de courant de surface  $J_s$  (b) à l'intérieur d'un supraconducteur de type II de forme cylindrique pour  
 $H < H_{c1}$  côté gauche  
 $H \geq H_{c1}$  côté droit

## 1.2 Modèle de répulsion vortex- vortex à cœur dur:

Le rôle de l'interaction vortex-vortex est illustré schématiquement en figure III.3 par les courbes  $M_{eq}(H)$  et  $B(H)$  calculées dans le cadre d'un modèle pédagogique « interaction vortex-vortex à cœur dur, d'étendue  $\lambda$  ».

L'interaction vortex-vortex  $h(r_i - r_j)$  est approximée par :

$$h(a) = 0 \quad \text{pour } a \geq 2\lambda \quad \text{et } h(a) = \infty \quad \text{pour } a < 2\lambda$$

ici  $a = r_i - r_j$  est la distance entre deux vortex proches voisins.

On obtient alors :

$$M_{eq} \approx -\frac{H}{4\pi} \quad (H < H_{c1}) \quad (7)$$

$$B = 0 \quad (H < H_{c1}) \quad (8)$$

$$\text{Et } B = N\Phi_0 = \frac{\Phi_0}{a^2} = \frac{\Phi_0}{4\lambda^2} \quad (9)$$

$$\text{Ou } B = \frac{\Phi_0 \ln(\kappa)}{4\pi\lambda^2} \frac{\pi}{\ln(\kappa)} \approx H_{c1} \quad (\text{Si } \kappa \gg 1) \quad (10)$$

$$M_{eq} \approx \frac{H_{c1} - H}{4\pi} \quad (H > H_{c1}) \quad (11)$$

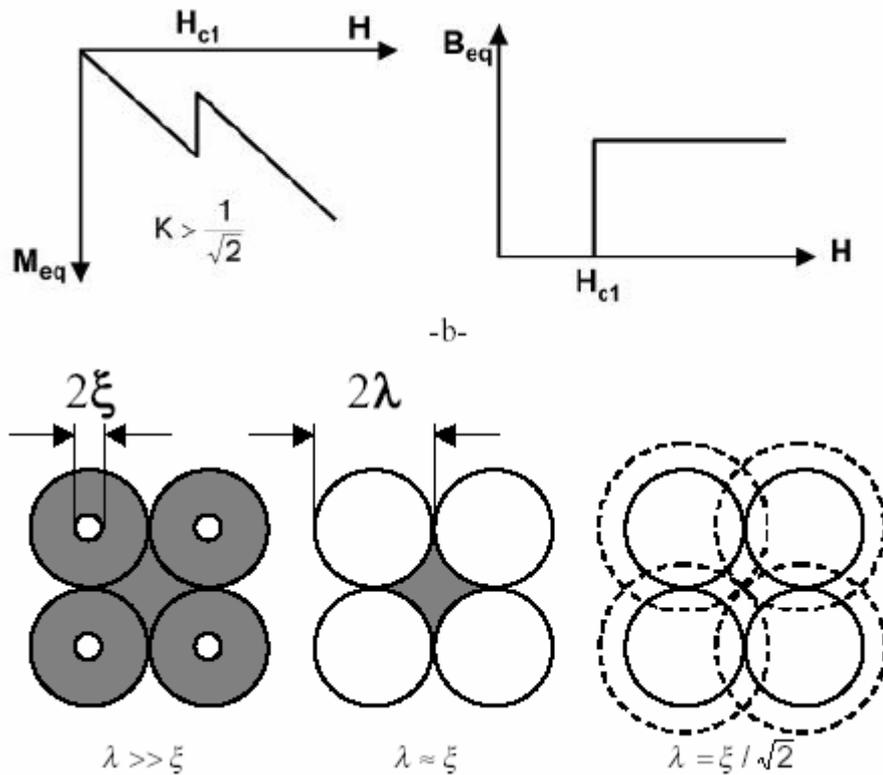


Figure III.3 :

a)  $M_{eq}$  et  $B$  calculés pour un modèle de répulsion vortex-vortex à coeur dur avec une étendue d'interaction égale à  $\lambda$  et pour trois valeurs différentes de  $\kappa = \lambda / \xi$  ;

(b) Pour la simplicité  $\lambda$  est maintenu constant. La distance vortex-vortex est  $a = 2 \lambda$ . Comme  $\kappa$  diminue de gauche à droite, le coeur du vortex, de rayon  $\xi$  (cercles vides, représentant la région normale), augmente et la portion supraconductrice (en gris) diminue et s'annule pour  $\kappa = \frac{1}{\sqrt{2}}$ .

L'intérêt de ce modèle simple et pédagogique est la détermination de la valeur seuil du paramètre  $\kappa$  de Ginzburg-Landau quand on passe des supraconducteurs de type II à ceux de type I. Pour  $\kappa=1$  (c'est-à-dire  $\lambda=\xi$ ) les coeurs de vortex sont justes en contact (figure III.3). C'est habituellement la définition intuitive de  $H_{C2}$ . Mais le système contient encore des poches supraconductrices comme le montre la figure III.3b (partie grisâtre). On peut voir d'après cette figure que pour  $\lambda = \xi / \sqrt{2}$  à  $H = H_{C1}$  le matériau devient normal. C'est exactement la valeur déterminée par Abrikosov en utilisant une énergie d'interaction vortex-vortex donnée par :

$$h(r_i - r_j) = (\Phi_0 / 2\pi\lambda^2) (K_0((r_i - r_j) / \lambda))$$

Où  $K_0$  est la fonction de Hankel d'ordre zéro avec argument imaginaire.

### 1.3 : Influence des segmentations et fluctuations de vortex sur $M_{eq}$

Clem [11] a montré que dans un matériau quasi-bidimensionnel un vortex perpendiculaire aux plans de base n'est plus un cylindre continu mais se transforme en vortex crêpes 2D. Bulaevskii *et al* [92] ont alors mis en évidence que les fluctuations thermiques de telles crêpes peuvent sérieusement altérer la dépendance en champ et en température de  $M_{eq}$ . Selon ces auteurs la densité d'énergie libre thermique ( $F_{th}$ ) des vortex crêpes est donnée par :

$$F_{th} = N_{pc} k_B T \ln(f_{th})$$

$$\text{Où : } N_{pc} \text{ nombre de vortex crêpes : } N_{pc} = \frac{1}{V_{pc}} = \frac{1}{sa^2} = \frac{B}{(s\Phi_0)} ;$$

$V_{pc}$  volume du vortex crêpe ;

$s$  épaisseur du vortex crêpe égale aussi à la distance entre plans supraconducteurs;

$f_{th}$  facteur de pondération indépendant de  $B$  pour  $B \ll B_{C2}$  et inversement proportionnel à  $B$  au voisinage de  $B_{C2}$ .

$M_{eq}$  est alors donnée par  $-\frac{\partial G}{\partial B}$ , où  $G$  est la densité d'énergie libre de Gibbs.

On voit immédiatement que les fluctuations des vortex en crêpes rajoutent un terme d'énergie égal à :  $k_B T \frac{\ln f_{th}}{s\Phi_0}$ .

Ce terme est indépendant de  $B$  pour  $B \ll B_{C2}$  et varie en  $\log(B)$  pour  $B$  élevée. En fait le champ de basculement entre ces deux régimes est donné par l'équation 4 dans laquelle  $\lambda$  doit être remplacée par la longueur caractéristique  $\lambda_j = s \lambda_{\perp} \lambda_{\parallel}$  où  $\lambda_{\parallel}$  est la profondeur de pénétration plane (appelée simplement  $\lambda$  et correspondant à un champ appliqué parallèle aux plans), tandis que  $\lambda_{\perp}$  correspond à la pénétration du flux pour un champ appliqué perpendiculairement aux plans.

L'aimantation d'équilibre peut alors être mise sous la forme suivante :

$$\frac{\partial M_{eq}}{\partial \ln B} \approx \left(1 - \frac{T}{T^*}\right) \frac{\Phi_0}{16 \pi^2 \lambda_{\parallel}^2(0)} \quad B \gg B_j \quad (12)$$

Il existe donc un domaine de champs près de  $B_{C2}$  où  $M_{eq}$  est indépendante de  $H$ , c'est-à-dire où toutes les courbes d'aimantation  $M(T)$  se croisent en  $T = T^*$  pour  $T^* < T_C$ .

#### **1.4. Influence des défauts sur le $H_{CI}$ apparent :**

L'observation expérimentale de la singularité de  $M_{eq}(H)$  pour  $H$  proche de  $H_{CI}$  exige que :

- 1) Le matériau soit parfait sur une échelle beaucoup plus grande que la profondeur de pénétration de London  $\lambda(T)$  ;
- 2) Le champ démagnétisant soit constant partout à l'intérieur du spécimen (échantillon de forme ellipsoïdale).

Les deux conditions sont très difficiles à réaliser dans la pratique, même pour des supraconducteurs conventionnels. En fait, on peut montrer [82] que plus la densité de courant critique  $J_C$  est élevée plus le changement de pente de l'aimantation mesurée est faible à  $H = H_{CI}$  et ainsi la singularité à  $H = H_{CI}$  est plus faible. De plus, dans beaucoup de supraconducteurs lamellaires la longueur de cohérence est comparable au paramètre cristallin du réseau. De tels matériaux peuvent alors présenter un ancrage intrinsèque qui induit une irréversibilité magnétique, quelque soit la perfection du matériau.

#### **1.5. Dépendance en taille de $M_{eq}$ :**

L'aimantation expérimentale dépend de la forme de l'échantillon à travers le facteur de champ démagnétisant et la profondeur de pénétration. Le rôle de la profondeur de pénétration du champ est généralement considéré comme beaucoup plus important dans la littérature sur les nouveaux supraconducteurs, particulièrement celle sur les matériaux organiques. C'est pourquoi nous consacrerons beaucoup d'attention à ce paramètre.

##### **1.5.1. Champ démagnétisant :**

$M_{eq}$  dépend aussi de la forme de l'échantillon à travers le facteur de champ démagnétisant habituel  $N$ . La figure III.4 montre les effets du facteur de champ démagnétisant  $N$  sur  $M_{eq}$ .

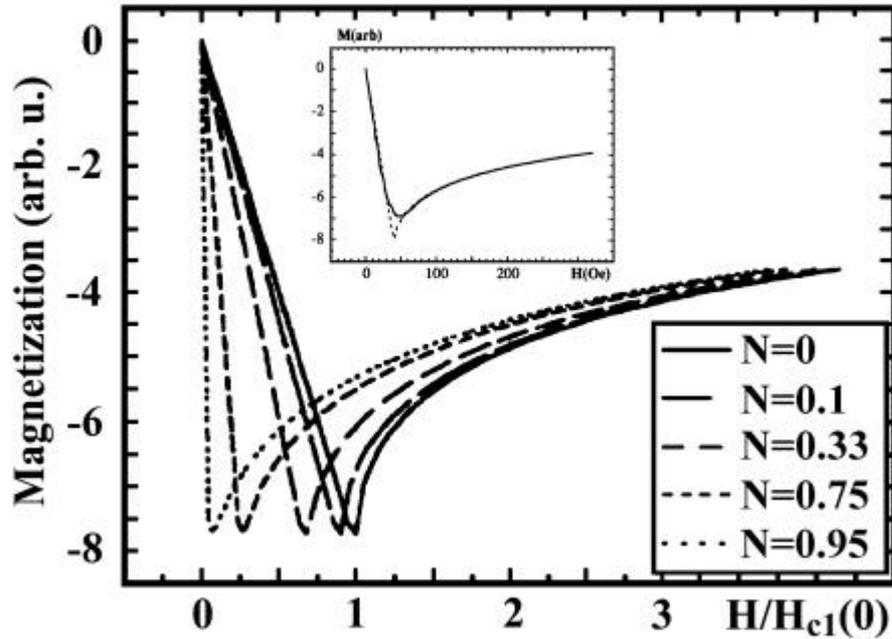


Figure III.4: Aimantation d'équilibre en fonction de  $H$  pour cinq différents facteurs de démagnétisation.

Encadré: La courbe continue représente  $M_{eq}$  pour un exemple plus réaliste caractérisé par une distribution normale de  $N$  telle que valeur moyenne de  $N = 0,6$  et  $\Delta N = 0,1$ .

La courbe en pointillé de l'encadré correspond à  $\Delta N = 0$ .

Cette figure montre comment les effets de démagnétisation peuvent étendre la transition à  $H_{c1}$  et augmenter le champ effectif vu par l'échantillon.

### 1.5.2. Effet $\frac{\lambda}{r}$ :

Dans le modèle de London l'aimantation d'équilibre est produite par des courants de surface circulant autour de l'échantillon sur une profondeur égale à la profondeur de pénétration de London  $\lambda$ . Ceci implique que les équations de 1 à 6 donnant  $M_{eq}$  ne sont plus valables quand la taille de l'échantillon (ou le défaut de la structure) devient comparable à  $\lambda$ . Il faut noter aussi que  $\lambda$  diverge à  $T_C$  et c'est aussi le cas pour des températures assez proches de  $T_C$ . En fait, l'influence du facteur  $\frac{\lambda}{r}$  sur  $M_{eq}$  a été d'abord calculée par London pour un spécimen sphérique [13] et ensuite par Clem pour d'autres formes [94] et pour  $H < H_{c1}$  (voir également Senoussi *et al* [82,95]).

Les équations 13 à 15 donnent les résultats de tels calculs :

$$M_{eq} = -\frac{3H}{8\pi} \left[ 1 - 3\frac{\lambda}{r} \coth\left(\frac{r}{\lambda}\right) + 3\left(\frac{\lambda}{r}\right)^2 \right] \quad (\text{Sphère}) \quad (13)$$

$$M_{eq} = -\frac{H}{4\pi} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{r}{\lambda}\right) \right] \quad (\text{Barreau}) \quad (14)$$

$$M_{eq} = -\frac{H}{4\pi} \left[ 1 - f\left(\frac{r}{\lambda}\right) \right] \quad (\text{Cylindre}) \quad (15)$$

Ces équations peuvent être appliquées aux différents grains des matériaux granulaires si les couplages Josephson et dipolaires sont négligeables.  $H$  est parallèle aux surfaces du barreau et à l'axe du cylindre tandis que  $f(x) = I_0(x)$  est une fonction de Bessel modifiée du premier genre d'ordre zéro.

Si le rayon du cylindre est tel que  $r \gg \lambda$  l'équation 15 devient :

$$M_{eq} = -\frac{H}{4\pi} \left[ 1 - \frac{2\lambda}{r} \right] \quad (r \gg \lambda \text{ cas du cylindre}) \quad (16)$$

Pour la suite, la dépendance de  $\lambda$  en température est supposée obéir au modèle habituel à deux fluides :

$$\lambda = \lambda(0,0) \left( 1 - \frac{B}{B_{c2}} \right)^{-\frac{1}{2}} \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_C} \right)^4 \right]^{-\frac{1}{2}} \quad (17)$$

La susceptibilité magnétique calculée en utilisant les équations ci-dessus est représentée par les graphes de la figure III.5a en fonction du rapport  $R/\lambda$  (ou  $t/\lambda$  pour un barreau d'épaisseur  $2t$ ).

L'examen soigneux de ces courbes montre que:

1. La réduction du signal d'ancrage commence à être significative pour  $R < 10\lambda$  ( $R$  étant le rayon effectif de l'échantillon) ;
2. L'influence du champ démagnétisant devient négligeable pour  $R < 4\lambda$  approximativement, puisque les courbes de géométries cylindrique et sphérique deviennent très proches au-dessous de cette limite.

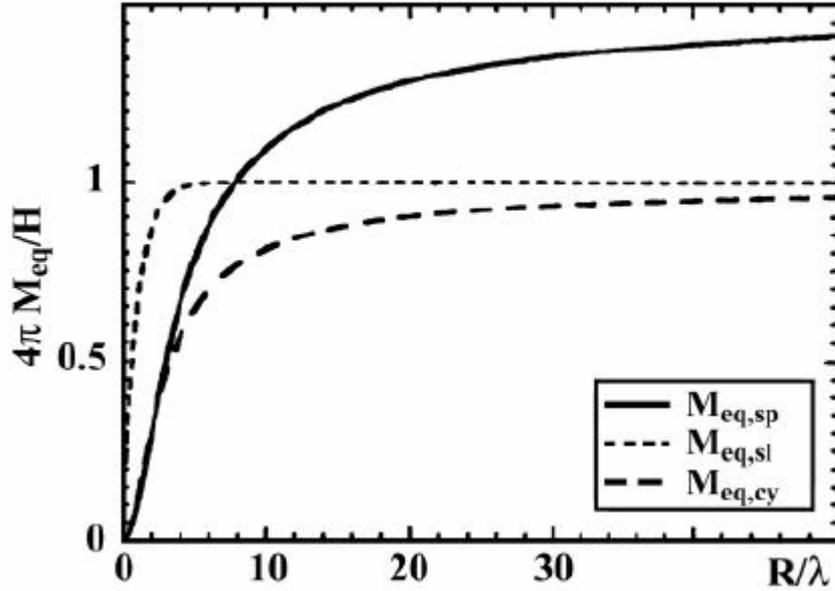


Figure III.5a: Aimantation d'équilibre en fonction du rapport  $R/\lambda$  (ou  $t/\lambda$  pour un barreau d'épaisseur  $2t$ ) pour un échantillon respectivement sphérique (sp), en barreau (sl) et cylindrique (cy).

Le champ ( $H \ll H_{C1}$ ) est parallèle à l'axe du cylindre et au barreau.

La figure III.5b montre la variation de la susceptibilité calculée  $\chi' = \frac{M(T)}{H}$  en fonction de la température et pour différentes valeurs du rayon moyen  $r$  des grains. L'analyse de cette figure montre que pour les plus petits grains (typiquement ceux pour lesquels  $r < 10\lambda_0$ ) la largeur de transition dépend beaucoup du comportement en température du facteur  $\lambda(T)/r$ . Par contre, on peut montrer que pour les grandes valeurs de  $r$  de la figure, la variation de  $\chi'$  en fonction de la température est négligeable jusqu'à ce que  $H_{C1}(T)$  devienne inférieure à  $H$ . Le signal mesuré est alors contrôlé par la variation de  $M_{eq}$  à travers la répulsion vortex-vortex. Très près de la  $T_C$ ,  $M_{eq}$  montre toujours une courbure négative dépendant de  $\lambda/r$ . Pour les calculs de la figure III.5a nous avons supposé un champ de mesure toujours plus petit que  $H_{C1}$ . Dans ces conditions, la largeur de transition est entièrement dépendante de  $\lambda/r$ . Néanmoins, quand  $T$  s'approche de la  $T_C$  il y a nécessairement une température de basculement  $T_{cr}$  pour laquelle  $H = H_{C1}(T_{cr})$  (puisque  $H_{C1}(T)$  tend vers zéro à  $T_C$ ). Au-dessus de  $T_{cr}$  la variation en température du signal mesuré dépend aussi directement de  $M_{eq}$  à travers les équations 2-6 et 7. En utilisant la dépendance de la température de  $H_{C1}(T)$  (Eqs. 4 et 17) et en égalisant  $H$  à  $H_{C1}(T)$  on trouve:

$$T_{cr} \approx T_C \left[ 1 - \frac{H}{(1-N)H_{C1}(0)} \right]^{\frac{1}{4}} \approx T_C \left[ 1 - \frac{H}{4(1-N)H_{C1}(0)} \right] \quad R \gg \lambda(T), H \ll H_{C1}(0) \quad (18)$$

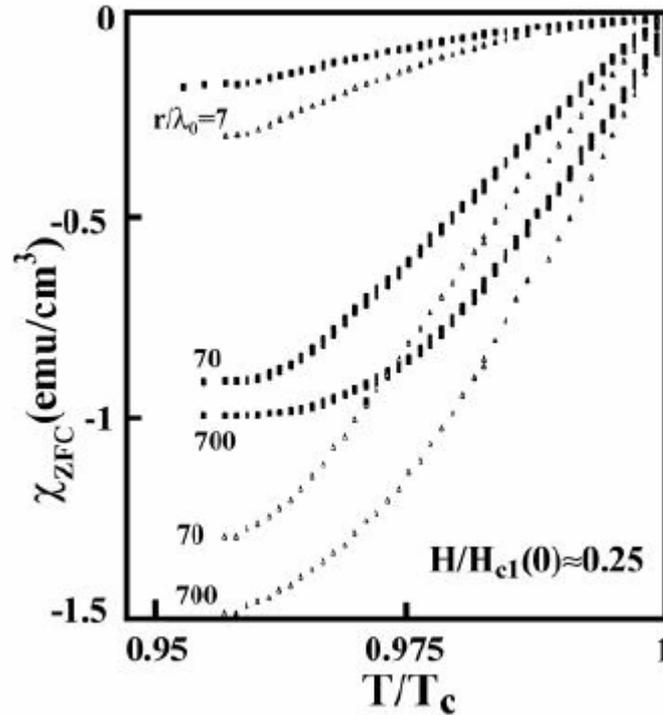


Figure III.5b:  $\chi'$  calculée (par unité de volume) d'un échantillon sphérique (triangles) et d'un cylindre (rectangles pleins) en fonction de la température, d'après l'approximation de London et pour trois rayons de grains différents tels que  $r/\lambda_0 = 7, 70, 700$ .

Ici  $\lambda$  varie en fonction de la température suivant la loi  $\lambda = \lambda_0 / \sqrt{1 - (T/T_c)^4}$

### 1.5.3. Cas des organiques et des SHTC

Pour l'interprétation des résultats expérimentaux, les variations de  $\chi(T)$  ont été calculées, pour différents rapport  $r/\lambda_0$ , dans le cas d'un échantillon D<sub>8</sub>-Br ( $T_c = 10.6$  K,  $\lambda_0 \approx 7$   $\mu\text{m}$  et  $\xi = 50$  nm) et d'un échantillon d'YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> ( $T_c = 90$  K,  $\lambda_0 \approx 0.14$   $\mu\text{m}$  et  $\xi = 5$  nm). Il faut noter que, dans nos échantillons, la distribution spatiale de l'épaisseur des jonctions Josephson est relativement étroite (c.-à-d., largeur  $\Delta d$  de la distribution spatiale de l'épaisseur des jonctions  $<$  à l'épaisseur moyenne  $d_0$  des jonctions Josephson reliant les grains). Cela donne un changement brusque dans la variation des paramètres Josephson (courant critique de Josephson, champs critiques de Josephson, énergie de liaison de Josephson,...) en fonction de la température et du champ magnétique.

La figure III.6 représente les variations de  $\chi(T)$  pour un échantillon D<sub>8</sub>-Br de type sphérique et différents rapports  $r/\lambda_0$  et  $H < H_{c1}$ . Cette figure montre que, pour  $T \approx 1$  K,  $\chi$  tend vers la limite

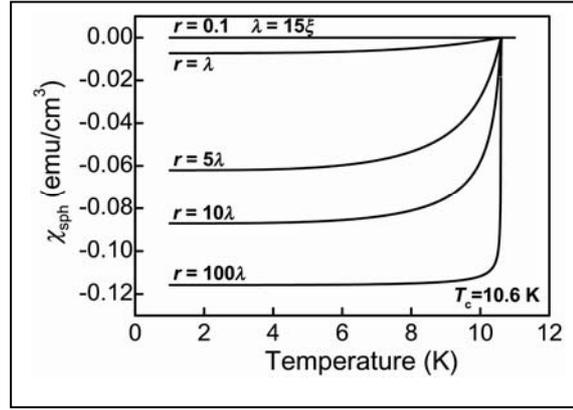


Figure. III.6. Susceptibilité magnétique (par unité de volume) calculée en fonction de la température pour 5 grains sphériques de D8-Br ( $T_c \approx 10.6$  K,  $\lambda_0 \approx 7 \mu\text{m}$  et  $\xi = 50$  nm) ayant les rayons indiqués. Notons que dans les supraconducteurs granulaires réels, la transition est nécessairement élargie par plusieurs effets, en particulier les jonctions Josephson reliant les grains et les champs démagnétisants.

macroscopique pour  $r/\lambda_0 = 100$ , mais pour  $r \approx \lambda_0$ ,  $\chi$  est pratiquement réduit de six ordres de grandeur.

La figure III.7, représente la variation de la susceptibilité  $\chi(T)$  pour un échantillon sphérique d'YBCO, de rayon compris entre 1 et 5  $\mu\text{m}$  et différentes valeurs de champ magnétique appliqué. La figure illustre l'effet du changement des paramètres des jonctions Josephson discuté plus haut. On observe un changement de type échelon de la susceptibilité sur un intervalle  $\Delta T$ .  $\Delta T$  dépend de la valeur du champ appliqué. Ceci reflète la transition entre un état cohérent, où

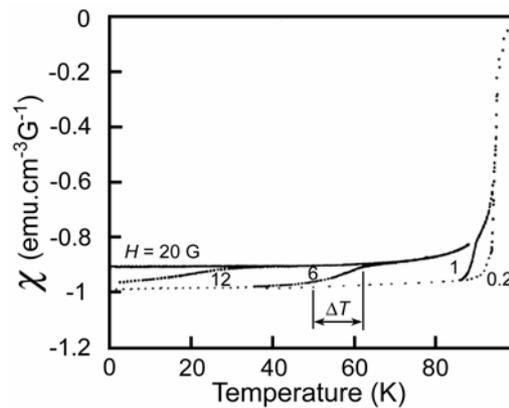


Figure III.7 : Susceptibilité magnétique (par unité de volume) mesurée en fonction de la température pour un granulaire  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  pour  $r = 1 - 5 \mu\text{m}$  avec différents champs magnétiques statiques appliqués (0,2 à 20 G). Ici  $\lambda_0 \approx 0,14 \mu\text{m}$ .

La partie inférieure représente la limite cohérente.

La partie supérieure correspond à la limite complètement incohérente.

Les marches indiquent la destruction progressive des jonctions Josephson par l'élévation de température.

tous les grains sont couplés par effet Josephson, à un état incohérent, où les grains se comportent indépendamment. En fait, ces échelons indiquent la destruction rapide des jonctions Josephson par la température: Dans l'intervalle  $\Delta T$ , la longueur de cohérence change lorsque le rayon du grain évolue de  $R$  à  $r$ .

La figure III.7 permet aussi de mettre en évidence deux limites : la partie inférieure ( $H$  tend vers 0, ligne pointillée) définit le domaine cohérent tandis que la partie supérieure ( $H \geq 20$  Oe, ligne solide) correspond à l'état incohérent.

### **1.6. Jonctions Josephson couplées ou défauts couplés renfermant des îlots de matière supraconductrice :**

Dans quelles conditions expérimentales peut on appliquer les courbes et les équations ci-dessus à des échantillons macroscopiques réels? Pour cela, on considère un spécimen granulaire dans lequel  $\lambda$  n'est pas négligeable devant le rayon moyen  $r$  des grains. Les courbes et les équations peuvent s'appliquer sans difficulté si la densité des grains supraconducteurs est très faible comme c'est le cas, par exemple, lorsque les grains sont dispersés dans une matrice non supraconductrice telle que de la résine époxy. C'est le cas de nombreuses mesures effectuées dans les SHTC. Le cas d'un spécimen très compact dans lequel les grains répondent indépendamment au champ externe, c'est-à-dire des grains non reliés par un lien du type jonction Josephson constitue un exemple intéressant. Cette condition est réalisée, quelque soit l'amplitude du couplage Josephson, quand le champ appliqué est plus grand que le premier champ de pénétration de Josephson  $H_{C1}^w$ . Il faut aussi remarquer que :  $H_{C1}^w \rightarrow 0$  pour  $d \gg \xi$  et  $H_{C1}^w \rightarrow H_{C1}$  pour  $d \ll \xi$ . Le mot " compact " signifie alors que l'épaisseur  $d$  du joint de grain est beaucoup plus petite que  $r$  et  $\lambda$  mais de l'ordre ou plus grande que la longueur de cohérence ( $d \ll r, d \ll \lambda, d \geq \xi$ ). Ces conditions ne sont pas toutefois suffisantes pour donner une interprétation non ambiguë des résultats expérimentaux. Le champ appliqué doit aussi vérifier une condition supplémentaire et être plus grand que le champ moyen de découplage Josephson  $H_{c2}^w$  ( $H > H_{c2}^w$ ). Ceci sera discuté plus loin.

Ainsi, quand le signal diamagnétique correspond à une susceptibilité sensiblement plus petite que l'unité, il ne mesure pas la fraction de volume supraconducteur mais plutôt le rapport  $\lambda / r$ . La figure III.5a montre, par exemple, que la fraction de volume supraconducteur apparent est de 25 % lorsque  $r/\lambda$  est égal à environ deux malgré le fait que le vrai volume supraconducteur puisse être presque 100 % (la condition  $r \gg \xi$  étant toujours vérifiée et réalisée ici par  $\kappa \gg 1$ ). Ces remarques sont tout à fait justifiées dans le cas des SHTC.

Dans le cas spécifique des supraconducteurs organiques, Il s'avère que beaucoup d'expériences sur ces supraconducteurs montrent qu'il n'y aurait pas d'écrantage parfait. Dans la plupart des cas, ceci est associé au " recuit " inachevé de l'échantillon lors du refroidissement à travers la température de 80 K correspondant à une transition structurale du composé. Ceci suggère que le matériau montre un comportement pseudo granulaire, suivant le degré d'accomplissement de cette transition. En effet, par analogie avec d'autres types de transitions de phase, on s'attend à ce que, lorsque l'échantillon est refroidi à travers cette température, il y ait des nucléations de l'état ordonné simultanément en de nombreux et différents points du matériau. Ceci mène à une structure poly domaines dans laquelle les différents domaines supraconducteurs tendent à croître inversement en fonction de la vitesse de refroidissement ou proportionnellement aux temps de recuit près de la température de 80 K. Ces temps de recuit devraient contrôler la taille des domaines supraconducteurs et l'intensité du couplage Josephson entre eux. La figure III.8a donne une illustration des possibles domaines supraconducteurs.

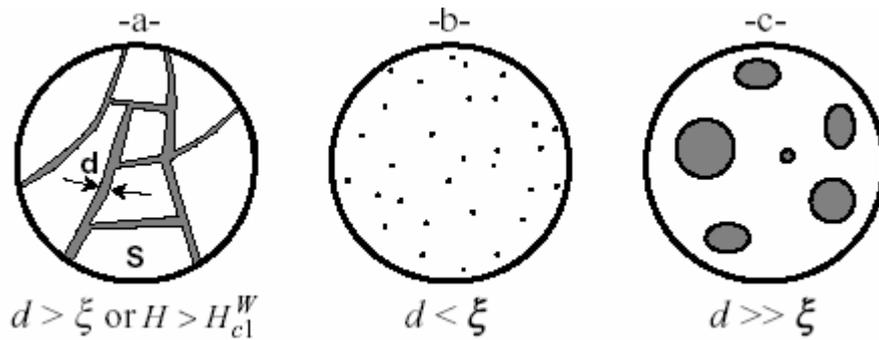


Figure III.8: Trois distributions possibles des défauts dans un supraconducteur organique :

(a) Recuit partiel près de la température de transformation ( $\approx 80$  K) ; Les domaines supraconducteurs ("S") sont développés pendant le refroidissement de l'échantillon, à partir d'un état désordonné ;

(b) Si le temps de recuit est très long le cristal est laissé avec des défauts chimiques tels que des défauts ponctuels (formés pendant la fabrication de l'échantillon) ;

(c) En plus des défauts ponctuels inévitables, l'échantillon peut contenir des défauts beaucoup plus grands que  $\xi$  ; Un procédé possible pour la formation de ces défauts est de prendre l'échantillon organique avec un état fortement ordonné (à 4 K) comme en (b), le chauffer jusqu'à 80 K et le refroidir immédiatement très rapidement jusqu'à 4 K ; De cette façon des nucléations de désordre, dépendant des conditions exactes du cycle thermique ( $4K \rightarrow 80K \rightarrow 4K$ ), sont peut-être créées à divers points du matériau.

Le même comportement peut également être trouvé dans les matériaux granulaires ou poly domaines à condition que le champ de mesure soit plus grand que le champ de découplage Josephson ( $H_{c2}^w < H < H_{c1}$ ). Le champ  $H_{c2}^w$  est de l'ordre de 10 G pour les céramiques SHTC

( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ) [96.97] mais un à deux ordres de grandeurs plus petit dans les supraconducteurs organiques.

En conclusion, la définition de la fraction de volume supraconducteur comme résultat d'un écrantage magnétique imparfait (en tenant compte du facteur de champ démagnétisant) n'est pas toujours justifiée. Il est plus correct d'employer une telle notion (Equation. 4) pour déterminer le rapport  $\lambda/r$ .

### **1.7. Défauts disjoints inclus dans une matrice supraconductrice :**

Dans le paragraphe précédent nous avons étudié la réponse diamagnétique d'un matériau supraconducteur constitué de plusieurs domaines dans lequel chaque domaine est entouré par un joint de grain non supraconducteur. Nous considérons maintenant l'exemple opposé d'une matrice supraconductrice de grandes dimensions ( $R \gg \lambda$ ) contenant une dispersion de défauts disjoints de concentration  $c \ll 1$ . Deux comportements limites peuvent avoir lieu :

1. La taille de chaque défaut est de l'ordre ou inférieure à  $\xi$  (figure III.8b) ; Ce cas inclut les défauts ponctuels ; Ces défauts deviendront supraconducteurs, par effet de proximité, et ne changeront pas la fraction du volume supraconducteur ; En d'autres termes, et en première approximation, ils ne peuvent pas être détectés dans les mesures en bas champ ( $H < H_{C1}$ ) ;
2. Si la taille des différents défauts est beaucoup plus grande que  $\xi$  (figure III.8c) la réponse diamagnétique serait proportionnelle à la grandeur  $(1 - c)$  ; Par conséquent, c'est seulement dans ces conditions très spéciales que la réponse diamagnétique donne la vraie fraction de volume supraconducteur.

### **1.8. Autres effets de taille pouvant influencer l'aimantation d'équilibre apparente :**

L'influence possible des effets d'irréversibilité (en dessous de la ligne d'irréversibilité) sur l'aimantation expérimentale d'équilibre a été ignorée dans ce qui a été dit plus haut. On a alors supposé (sans justifications) que  $M_{eq} = M_{rev}$ . De ce fait, comme l'a montré Senoussi [82, Equation 49], il n'y a pratiquement aucun moyen de se débarrasser de tels effets d'irréversibilité en mesures DC. Ceci est vrai particulièrement pour les grands échantillons où l'aimantation irréversible est proportionnelle à  $R$ . Heureusement, la situation est tout à fait différente pour les mesures de susceptibilité AC où la composante  $\chi'$  est indépendante de  $R$  dans la limite  $h_{ac} \ll H_P$  ( $H_P$  étant le champ de pénétration complète,  $h_{ac}$  le champ de mesure AC). Dans cette limite, seule la composante  $\chi''$  dépend des effets d'irréversibilité.

### 1.9. Influence de l'anisotropie sur $M_{eq}$

L'influence de l'anisotropie intrinsèque sur l'aimantation réversible est brièvement discutée dans le cas de deux conditions expérimentales typiques.

En premier, nous considérons un échantillon en poudre avec une distribution isotrope de l'orientation des grains. Cette situation est courante dans les HTSC mais moins habituelle pour les supraconducteurs organiques. Dans ce cas et en première approximation la susceptibilité moyenne peut s'écrire comme suit:

$$\chi_{\text{exp}} = \frac{1}{3} [2\chi_{\perp}(\lambda_{\perp}/r_{\perp}) + \chi_{\parallel}(\lambda_{\parallel}/r_{\parallel})] \quad (19)$$

Le premier terme de l'équation (19) représente la susceptibilité des grains pour une mesure avec un champ perpendiculaire aux plans conducteurs, tandis que le deuxième terme correspond à  $H$  parallèle à ces plans. Dans les supraconducteurs lamellaires, on a généralement  $\lambda_{\perp} \gg \lambda_{\parallel}$  et  $r_{\parallel} \gg r_{\perp}$ . Cette dernière condition est déduite des observations expérimentales qui montrent que les grains ont la forme de plaquettes plates. Le rapport  $\lambda_{\perp}/r_{\perp}$  est alors généralement un à deux fois plus élevé que le rapport  $\lambda_{\parallel}/r_{\parallel}$ . En utilisant les figures III.5 a et b montrant la variation du signal diamagnétique avec le rapport  $\lambda/r$ , nous pouvons facilement conclure que pour des poudres  $\chi_{\parallel}$  est souvent complètement négligeable devant  $\chi_{\perp}$ .

Par conséquent, pour des mesures de susceptibilité sur un échantillon en poudre sans orientation spéciale seulement 1/3 des grains, ceux pour lesquels le champ est perpendiculaire aux plans conducteurs, seront pris en compte. On a donc en général:

$$\chi_{\text{exp}} = \frac{1}{3} [\chi_{\perp}(\lambda_{\perp}/r_{\perp})] \quad (20)$$

Nous rappelons que pour un échantillon en poudre le facteur de champ démagnétisant influençant le signal expérimental est en grande partie celui de l'échantillon macroscopique. Nous appliquerons cette formule aux supraconducteurs organiques.

Le deuxième cas concerne des mesures d'aimantation de cristaux en fonction de l'angle entre le champ appliqué et la normale aux plans conducteurs. En raison de l'anisotropie très élevée des supraconducteurs organiques (on rappelle que le rapport d'anisotropie de masse  $\Gamma$  est environ 100 pour ces matériaux), du facteur de champ démagnétisant (forme en plaquette) et des difficultés à aligner parfaitement le champ avec les plans conducteurs, le signal est généralement dominé par les super courants circulant dans les plans conducteurs. C'est aussi le cas pour les

SHTC au bismuth où le rapport entre les aimantations parallèle et perpendiculaire aux plans conducteurs est de l'ordre de 100 et plus, en alignant le champ de la meilleure façon possible.

### **1.10. Influence possible des barrières de surface :**

Les barrières de surface peuvent retarder l'entrée et la sortie des vortex dans l'échantillon [87,88], et augmenter aussi bien le cycle d'hystérésis que la densité de courant critique apparente. Cela est particulièrement vrai pour les petits échantillons avec des surfaces de haute qualité. Les barrières de surface introduisent de l'irréversibilité dans l'aimantation mesurée même dans le cas d'un cristal parfait. De telles conditions sont peut-être plus souvent rencontrées dans le cas des supraconducteurs organiques que dans les SHTC. En outre, l'entrée et la sortie des vortex ne sont pas nécessairement symétriques parce qu'elles ne croisent pas la même barrière d'énergie dans les deux sens [103]. On considère habituellement que l'influence des barrières de surface devient négligeable pour des champs plus élevés que le champ thermodynamique  $H_C$ .

Lorsque le facteur  $\lambda/r$  n'est pas négligeable l'influence des barrières de surface peut persister à n'importe quel champ jusqu'à  $H_{C2}$ . En effet, pour un matériau parfait les super courants circulent autour du vortex sur plusieurs longueurs  $\lambda$ . Par conséquent, les super courants des vortex se trouvant en dessous d'une telle distance de la surface sont fortement déformés. La manière habituelle d'expliquer de telles déformations de vortex est la condition physique que les courants de vortex sont nécessairement tangents à la surface de l'échantillon. Ceci mène à l'introduction (pour simplifier le calcul) d'un réseau virtuel d'anti-vortex, défini comme image miroir du réseau réel en tenant compte de l'état de surface de l'échantillon [85, pages 76-80]. Le nombre effectif de vortex réels, ainsi que  $M_{eq}$  (proportionnel à ce nombre), dépendrait d'une façon ou d'une autre de la distribution exacte du système d'anti-vortex virtuels. Les matériaux supraconducteurs organiques pouvant être préparés dans un état très parfait, un recuit prolongé à 80 K étant une condition nécessaire, semblent particulièrement appropriés à l'étude de tels effets de surface.

### **2. L'aimantation irréversible:**

Dans les matériaux réels il y a des imperfections qui ancrent les lignes de vortex. Ceci ajoute un terme de non équilibre  $M_{ir}$  au signal mesuré.  $M_{ir}$  est induite par des courants circulant à l'intérieur de l'échantillon. Pour simplifier, on considère habituellement que la densité de courant critique ne dépend pas explicitement du point  $r$  dans l'échantillon, à condition que  $r$  soit beaucoup plus grand que  $\lambda$ . La dépendance possible de  $J_C$  à l'égard de  $r$  est alors indirecte, par l'intermédiaire d'autres paramètres tels que  $B$  et  $T$ . Ceci n'est cependant pas justifié lorsque les défauts sont très étendus. Par exemple,  $J_C$  devrait dépendre fortement de  $r$  pour les céramiques SHTC et pour

les structures de pseudo domaines pouvant être induites par la transition de 80 K dans les supraconducteurs organiques.

## 2.1 Etat critique de Bean :

Pour lier l'aimantation irréversible au champ et aux profils des courants à l'intérieur de l'échantillon, Bean [104] a présenté le concept " d'état critique ". Il a supposé que la densité de courant critique peut seulement prendre une valeur parmi trois différentes  $J$ ,  $-J$  ou zéro, selon l'historique électromagnétique de l'échantillon. De plus, le modèle de Bean néglige les effets de temps en aimantation. Le cycle d'hystérésis et les profils de champ et de courants déterminés à partir de ce modèle sont illustrés dans la figure III.9. Le modèle de Bean est particulièrement utile pour  $H > H_p$  où  $H_p$  est la limite de champ au-dessus de laquelle l'échantillon est entièrement pénétré par le flux magnétique jusqu'à son centre. Dans les conditions ci-dessus, la densité de courant critique et l'aimantation d'équilibre sont liées au cycle d'hystérésis par les équations 21-24 ci-dessous. Dans ces équations  $R$  est en centimètres,  $J_C$  en A/cm<sup>2</sup> et  $M$  en emu/cm<sup>3</sup> ("unités pratiques de Bean " obtenues à partir des unités CGS en remplaçant  $c$ , vitesse de la lumière, par 10):

$$M_{rev} = \frac{M^+ + M^-}{2} \quad (21)$$

$$M_{ir} = \frac{M^+ - M^-}{2} \quad (22)$$

Pour un échantillon cylindrique entièrement pénétré, avec  $H$  perpendiculaire aux plans conducteurs, on a:

$$J_C = 15 \frac{M^+ - M^-}{R} = 30 \frac{M_{ir}}{R} \quad (23)$$

Pour un échantillon rectangulaire ou ellipsoïdal de dimensions  $a$  et  $b$  suivant les plans conducteurs ( $a > b$  et  $H$  perpendiculaire à ces plans), l'équation de Bean prend la forme:

$$J_C = 30 \frac{M_{ir}}{b} \frac{2}{3 - \frac{b}{a}} \quad (24)$$

La détermination des équations 22-23 est simple si nous tenons compte que l'aimantation est la somme de tous les dipôles magnétiques induits par toutes les boucles élémentaires de courant  $S(r) dI$  dans l'échantillon. En d'autres termes  $M_{ir} = \sum S(r) dI / V$  (unités SI) où  $V = \pi LR^2$  est le

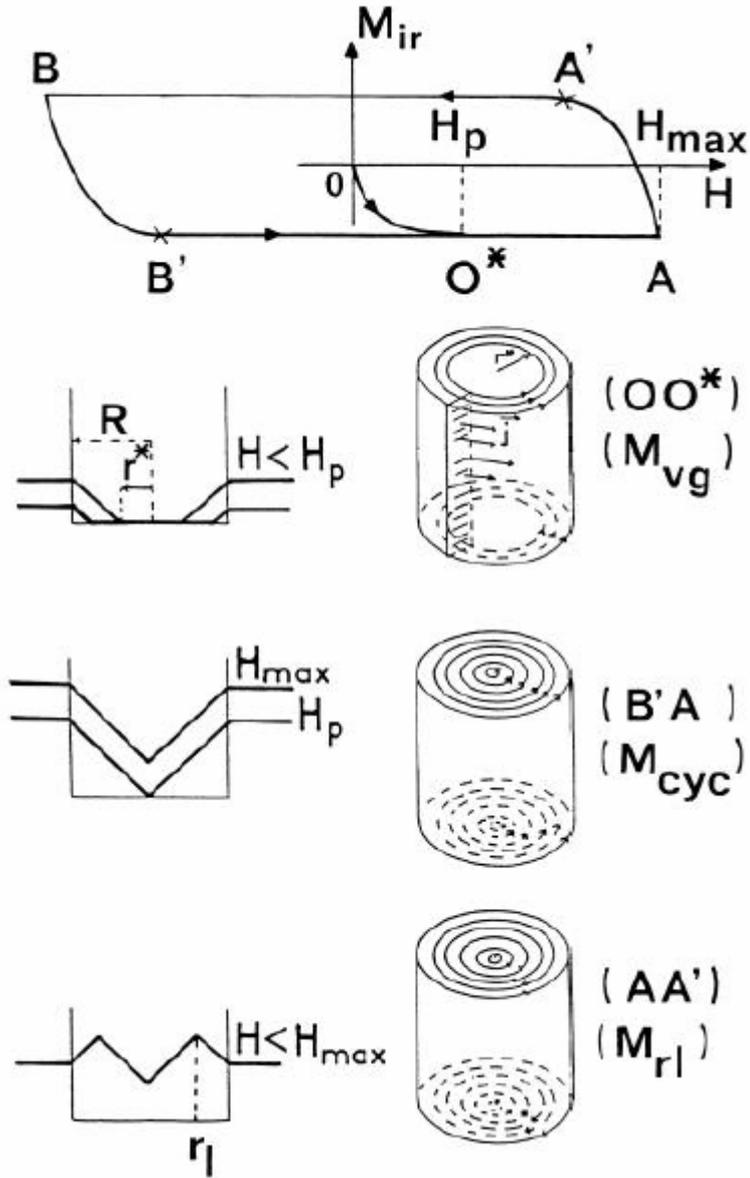


Figure III.9: Définition schématique des diverses branches du cycle d'hystérésis d'un supraconducteur de type II suivant le modèle de Bean :  $OO^*$  est la courbe de première aimantation ou " virgin curve " ;  $A'B$  et  $B'A$  correspondent aux aimantations cycliques où  $M$  est indépendant de  $H$  tandis que  $BB'$  et  $AA'$  sont les branches de renversement du champ ; le champ  $H_p$  est celui pour lequel le flux magnétique atteint le centre de l'échantillon (supposé cylindrique) ; Les figures du bas représentent le champ et les profils de courants liés aux diverses branches du cycle, en particulier la courbe de première aimantation  $M_{vg}$  ( $H < H_p$ ) ;  $M_{eq}$  est prise égale à zéro (pour simplifier) et  $J_c$  est indépendant de  $H$  et de  $r$ .

volume de l'échantillon, alors que  $dI = J_c L dr$  est une boucle de courant élémentaire de surface  $S = \pi r^2$ . Soit  $H < H_p = J_c R$  et  $r^* = R(1-h)$  (voir la figure III.9 pour la relation de  $r^*(H)$ ).

Nous pouvons écrire:

$$M_{ir} = \frac{1}{L \pi R^2} \int_{r^*}^R L J_c \pi r^2 dr = \frac{J_c R}{3} (1-r^{*3}) = \frac{J_c R}{3} (3h - 3h^2 + h^3) \quad (25)$$

Où  $h = H/H_p < 1$ ,  $H_p = J_c R$  et  $r' = r/R = 1 - h$  (voir figure III.9) (26)

$$M_{ir} = \frac{J_c R}{3} \text{ pour } h > 1 \text{ (en unités SI ou } = \frac{J_c R}{30} \text{ unités pratiques de Bean)} \quad (27)$$

## 2.2. Justifications du modèle de Bean :

Le concept " d'état critique " présenté par Bean est purement phénoménologique. Sa nature microscopique et ses fondements ont été clarifiés par J. Friedel *et al* [98] et P.W. Anderson [89]. Ce dernier a montré qu'une ligne de vortex est soumise à deux types de densité de force : Une densité force d'ancrage agissant sur la ligne de vortex et résultant des défauts structuraux ; Une pression magnétique exercée par les vortex voisins. Dans une certaine limite, cette pression magnétique est équivalente à la densité de force de Lorentz  $F_L$  et ainsi proportionnelle à la densité de courant critique  $J_C$  à l'emplacement du vortex. Dans l'hypothèse de l'état critique, cette force peut prendre n'importe quelle valeur jusqu'au seuil limite  $P_v$ . Tant que l'amplitude de la force  $F_L$  de Lorentz est inférieure à  $P_v$  le réseau de vortex est rigidement verrouillé au réseau cristallin à travers les défauts de structure. Ceci est vrai si le défaut lui-même n'est pas mobile. Cette condition n'est pas toujours réalisée pour quelques supraconducteurs, puisque le réseau de vortex est sensible à des déplacements de défauts de structure très petits de l'ordre de  $\xi$ . Ceci concerne les défauts légers tels que les lacunes de l'oxygène ou peut-être les traces des atomes d'hydrogène dans les SHTC et autres matériaux, tels que les supraconducteurs récemment découverts  $MgB_2$  [100]. Ceci pourrait être également le cas pour les parois des domaines dans les supraconducteurs organiques [81].

Au-dessus de  $P_v$  les lignes de vortex sont dépiégées et commencent à se déplacer sous la force résultante  $F_L - P_v$

## 3. Aimantation de matériaux réels:

L'application du modèle de Bean à des matériaux réels est discutée dans ce qui suit. Le modèle suppose implicitement, pour un champ  $H$  supérieur au champ de complète pénétration  $H_p$ , que la densité de courant critique est indépendante de la position  $r$  dans le matériau et du rayon macroscopique  $R$  de l'échantillon. Cependant, ces suppositions ne sont pas toujours réalisées. C'est particulièrement vrai dans les matériaux poly domaines où peuvent coexister des boucles de courant intra granulaires (dans le grain) et inter granulaires (entre les grains ou effet Josephson). Pour clarifier cela, nous considérons dans cette section les aimantations expérimentales et les densités de courant critiques associées de matériaux montrant un certain caractère granulaire. Un modèle quantitatif élaboré par Senoussi *et al* [101, 82] permet de relier ces densités de courant critiques à l'aimantation des matériaux poly domaines, en particulier

aussi bien à la structure bas champ qu'à la partie imaginaire de la susceptibilité AC. Ce dernier terme est lié aux effets d'irréversibilité. Très souvent en effet, deux cycles séparés apparaissent dans la mesure de  $M$  en fonction de  $H$ . Le cycle bas champ est relié aux courants de Josephson, c'est à dire, ceux traversant le réseau de liens ou jonctions faibles, tandis que le cycle haut champ correspond aux courants intra granulaires s'écoulant à l'intérieur des grains indépendants. La figure III.10 illustre un tel comportement typique des céramiques SHTC. L'exemple de la figure correspond au cas où l'épaisseur des joints de grain ou paroi des domaines est très petite et comparable à  $\xi$ .

La figure III.11a montre que pour  $H$  plus petit que  $H_{C1}^w$  (premier champ critique en liens faibles), les courants et les champs sont limités à la profondeur de pénétration de Josephson  $\lambda_w$ , dans la jonction, et à la profondeur de pénétration  $\lambda$  de London autour des grains. Au fur et à mesure que  $H$  augmente au delà du champ critique  $H_{C1}^w$  (figure III.11b), les lignes de flux ainsi que les courants associés pénètrent dans l'échantillon à travers le plus faible des liens. Ceci provoque l'apparition de boucles macroscopiques de courant, s'étendant sur tout l'échantillon, ainsi que des boucles microscopiques de courants de London circulant à la surface des différents grains. Ces courants de London n'apparaissent pas dans les mesures de courants critiques inter granulaires de transport.

Aux champs plus élevés que le second champ critique en liens faibles ( $H > H_{C2}^w$ , figure III.11c) le courant macroscopique inter granulaire disparaît et le comportement magnétique est seulement régi par les courants de London circulants à la surface des grains découplés ( $H < H_{C1}$ ).

A des champs encore plus élevés, excédants le premier champ critique  $H_{C1}$ , les lignes de vortex et les courants associés intra granulaires se propagent à l'intérieur des grains (figure III.11d).

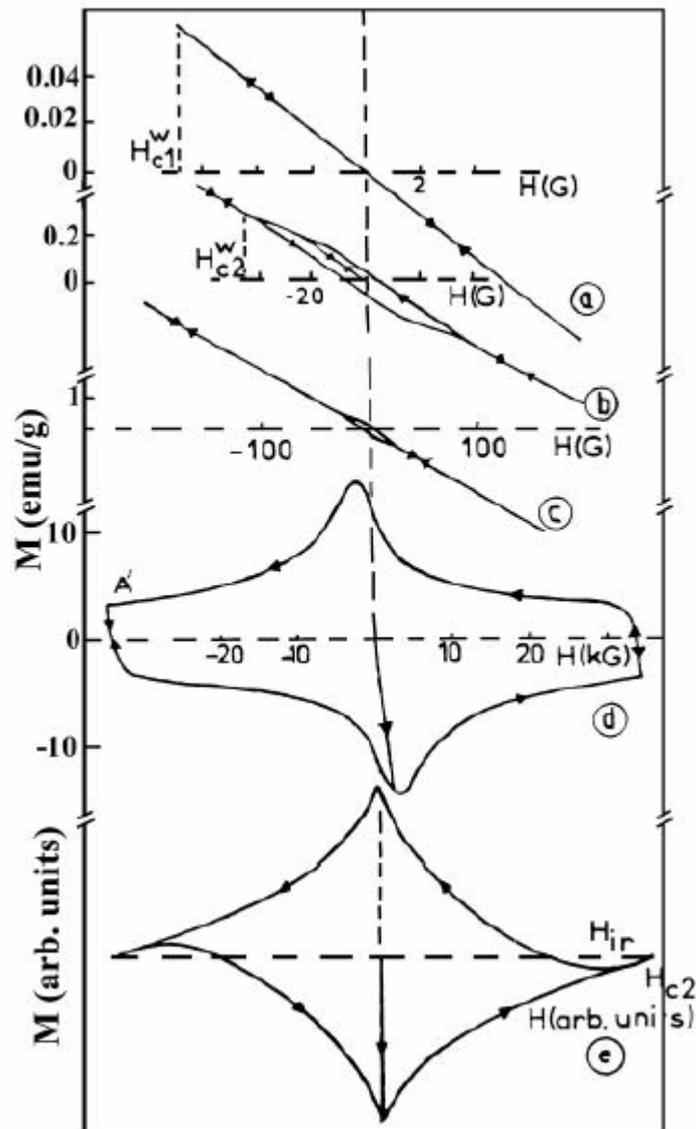


Figure III.10: Exemples de cycles d'aimantation de supraconducteurs granulaires, typique des céramique  $YBa_2CuO_7$ , avec diverses échelles croissantes de champ magnétique appliqué s'étendant de  $H < H_{C1}^w$  à  $H_{ir}$  (a, b, c, d). A très bas champ  $M$  est linéaire, réversible, et l'écrantage est parfait si  $R \ll \lambda_{wl}$  (profondeur de pénétration de Josephson dans les liens faibles). Ce comportement devrait être observable dans les supraconducteurs organiques, toutefois, aussi bien les champs et les courants critiques de Josephson que la température critique très faibles dans ces matériaux rendent cela très difficile. (e) Variation schématique de  $M$  dans la région de désancrage des vortex.

Au-dessus de la ligne de désancrage, le courant est limité au courant de surface  $J_s$  de London-Abrikosov (figure III. 11) et devient nul seulement au-dessus de  $H_{C2}$ .

Les cycles d'hystérésis de la figure III.10 illustrent pour un granulaire  $Yba_2Cu_3O_7$  à 4.2 K les cinq situations de la figure III.11. Il est clair que pour les situations décrites dans les figures III.

10 et 11 la formule de Bean n'est valable que si le rayon macroscopique  $R$ , intervenant dans cette formule, est remplacé par le rayon moyen effectif  $r$  des grains ou des domaines supraconducteurs. Par conséquent, la densité de courant critique déduite du modèle de Bean dépend de la structure des domaines quelle que soit leur taille. Ainsi, en première approximation le  $J_C$  réel serait lié à celui apparent par :  $J_C = (R/r) J_{C,apparent}$ . Des recherches plus systématiques sur le cycle d'hystérésis des SHTC en fonction du champ et de la température sont dans les références 97 et 102.

La figure III.12 représente le cycle d'hystérésis à bas champ appliqué (c.-à-d., l'équivalent à la figure 8(b)) de quatre échantillons YBCO frittés après tamisage [105]. Les échantillons diffèrent par leur taille de grain moyenne:  $r_g = 1, 3.5, 5$  et  $10 \mu\text{m}$ .

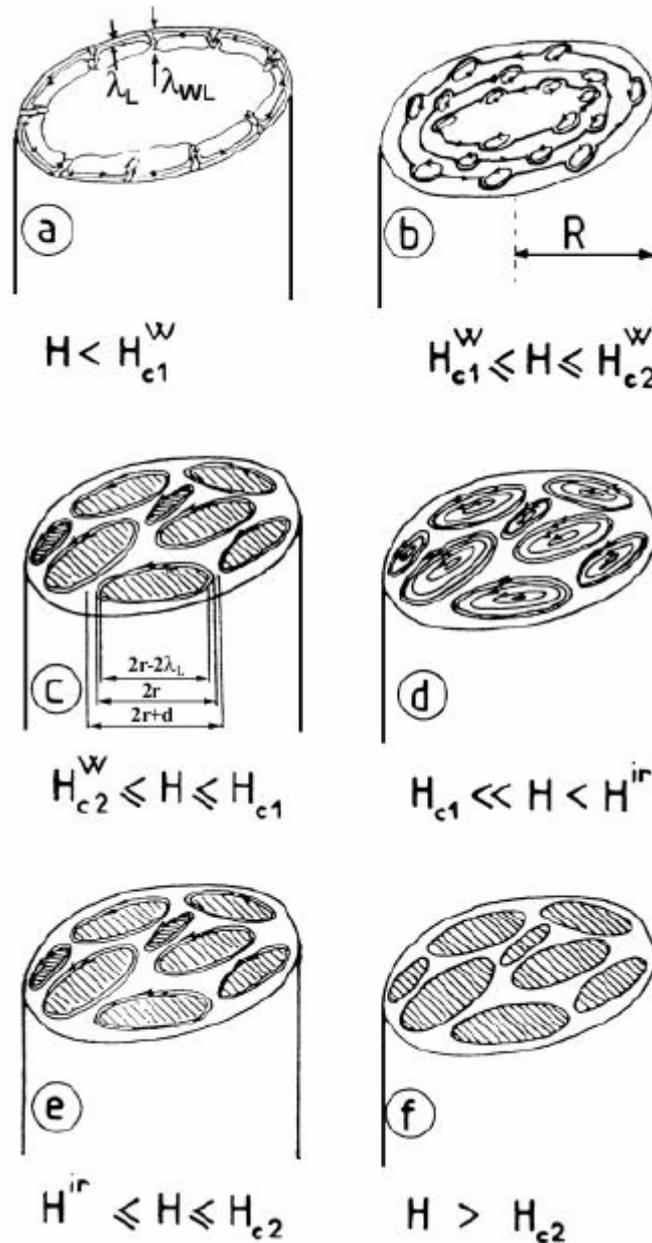


Figure III.11: Représentation schématique montrant comment le flux magnétique et les courants pénètrent et se développent dans l'échantillon en fonction du champ appliqué. Voir figure III. 8 ci-dessus pour la correspondance avec les cinq régimes (a, b, c, d, e) des cycles d'hystérésis. En (a) le courant est limité à la profondeur  $\lambda$  dans les grains et  $\lambda_{wl}$  dans les jonctions entre les grains.

(e) Au-dessus de la ligne de désancrage le courant est limité à une région de la surface de profondeur  $\leq \lambda$

La figure III.12 montre que :

- i) L'aire du cycle croît avec  $1/r_g$  et par conséquent avec le nombre de jonctions Josephson ;
- ii) La pente initiale (virgin curve) est indépendante de  $r_g$  tandis que la pente à l'extrémité du cycle décroît en fonction  $1/r_g$ .

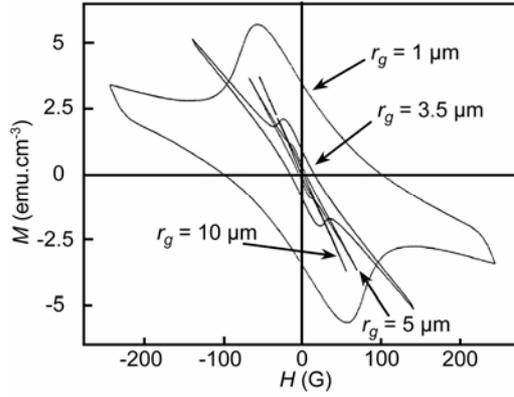


Figure III.12 : Influence du rayon des grains  $r_g$  sur le cycle d'hystérésis à bas champ pour l'échantillon d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  fritté [105]. Cette figure est équivalente à la figure III 10(b) mais ici la poudre initiale a été tamisée pour sélectionner des grains de rayon bien déterminé. L'aire du cycle et la pente croissent avec le nombre de jonctions Josephson. Le nombre de ces jonctions est proportionnel à  $1/r_g$ .

## 4. Supraconducteurs organiques :

### 4.1. Aimantation des supraconducteurs organiques

Pour analyser le cas des supraconducteurs organiques rappelons d'abord que pour les YBCO dans la limite  $T \ll T_C$ , les champs Josephson  $H_{C1}^w$  et  $H_{C2}^w$  sont de l'ordre de quelques Oe et 10 à 20 Oe respectivement. Ces valeurs de champ correspondent à la limite inférieure de la plupart des magnétomètres commerciaux. Une expression approchée de  $H_{C1}^w$  est dans le cas général (voir également Ambegaokar et Baratoff [75]):

$$H_{C1}^w \approx \frac{8\pi J_{wl} \lambda_{wl}}{c} = \frac{\Phi_0}{\pi \lambda_{wl} (2\lambda + d)} ; \lambda_{wl} = \sqrt{\frac{c \Phi_0}{8\pi^2 (2\lambda + d)}} ; J_{wl} = \frac{\pi \Delta(T)}{2e \rho_{wl}} \tanh\left(\frac{\Delta(T)}{kT}\right)$$

où :  $\Delta(T)$  énergie de gap ;

$e$  charge de l'électron ;

$\rho_{wl}$  résistivité de la jonction à l'état normal.

Les valeurs de  $H_{C1}^w$  et  $H_{C2}^w$  devraient être un à deux ordres de grandeur inférieures pour les supraconducteurs organiques. De plus, lorsque la distribution de l'épaisseur des jonctions Josephson est très grande, ces champs caractéristiques sont mal définis. Pour ces raisons il est expérimentalement très difficile de détecter de tels effets Josephson dans les matériaux organiques. En fait, pour étudier correctement ces matériaux dans la région du diagramme de phase  $(T, H)$  où les jonctions Josephson sont actives, les conditions suivantes doivent être vérifiées :

- Premièrement : cryostat à dilution écrané de la terre et d'autres perturbations ambiantes ;

- Deuxièmement : magnétomètre très sensible avec des champs de mesure pouvant aller plus bas que 1 mOe (et moins si le facteur de champ démagnétisant est grand).

C'est seulement dans ces conditions expérimentales que le comportement granulaire des matériaux organiques pourra être étudié comme décrit ci-dessus et montré dans la figure III.10. De telles conditions expérimentales sont également nécessaires pour étudier les propriétés magnétiques de supraconducteurs unidimensionnels dont les propriétés magnétiques seraient contrôlées par des jonctions Josephson entre les chaînes (cas de  $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ ). Comme l'aimantation d'un supraconducteur est toujours induite par des boucles de courant situées entièrement dans l'échantillon les jonctions Josephson entre les chaînes sont inévitables (voir Equation. 25). Ceci n'est pas le cas dans les mesures de transport pour lesquelles le courant  $I$  peut être parallèle aux chaînes.

#### **4.2. Transformation structurale à 80 K et mesures magnétiques :**

Dans la littérature sur les matériaux organiques l'anomalie correspondant à la transformation structurale 80 K est de nature très controversée et a été intensément discutée. Il y a toutefois un consensus parmi une grande majorité de chercheurs (Tanatar *et al* [106]) que cette transformation met en jeu les dispositions relatives des paires de molécules BEDT-TTF, connue sous le nom de " ordre des groupes éthylène ". En général, cette anomalie est plus prononcée dans les matériaux deutérés que pour les non deutérés. Dans les deux cas, la transition dépend de la température et du temps. Les mesures de RMN montrent par exemple que, pendant le refroidissement, la formation de la superstructure incommensurable des groupes d'éthylène (dans sels de Br) commence presque à 160 K [108, 109] et continue jusqu'à  $T = 0$  avec une constante de temps  $\tau$  dépendant de la température.  $\tau$  a été déterminée à partir des mesures de résistance  $R(t)$  [21]. Pour les échantillons deutérés  $\tau$  passe par un minimum profond  $\tau_m$  à environ 80 K.  $\tau_m$  est comparable à l'échelle de temps atteinte dans les mesures magnétiques et de transport habituelles. C'est pourquoi  $\tau$  est expérimentalement important à 80 K dans de telles mesures. En ce qui concerne les matériaux non deutérés, la constante de temps  $\tau_{nd}$  montre un maximum au delà  $10^5$  sec à environ 60 K, et reste supérieure à  $2 \cdot 10^4$  sec à de plus basses températures. Ceci signifie que dans la plupart des cas pratiques ces composés sont totalement gelés en dessous de 60 K. La figure III.13 montre néanmoins que les constantes de temps des deux composés (deutérés et non deutérés) deviennent tout à fait comparables près 80 K. D'autres résultats

similaires sur les processus temporels dans la résistivité d'un cristal de grande pureté  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Br peuvent être trouvés dans la référence 107.

La plupart des études de l'influence de la transition de 80K sur l'état supraconducteur concernent des mesures de transport et peu d'exemples traitent des propriétés magnétiques (X. Su *et al* [36];

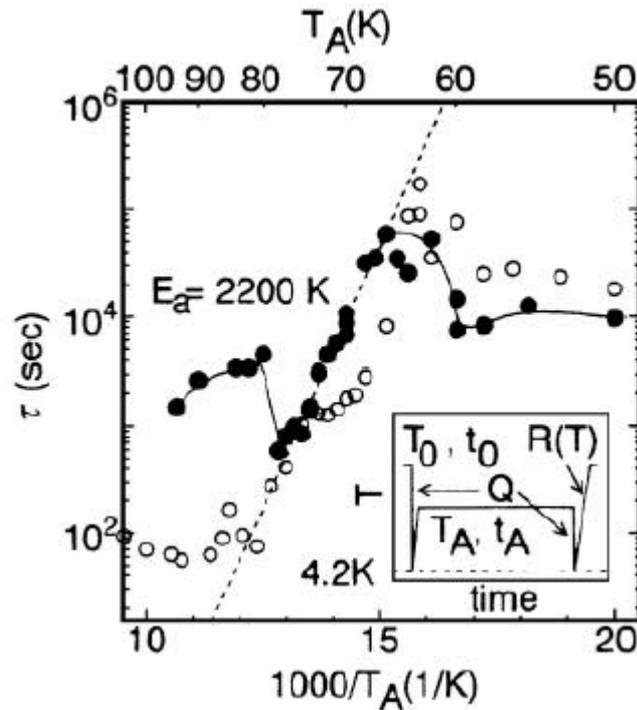


Figure III.13. Dépendance en température du temps de relaxation de la résistance pour des sels deutérés (points pleins) et hydrogénés (points vides) (M. A. Tanatar *et al.*[21]). L'encart montre le diagramme température - temps réalisé pendant un cycle thermique.

A. Kawamoto *et al* [54]). Ces mesures magnétiques concernent la zone de la transition supraconductrice et se limitent à des champs relativement bas (sauf pour les mesures de densité de courant critique et autres propriétés de vortex).

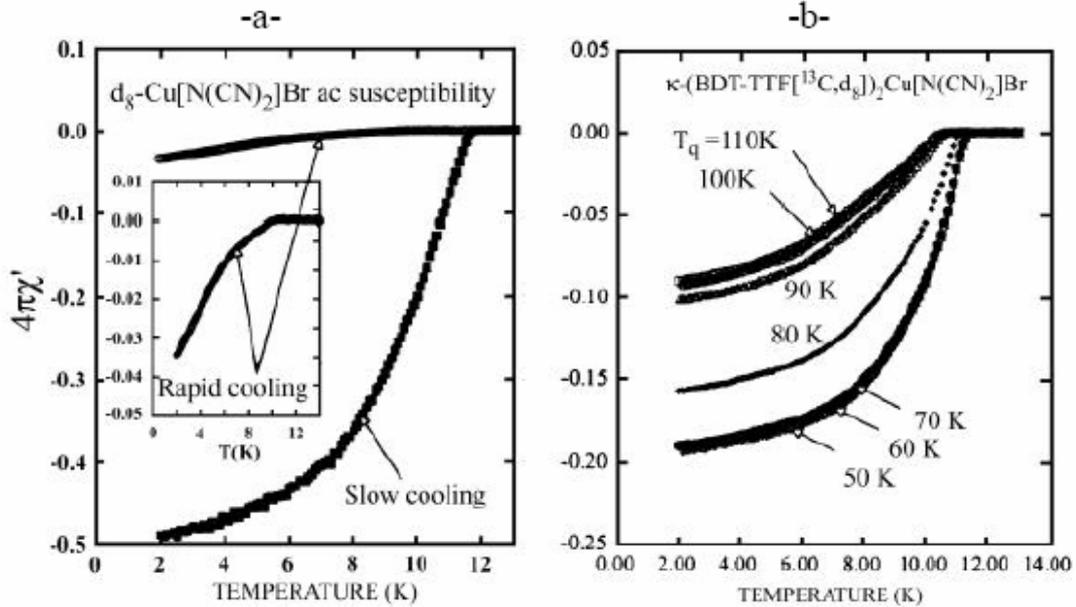


Figure III.14: Susceptibilité AC (A. Kawamoto *et al* [54]) :  
 (a) d'un cristal de  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub> Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Br deutéré après un refroidissement lent (0,2 K/min, courbe basse) et un refroidissement rapide (100 K/min, courbe haute) ; Les résultats du refroidissement rapide sont agrandis dans l'encart ; Le champ AC (0.1Oe) est perpendiculaire aux plans conducteurs ;  
 (b) d'un échantillon de  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub> Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Br deutéré en poudre après un refroidissement rapide à partir de diverses températures de recuit.

A notre connaissance, une des premières études systématiques de l'influence de l'anomalie de 80K sur les propriétés magnétiques et de transport du composé  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub> Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Br deutéré est celle de A. Kawamoto *et al* [54]. Les figures III.14a et b montrent la dépendance en température, mesurée par ces auteurs, de la susceptibilité magnétique, pour un champ AC de 0,1 Oe appliqué perpendiculairement aux plans conducteurs de l'échantillon. Les courbes basse et haute de la figure III.14a correspondent à une vitesse de refroidissement d'environ 0,2 K/min et 100 K/min, respectivement. Ces vitesses de refroidissement sont aussi celles maintenues en traversant le domaine critique de température près de 80 K. En tenant compte du facteur de champ démagnétisant, les auteurs trouvent une fraction du volume supraconducteur apparent de 20 % environ pour le refroidissement lent et 1 à 2 % pour le refroidissement rapide. Selon A. Kawamoto *et al* [54] toutes les parties perdues (c'est à dire, 80 % et 98-99 % des volumes nominaux, respectivement) seraient constituées d'une phase magnétique isolante et non pas de la phase métallique normale. Nous estimons cependant que la plus grande partie de la perte d'écrantage magnétique peut être expliquée par un effet  $\lambda/R$  en considérant un matériau poly-

domaine tel que discuté plus haut. Dans cette hypothèse, les courbes de la figure III.14a doivent être comparées à celles de la figure III.5b. Pour cela, appliquons l'équation 12 pour déterminer la température de basculement  $T_{cr}$  à laquelle le champ de mesure AC ( $h = 0,1$  Oe) est égal à  $H_{C1}(T)$ . En négligeant des effets de champ démagnétisant nous trouvons  $T_{cr} \approx T_C - 0,01$  K. Cette valeur doit être considérée l'estimation d'un ordre de grandeur. Néanmoins elle suggère fortement que la variation en température du signal mesuré et la transition supraconductrice sont entièrement contrôlées par un effet  $\lambda/R$  dans la limite de précision expérimentale. La courbe supérieure de la figure III.14a montre une courbure négative et une fraction de volume supraconducteur apparent très petite. La comparaison avec la figure III.5b suggère des rayons de domaine comparables à  $\lambda_0$  et par conséquent de l'ordre de  $1 \mu\text{m}$  ou inférieur. La figure III.14b montre un autre résultat de A. Kawamoto *et al* sur un échantillon du même composé en poudre. Le fait intéressant ici est que la susceptibilité de AC extrapolée à zéro soit environ 0,2. Cette valeur doit être comparée avec celle de 0,5 de la figure III.14a correspondant au cas du cristal. Comme cela a été dit plus haut, dans les matériaux poly cristallins seulement 1/3 des grains (ceux avec les plans conducteurs perpendiculaires au champ, équations 13-14) contribue à l'écrantage magnétique. La correction de cet effet d'anisotropie fait que les fractions de volume supraconducteur déduites des courbes inférieures des figures III.14a et 14b sont tout à fait comparables, c.-à-d., environ 0,5 quand  $T \rightarrow 0$  pour les deux cas. Ceci est un argument supplémentaire pour dire que le cristal étudié (figure III.14a) se comporte comme un matériau granulaire ou poly cristallin tant que des courants supraconducteurs sont pris en compte.

La fraction de volume supraconducteur apparent obtenue pour le refroidissement rapide est plus élevée pour l'échantillon en poudre (courbes supérieures de la figure III.14b) que pour le cristal (courbe haute de la figure III.14a) à cause de la limitation à 20 K/min [26] de la vitesse de refroidissement dans le premier cas alors qu'elle est de 100 K/min dans le second cas.

Les mesures de résistivité de X. Su *et al* semblent montrer que le refroidissement rapide ne supprime jamais la transition supraconductrice [36]. En fait, si la fraction de volume supraconducteur effective était vraiment aussi basse que 1 à 20 % (comme dans les exemples ci-dessus) il n'y aurait aucune percolation entre les domaines supraconducteurs, de sorte que l'échantillon se comporterait comme un isolant. Les courbes de résistivité ( $\rho(T)$ ) de la figure III.15 [36], obtenues approximativement dans les mêmes conditions de refroidissement que celles de la figure III.14a, montrent que ce n'est pas le cas. Quelle que soit la vitesse de refroidissement, la résistivité change clairement par moins d'un ordre de grandeur, tandis que la température critique reste bien définie avec une disparition de la résistance à environ 8,5 K dans le plus mauvais cas. L'aimantation en fonction de la température  $M(T)$  a été aussi mesurée par X.

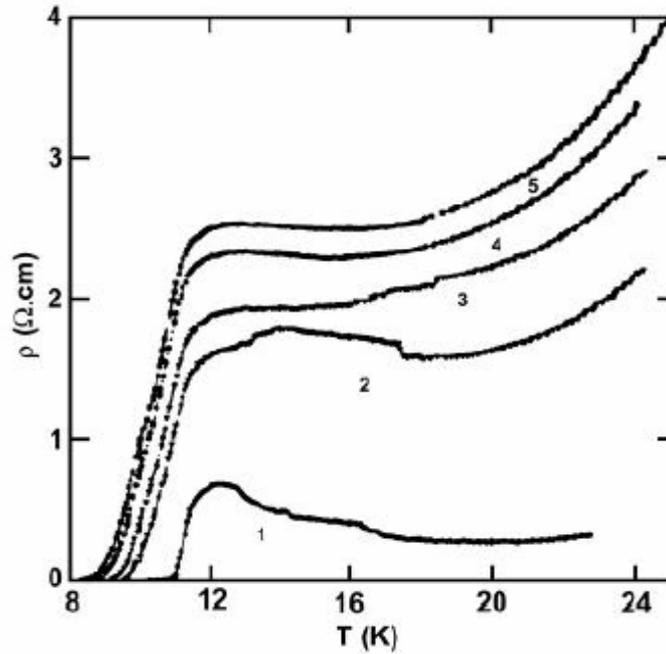


Figure III.15: La résistivité en fonction de la température (X. Su et al [36]) pour un cristal de  $\kappa$ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$ ]Br refroidi à différentes vitesses: les courbes 1 à 5 correspondent à 1, 10, 15, 30 et 60 K/min, respectivement.

Su et al dans le même travail [36] (figure III.16) dans un cristal de  $\kappa$ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$ ]Br pour différentes températures de recuit  $T_q$ . Dans ces mesures faites dans un champ de 1 Oe, le recuit de l'échantillon à  $T_q$  est effectué selon le processus suivant :

- L'échantillon est refroidi une première fois lentement de la température ambiante à la température de l'hélium liquide pendant plus de 3 heures ;
- L'échantillon est ensuite chauffé à  $T_q$  puis rapidement refroidi en champ nul ( $H = 0$ ), jusqu' à 5 K ;
- Le champ de 1 Oe est appliqué et les mesures sont ensuite prises, entre 4 et 12 K, pendant le réchauffement lent de l'échantillon à  $T_q$ .

Ces mesures mettent en évidence un changement remarquable de l'aimantation en fonction de  $T_q$ . Une certaine analogie avec les courbes hautes de la figure III.5b peut être notée. Le champ de mesure (1 Oe) est plus petit que  $H_{C1}$  pour pratiquement toutes les températures. L'effet de la composante usuelle  $Meq(T)$  sur la variation en température de l'aimantation peut être négligée sur la majeure partie de l'intervalle de mesure en température. Ces résultats suggèrent fortement un comportement de pseudo poly domaines régi par des effets  $\lambda/R$ . En outre un changement apparent de la courbure lorsque la température de recuit  $T_q$  est comprise entre 78 K et 84 K peut

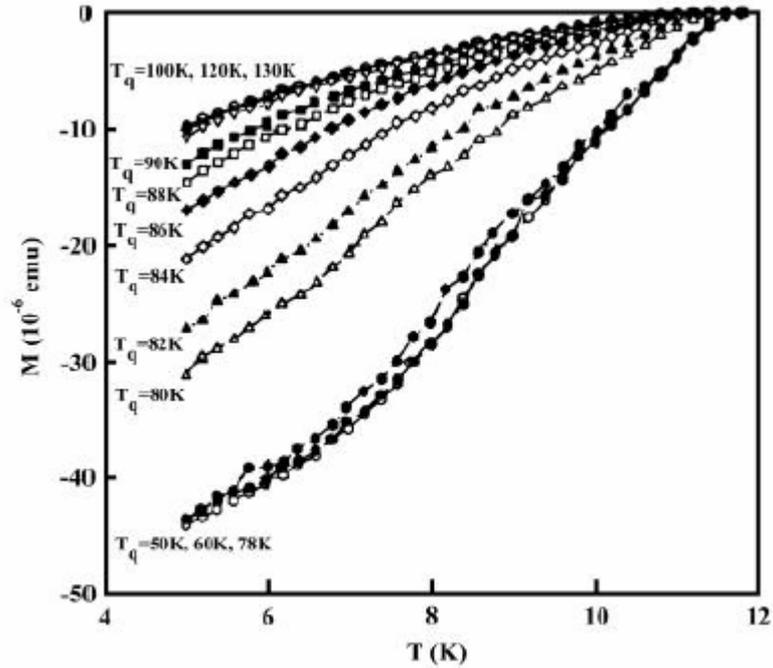


Figure III.16: Aimantation en fonction de la température avec un champ magnétique appliqué de 1 Oe pour un cristal de  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub> Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Br refroidi à partir des températures indiquées (X. Su et al.[36]).

être noté. Cette courbure négative suggère, par analogie avec la figure III.5b, que la taille des grains soit de l'ordre  $2\lambda \approx 1 \mu\text{m}$  ou inférieure.

Les remarques faites ci-dessus au sujet de la formation d'une structure de domaines sont en accord avec des résultats d'études structurales déduites de mesures de diffraction par rayons X [110] et des mesures de chaleur spécifique sur des sels de Bechgaard [ 111.112.113.114 ].

Les résultats discutés plus haut suggèrent que, lorsqu'il y a une phase supraconductrice et que la température est diminuée en passant par la température d'anomalie de 80 K, le matériau devrait évoluer d'une structure pseudo granulaire ou poly domaines à une structure mono domaine avec une taille de domaine augmentant de manière inverse avec la vitesse de refroidissement. La première signature de la granularité est l'écrantage imparfait. La deuxième signature de la granularité est la présence d'hystérésis dans  $M(H)$  à des valeurs de champ magnétique appliqué inférieures à  $H_{CI}$ .

# CHAPITRE 4 :

## SQUID : Superconducting Quantum Interference Device.

## 1. Mesures magnétiques au MPMS Quantum Design

Le déplacement d'un composé magnétique entre les spires d'un matériau supraconducteur induit un courant  $i$ , qui circule sans perte jusqu'à une inductance, générant alors un flux magnétique qui sera détecté par un détecteur SQUID (Superconducting Quantum Interference Device). Ce détecteur est constitué d'une boucle supraconductrice comprenant deux jonctions de Josephson, pour lesquelles le courant critique  $I_c$  est mesurable expérimentalement.

## 2. Effet Josephson AC :

L'effet peut être compris à l'aide de l'analogie mécanique de l'effet Josephson. Ainsi lorsque l'on applique une tension DC à travers la jonction Josephson il y a oscillation de paires d'électrons de part et d'autre de la jonction. La valeur moyenne du changement de phase à travers la jonction:

$$\left\langle \frac{d}{dt} \Delta\phi \right\rangle = \frac{2e}{\hbar} \langle V \rangle = \frac{2e}{\hbar} V_{dc} \quad (1)$$

par conséquent la fréquence d'oscillation est liée à la tension dc à travers la jonction:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \left\langle \frac{d}{dt} \Delta\phi \right\rangle = \frac{2e}{h} \langle V \rangle = \frac{2e}{h} V_{dc} \quad (2)$$

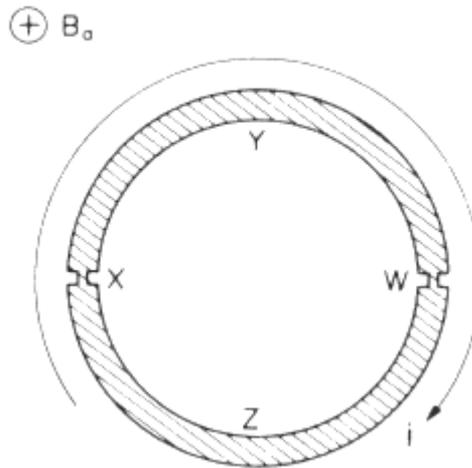
Cette oscillation est la cause d'une émission à la fréquence donnée par.

$$h\nu = 2e V_{dc} \quad (3)$$

Cet effet est très intéressant pour de nombreuses applications, oscillateur commandé par une tension, c'est faible mais extrêmement précis. Inversement il peut être utilisé comme détecteur de radiation.

## 3. Principe du SQUID :[115]

Le SQUID illustre particulièrement bien les propriétés décrites, les notions de cohérence de la fonction d'onde décrivant les paires de Cooper et l'effet de jonctions de liens faibles « weak-links ». L'élément de base d'un SQUID est un anneau supraconducteur avec une ou plusieurs jonctions de liens faibles. On va considérer en particulier l'arrangement consistant de deux jonctions de liens faibles comme dans la figure IV.1.



*Figure IV.1 : Anneau supraconducteur avec deux jonctions de liens faibles X et W*

L'anneau possède deux jonctions similaires de liens faibles X et W dont le courant critique  $i_c$  est beaucoup plus faible que celui du reste de l'anneau. Comme les supercourants circulant dans l'anneau ne peuvent excéder le courant critique des jonctions ils sont très largement inférieurs au courant critique des branches supraconductrices joignant les jonctions. La quantité de mouvement des paires de Cooper est donc très faible et la fonction d'onde correspondante a une très grande longueur d'onde. Par conséquent la différence de phase entre les différentes parties du supraconducteur n'incluant pas de jonction est très faible et même négligeable en l'absence de champ magnétique. Il apparaît donc une différence de phase dans les branches supraconductrices seulement en présence de champ.

En présence d'un champ appliqué se produit ce que nous avons vu précédemment, à savoir premièrement ce champ produit une différence de phase le long des branches supraconductrices, on suppose négligeable la différence de phase due au champ dans les jonctions car elles sont très courtes. Deuxièmement, si un petit courant circule dans l'anneau il produit une différence de phase à travers les jonctions, celle le long des branches étant négligeable.

Supposons que l'anneau ait été refroidi en l'absence de champ, donc qu'il n'y a pas de flux dans l'anneau. On applique un champ croissant  $B_a$  perpendiculairement à l'anneau, s'il n'y avait pas de jonctions, il circulerait un courant dans l'anneau tel que le flux à l'intérieur soit nul, ce courant devrait valoir:

$$L|i| = \phi_a \quad (4)$$

Où  $L$  est l'inductance propre de l'anneau,  $\phi_a = AB_a$  et  $A$  la surface de l'anneau. La présence de jonctions faibles a deux effets:

- Elles ont un très petit courant critique  $i_c$  donc tout courant doit être inférieur à cette valeur, par conséquent à moins que  $B_a$  soit vraiment très petit il ne peut circuler suffisamment de courant pour annuler le flux à l'intérieur.
- Malgré que tout courant dans la boucle est limité à  $i_c$  il est tout de même la cause d'un changement de phase dans chaque jonction.

La géométrie considérée est telle que à la fois  $i_c$  et  $L$  sont très petits ce qui fait que :

$$i_c L \ll \phi_0 \quad (5)$$

Un flux est généré par le courant dans le trou,  $i_L$ . La présence des jonctions faibles fait que ce courant ne peut même pas générer un quantum de flux  $\phi_0$ , donc le flux dans la boucle est voisin du flux appliqué:

$$\phi \cong \phi_a \quad (6)$$

La présence des jonctions faibles fait que le flux dans la boucle n'est pas nécessairement un multiple entier de  $\phi_0$ . Cependant, la condition que le changement total de phase le long de la boucle fermée soit  $n2\pi$  peut tout de même être satisfaite parce que le courant même s'il est incapable de générer un quantum de flux  $\phi_0$  peut tout de même produire une considérable différence de phase dans les jonctions. Comme vu précédemment, l'application d'un champ produit une différence de phase  $\Delta\phi$  le long de l'anneau:

$$\Delta\phi(B) = \frac{4\pi e}{h} \oint A dl \quad (7)$$

Or  $\oint A dl$  est le flux  $\phi_a$  produit dans l'anneau par le champ appliqué (celui produit par le courant est négligeable) et  $\frac{h}{2e} = \phi_0$  donc:

$$\Delta\phi(B) = 2\pi \frac{\phi_a}{\phi_0} \quad (8)$$

Donc lorsqu'un champ est appliqué sur la boucle il produit un changement de phase de la fonction d'onde des paires d'électrons qui est proportionnel au champ appliqué comme décrit sur la partie (a) de la figure ci-dessous. Si par exemple la densité de flux  $B_1$  du champ appliqué est telle qu'un flux  $\phi_1$  traverse l'anneau, le changement de phase est  $\Delta\phi(B_1)$ .

En général l'intensité du champ appliqué ne va pas produire un nombre entier de quantum de flux dans le trou et le changement de phase résultant  $\Delta\phi(B_1)$  ne sera pas un multiple de  $2\pi$ . Il va par conséquent circuler un courant sur l'anneau d'intensité telle qu'il se produise un déphasage  $2\Delta\phi(i)$  aux jonction de façon que le déphasage total le long du circuit soit un multiple de  $2\pi$ :

$$\Delta\phi(B) + 2\Delta\phi(i) = n \cdot 2\pi \quad (9)$$

Mais pour un champ appliqué produisant un flux  $\phi_1$ , il y a deux courants possibles qui peuvent faire en sorte que le changement de phase total soit un multiple de  $2\pi$ , dans un sens ou dans l'autre comme indiqué sur la figure IV .2 (a). Comme vu précédemment c'est la situation avec l'énergie la plus basse dans les jonctions qui prévaudra.

On peut voir comment l'intensité de ce courant dépend de l'intensité du champ appliqué en utilisant la relation pour une jonction Josephson:

$$\sin \Delta\phi(i) = \frac{i}{i_c} \quad (10)$$

pour annuler la différence de phase due au champ:

$$2\Delta\phi(i) = 2\Delta\phi(B) \quad (11)$$

De ce qui précède (équation 10) on déduit:

$$|i| = i_c \sin \pi \frac{\phi_a}{\phi_0} \quad (12)$$

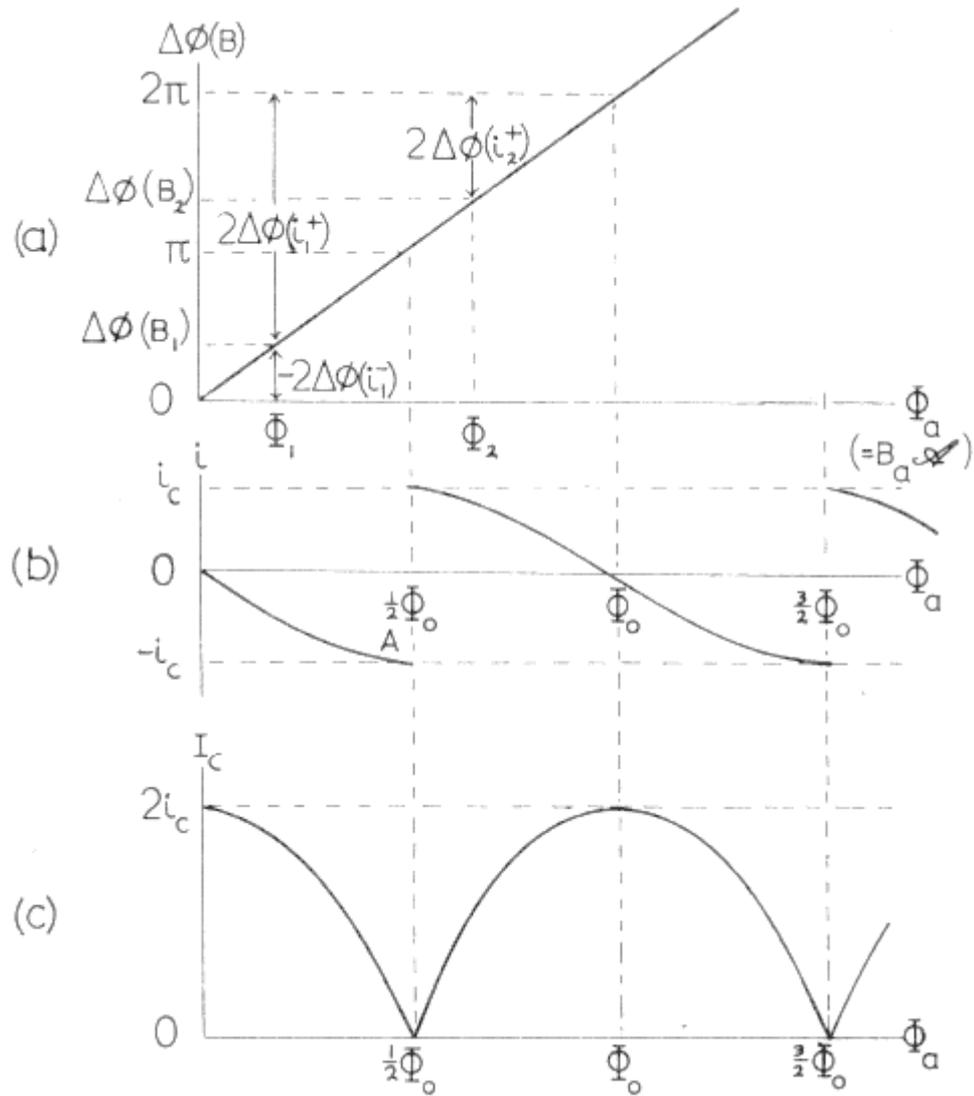


Figure IV.2 : Effet du champ magnétique sur le SQUID avec deux jonctions de liens faibles ( $L i_c \ll \phi_0$ )

a) Changement de phase  $\Delta\phi(B_a)$  de l'anneau supraconducteur à cause du champ magnétique appliqué

b) Circulation du courant  $i$  en absence de mesure de courant

c) courant critique  $I_c$  mesuré

On peut voir sur la figure IV.2 (b) l'effet d'un champ croissant sur le courant dans la boucle, on voit que lorsque le flux dans la boucle atteint  $\frac{1}{2}\phi_0$  le courant circulaire atteint  $i_C$  et donc les jonctions deviennent normales et le courant disparaît.

Cette dépendance périodique du courant en fonction du champ appliqué est la base de tous les SQUID. Si nous pouvions détecter le changement dans la circulation du courant nous pourrions mesurer mieux  $\phi_0$  et donc notre SQUID serait un magnétomètre d'extrême sensibilité. On peut détecter ces changements dans le courant de la boucle en passant un courant  $I$  à travers l'anneau comme montré sur la figure IV.3

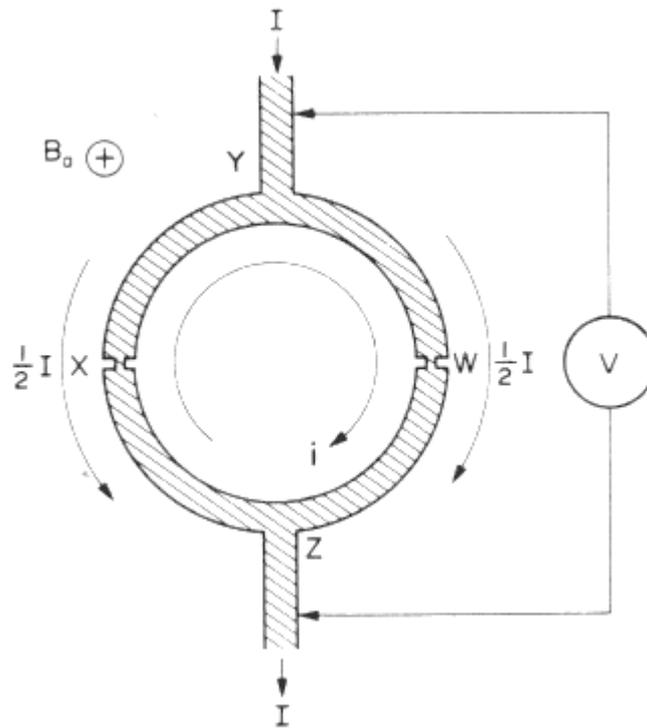


Figure IV.3 : Schéma de principe du SQUID

On peut appeler  $I$  le courant de mesure. Si l'anneau est symétrique  $I$  se partage également entre chaque jonction, mais tant que le SQUID est supraconducteur il n'y aura pas de tension. La valeur à laquelle une tension apparaît est appelé le courant critique de mesure  $i_C$ , il y a donc un

courant  $i - \frac{1}{2}I$  à travers une jonction et  $i + \frac{1}{2}I$  à travers l'autre. Ainsi le courant critique de mesure serait  $2(i_c - i)$ . Cependant cela n'est pas nécessairement vrai; en général il devient impossible, comme on va le voir, pour le changement de phase sur l'anneau d'être un multiple de  $2\pi$  même si le courant n'a pas encore atteint  $I_C$  dans une jonction.

Quel est le courant critique de mesure et comment il dépend du champ ? Soient  $\alpha$  et  $\beta$  et les changements de phase dus au courant dans les jonctions, positifs si dans le sens des aiguilles de la montre, et soit  $\Delta\phi(B)$  le changement de phase produit par le champ dans les branches supraconductrices. Si tout l'anneau est supraconducteur:

$$\alpha + \beta + \Delta\phi(B) = n.2\pi \quad (13)$$

Ou encore

$$\alpha + \beta + 2\pi \frac{\phi_a}{\phi_0} = n.2\pi \quad (14)$$

Cette condition est toujours satisfaite si l'anneau est entièrement supraconducteur, en particulier en appliquant un courant de mesure  $I$  le courant  $i$  s'ajuste automatiquement pour satisfaire cette condition.

En l'absence d'un courant de mesure les différences de phase dans les jonctions sont égales car c'est le même courant qui y circule, dans ce cas:

$$\alpha = \beta = \pi \left[ n - \left( \frac{\phi_a}{\phi_0} \right) \right] \quad (15)$$

Ce n'est plus le cas lorsqu'un courant de mesure circule, dans la jonction X le courant est  $(i - \frac{1}{2}I)$  et dans la jonction W  $(i + \frac{1}{2}I)$ . Comme la somme  $\alpha + \beta$  est constante, la diminution de courant d'un côté correspond à une augmentation de l'autre:

$$\begin{aligned}\alpha &= \pi \left[ n - \left( \frac{\phi_a}{\phi_0} \right) \right] - \delta \\ \beta &= \pi \left[ n - \left( \frac{\phi_a}{\phi_0} \right) \right] + \delta\end{aligned}\tag{16}$$

où  $\delta$  dépend du courant  $I$ . Comme les jonctions sont des jonctions de Josephson:

$$\begin{aligned}i - \frac{1}{2}I &= i_c \sin \left[ \pi \left( n - \left( \frac{\phi_a}{\phi_0} \right) - \delta \right) \right] \\ i + \frac{1}{2}I &= i_c \sin \left[ \pi \left( n - \left( \frac{\phi_a}{\phi_0} \right) + \delta \right) \right]\end{aligned}\tag{17}$$

Nous nous sommes intéressé au comportement du SQUID lorsque  $I$  augmente, on élimine donc  $i$  par soustraction:

$$\begin{aligned}I &= i_c \left\{ \sin \left[ \pi \left( n - \left( \frac{\phi_a}{\phi_0} \right) + \delta \right) \right] - \sin \left[ \pi \left( n - \left( \frac{\phi_a}{\phi_0} \right) - \delta \right) \right] \right\} \\ &= 2i_c \cos \left[ \pi \left( n - \left( \frac{\phi_a}{\phi_0} \right) \right) \right] \sin \delta\end{aligned}\tag{18}$$

Le signe du membre de droite ne représente pas physiquement une situation différente, on peut donc réécrire:

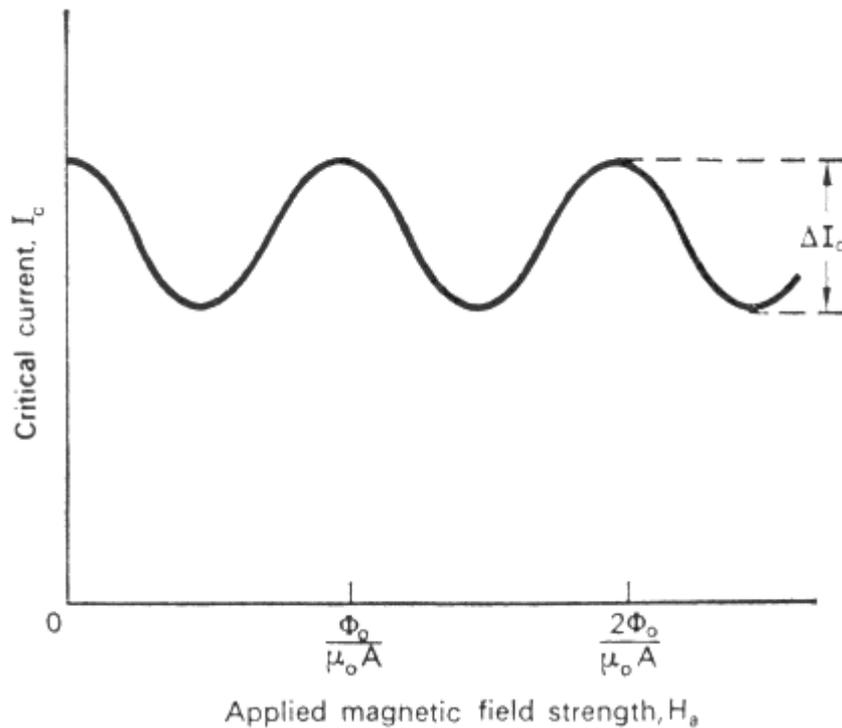
$$I = 2i_c \left| \cos \left[ \pi \left( n - \left( \frac{\phi_a}{\phi_0} \right) \right) \right] \sin \delta \right| = 2i_c \left| \cos \pi \frac{\phi_a}{\phi_0} \cdot \sin \delta \right|\tag{19}$$

Or  $\sin \delta$  ne peut dépasser l'unité, donc l'équation (19) ne peut être satisfaite (et tout l'anneau reste supraconducteur) que si:

$$I \leq 2i_c \left| \cos \pi \frac{\phi_a}{\phi_0} \right| \text{ donc } I_c = 2i_c \left| \cos \pi \frac{\phi_a}{\phi_0} \right|\tag{20}$$

On voit donc que lorsqu'un champ est appliqué le courant critique mesuré du SQUID dépend périodiquement de l'intensité du champ, passant par un maximum lorsque le champ appliqué est tel qu'il produit un flux  $\phi_a$  dans la boucle multiple entier d'un quantum de flux  $\phi_0$ .

La figure IV.2 (c) décrit  $I_C$  de  $\phi_a$  pour une géométrie où  $i_c L \ll \phi_0$ . Il existe cependant des cas où  $i_c L > \frac{1}{2} \phi_0$  et là, il y a un effet d'écrantage appréciable, dans ce cas l'amplitude de modulation



*Figure IV.4 : Modèle d'interférence pour la mesure d'un quantum de flux supraconducteur ( $L i_c > \phi_0$ ) par interféromètre*

est réduite à  $\Delta I_C = \frac{\phi_0}{L} \phi_0$  (figure IV.4).

#### 4. Effets de "Diffraction"

Bien que, comme nous l'avons vu précédemment la différence de phase produite dans une jonction par le champ soit négligeable, le courant critique d'une jonction est très sensible au champ magnétique. Le courant critique  $I_C$  d'une jonction Josephson dans un champ parallèle au plan de la jonction est lui même fonction périodique de l'intensité du champ, passant par un minimum lorsque le flux dans la jonction est un nombre entier de quantum de flux. L'équation

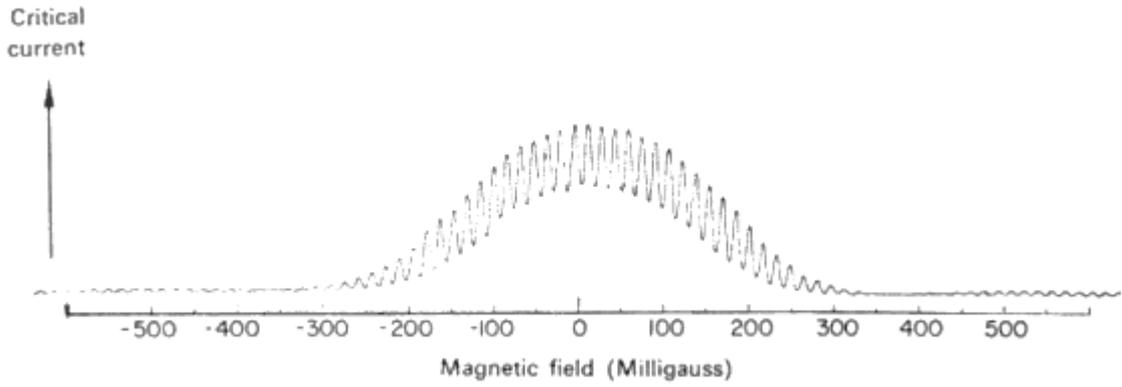


Figure IV.5 : Trace du modèle d'interférence montrant une modulation de l'interférence par diffraction [116]

$$I_C = 2i_C \left| \cos \pi \frac{\phi_a}{\phi_0} \right| \quad (21)$$

donnant le courant critique d'un SQUID (deux jonctions faibles en parallèle) a exactement la même forme que celle de Fraunhofer donnant la figure d'interférence de deux fentes parallèles. Si on fait les analogies  $I_C$  -  $A$  amplitude de l'oscillation optique,  $i_C$  -  $a$  l'amplitude de chacun des faisceaux et  $\pi\phi_a / \phi_0$  la demi différence de phase entre les deux faisceaux interférant. On a dans le cas optique:

$$a = a_0 \frac{\sin \beta}{\beta} \quad (22)$$

Par analogie on imagine que le courant critique  $i_C$  de la jonction dépend du champ de la manière suivante:

$$i_C = i_C(0) \left| \frac{\sin \pi \frac{\phi_j}{\phi_0}}{\pi \frac{\phi_j}{\phi_0}} \right| \quad (23)$$

où  $\phi_j$  est le flux du champ appliqué passant dans l'aire de la jonction. (Ceci serait calculable comme précédemment).

## 5. SQUID DC :

C'est essentiellement ce qui est décrit ci-dessus, un montage à deux jonctions de liens faibles comme dans la figure IV.6.

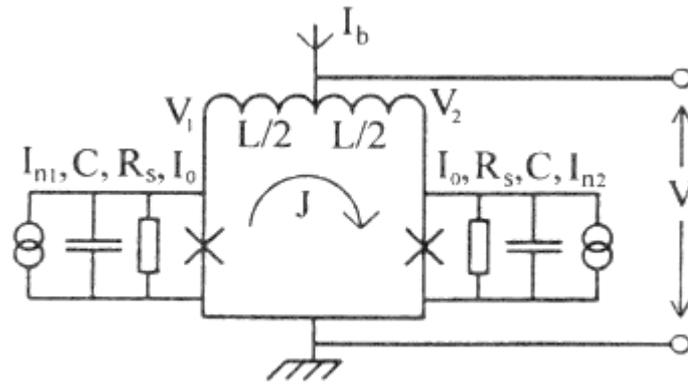


Figure IV.6 : DC SQUID

Caractéristiques courant-tension et tension-flux du SQUID DC dans la figure IV.7

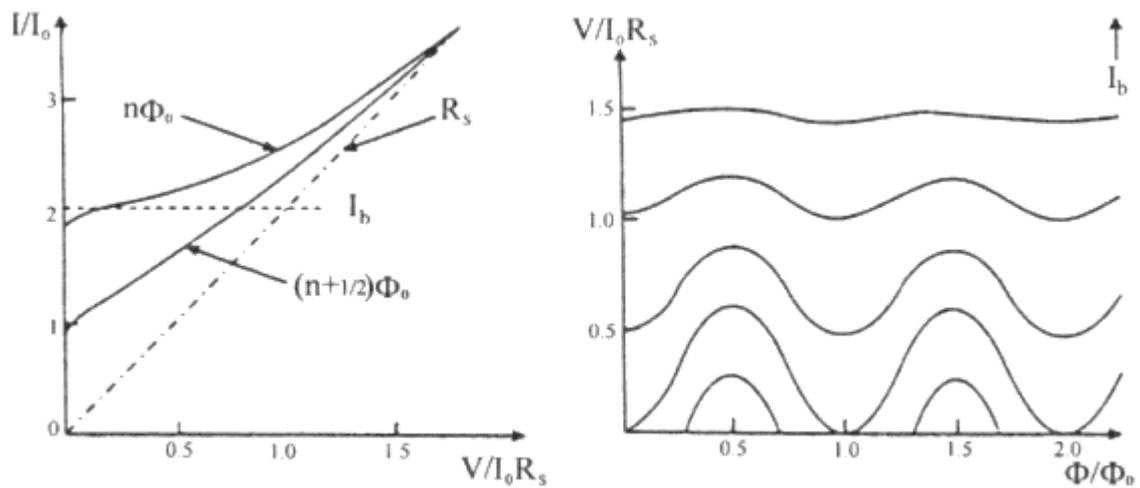


Figure IV.7 : Caractéristiques courant-tension et tension-flux

## 6. SQUID RF :

Représentation schématique du SQUID RF

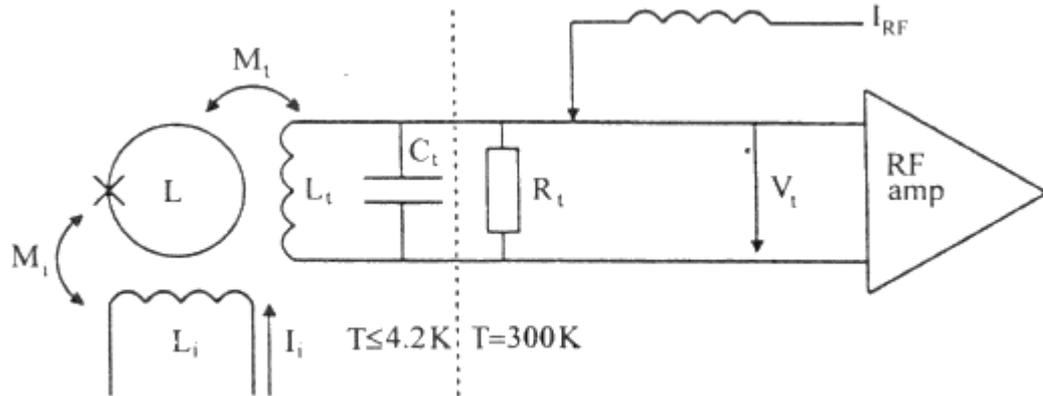


Figure IV.8 : Schéma électronique RF du SQUID

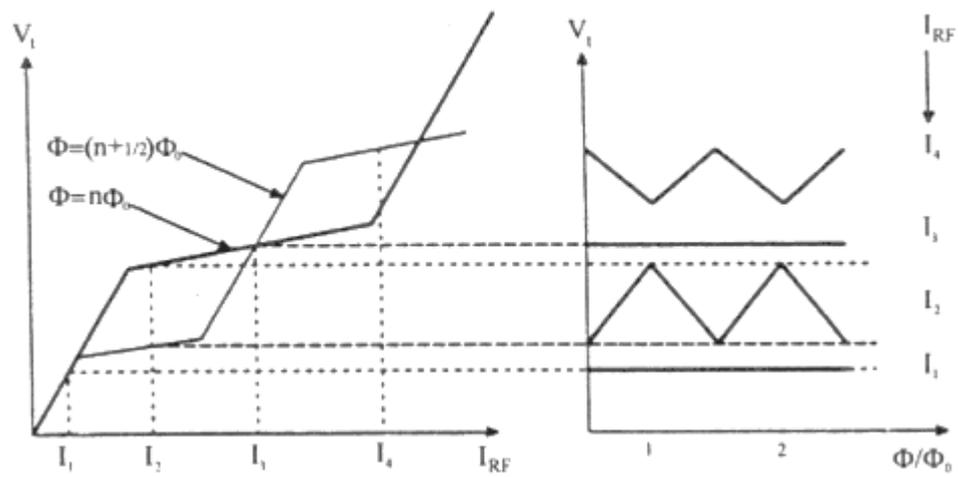


Figure IV.9 : caractéristiques d'un SQUID RF

**Chapitre 5 :**

**Mesures expérimentales**

**Résultats**

**Discussions**

# Conditions expérimentales

Les résultats présentés dans ce chapitre concernent des mesures effectuées sur deux échantillons de  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Br, l'un hydrogéné appelé H8-Br et l'autre complètement deutéré appelé D8-Br.

L'échantillon H8-Br est un cristal simple de dimensions  $\sim 0,7 \times 0,7 \times 0,2 \text{ mm}^3$ .

L'échantillon D8-Br est un cristal simple de dimensions  $\sim 1 \times 1 \times 0,25 \text{ mm}^3$ .

La susceptibilité magnétique AC et l'aimantation magnétique DC de la phase supraconductrice sont mesurées après exécution d'une série de traitements thermiques à l'échantillon. Dans tous les cas de mesures le champ est perpendiculaire aux plans conducteurs de l'échantillon.

La procédure d'exécution est comme suit :

1. Chaque mesure avec refroidissement en champ nul (Zero Field Cooled ou ZFC en anglais) est précédée par une remise à zéro de l'aimant supraconducteur de façon que son champ rémanent soit inférieur à  $1\mu\text{T}$  ;
2. Dans un premier temps, l'échantillon est refroidi depuis la température ambiante jusqu'à 2K à différentes vitesses : rapide (pratiquement quench), lente et très lente ;
3. Une mesure de la susceptibilité AC est effectuée entre 2 K et 15 K ;
4. L'échantillon est refroidi à 2 K (20 K/mn) et un cycle d'hystérésis magnétique est enregistré avec un champ magnétique maximum appliqué compris entre 1 KG et 20 KG ;
5. L'échantillon est réchauffé jusqu'à une température  $T_a$  pendant un certain temps  $\Delta t_w$  ; comme il s'agit pratiquement d'un recuit, nous parlerons de temps et de température de recuit ;
6. Après le recuit, les étapes 4 et 5 sont répétées avec modifications éventuelles de  $T_a$  et  $\Delta t_w$ .

Les résultats sont présentés en trois parties : une première partie qui traite de la ligne d'irréversibilité de l'échantillon H8-Br, une deuxième partie qui traite de l'effet de la vitesse de refroidissement et de la température de recuit sur la susceptibilité AC de l'échantillon D8-Br et une troisième partie qui traite de la transition vitreuse dans l'échantillon D8-Br.

Pour les études de la ligne d'irréversibilité de l'échantillon H8-Br les conditions particulières de mesures sont les suivantes : l'échantillon est chauffé une première fois à une température donnée bien au-dessus de  $T_C$  puis refroidi à 2 K en utilisant deux vitesses de refroidissement différentes (rapide et lente) ; Ensuite un cycle d'hystérésis magnétique est enregistré avec un champ magnétique maximum appliqué de 20 KG ; La mesure du cycle d'hystérésis magnétique est répétée à différentes températures comprises entre 2 K et 12 K.

Pour l'effet de la vitesse de refroidissement et de la température de recuit, les conditions particulières sont celles décrites dans les étapes 1 à 6 avec  $T_a$  comprise entre 50 K et 220 K et le refroidissement à partir de l'ambiante effectué avec trois vitesses: très lente (0.05 K/mn), lente

(0.2 K/mn) et rapide (20 K/mn) ; pour le refroidissement très lent, la vitesse est réduite à 0.015 K/mn entre 110 K et 70 K.

Pour la transition vitreuse, les conditions particulières sont les suivantes :

La température de recuit  $T_a$  est comprise entre 65 et 110 K. Afin de bien observer le développement de l'ordre des groupes éthylène en fonction du temps à une  $T_a$  donnée, le temps de recuit cumulé  $t_a$  (somme des  $\Delta t_w$ ) varie de 30 s à 100 K à environ  $2 \times 10^6$  s à 65 K.

Chaque recuit est effectué comme suit :

- Les temps de recuit  $\Delta t_w$  s'étendent d'environ 20 s à 95 K à 12 h à 65 K ;
- A la fin de chaque intervalle  $\Delta t_w$  l'échantillon est rapidement refroidi (20 K/mn) jusqu'à 2K ;
- La susceptibilité AC  $\chi(T)$  ( champ AC  $h_{ac} = 3$  Oe et  $2 \text{ K} \leq T \leq 15 \text{ K}$ ) et le cycle d'hystérésis magnétique  $M_i(H)$  ( $0 < H < 1000$  Oe à  $T = 2$  K) sont ensuite mesurés ;
- L'échantillon est ensuite rapidement réchauffé (10 K/min) à la même  $T_a$  ;
- La même succession recuit-refroidissement-mesures est répétée.

La vitesse de refroidissement est limitée par la puissance de refroidissement du SQUID et peut apporter une erreur systématique dans l'origine du temps de recuit. Cette erreur peut être considérée comme négligeable au-dessous de 85 K environ.

# **Ligne d'irréversibilité**

Nous avons étudié l'effet de la vitesse de refroidissement sur la densité de courant critique  $J_C$  et la ligne d'irréversibilité  $H_{irr}(T)$ . Ces effets sont déduits de mesures d'aimantation sur un cristal supraconducteur organique  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Br dans sa forme non deutérée ou H8-Br.

Une des particularités du supraconducteur organique  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub> Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Br est l'existence d'une gamme étendue dans le plan de H-T où l'aimantation est entièrement réversible lorsque le champ varie [117]. Ce phénomène a été observé en premier dans les cuprates supraconducteurs et a suscité beaucoup d'intérêt pour les perspectives aussi bien technologiques que fondamentales.

La ligne d'irréversibilité  $H_{irr}(T)$  sépare l'état où l'aimantation est irréversible de l'état où l'aimantation est réversible avec disparition du courant critique  $J_C$ . A des valeurs de champ magnétique supérieures à  $H_{irr}$  il n'y a pas d'hystérésis de l'aimantation. L'aimantation est entièrement réversible pour des valeurs de champ magnétique supérieures à  $H_{irr}$  et inférieures au champ critique supérieur  $H_{C2}$ . La force d'ancrage est alors inférieure à la force de Lorentz et les vortex peuvent bouger librement pour une augmentation du champ magnétique ou de la température.

La ligne d'irréversibilité sépare donc le domaine où des vortex sont ancrés (par des défauts par exemple) de celui où ils sont libres de se déplacer. Le supraconducteur est alors dans un état d'équilibre où l'ancrage des vortex est faible ou nul. L'hystérésis résulte de l'ancrage des vortex, quand il n'y a aucun ancrage, le comportement magnétique du supraconducteur est parfaitement réversible.

La détermination de la ligne d'irréversibilité  $H_{irr}(T)$  est déduite d'une étude systématique des cycles d'hystérésis.  $H_{irr}(T)$  est défini comme le point où, à une température donnée, l'aimantation en fonction du champ magnétique ne présente plus de valeur double. La ligne d'irréversibilité peut également être déterminée à partir des courbes d'aimantation en fonction de la température.

La figure V.1 représente deux cycles d'hystérésis de l'aimantation de l'échantillon H8-Br mesurés à une température constante de 2 K après un refroidissement effectué avec deux vitesses différentes (lente et rapide). Cette figure montre que, pour une valeur donnée de la température, les branches du haut et du bas du cycle ( $M^+$  et  $M^-$ ) se rejoignent pour un champ  $H_{irr}$  qui dépend très fortement de la vitesse de refroidissement de l'échantillon.  $H_{irr}$  se décale vers une valeur plus basse lorsque le refroidissement de l'échantillon est plus rapide. Le maximum de l'aimantation et la surface du cycle diminuent avec l'augmentation de la vitesse de refroidissement.

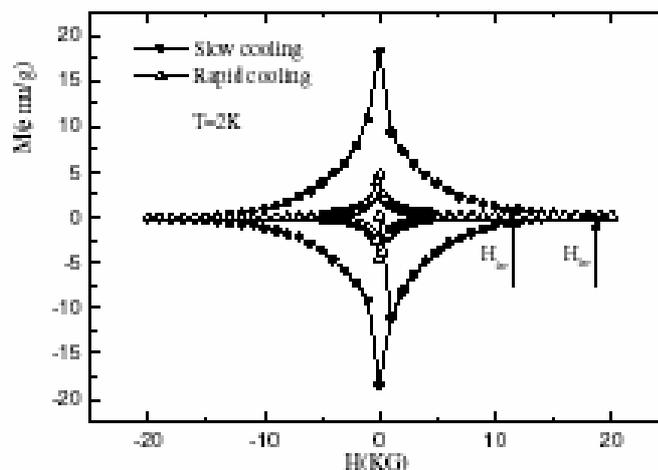


Figure V.1 : Cycle d'hystérésis de l'aimantation à 2K pour des refroidissements lent et rapide de  $H_8\text{-Br}$

La ligne d'irréversibilité déterminée à partir de l'analyse magnétique de mesure est tracée dans la figure V.2 en fonction de la température. Elle limite dans la région supraconductrice du plan H-T ( $H < H_{irr}$ ) la zone où l'aimantation  $M(H,T)$  montre un comportement irréversible correspondant à une densité de courant critique non nulle.

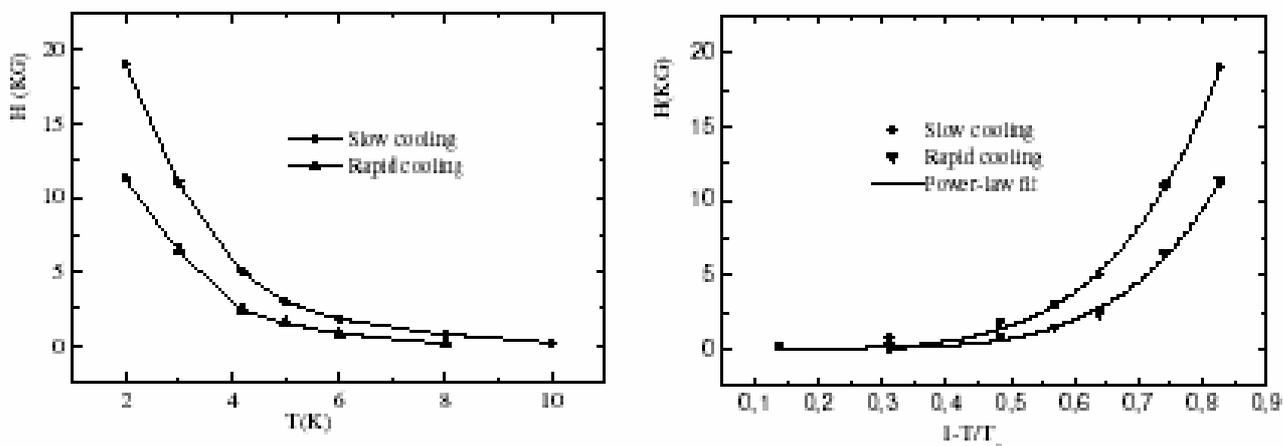


Figure V.2 : Champ d'irréversibilité  $H_{irr}$  en fonction de la température pour  $H_8\text{-Br}$ . La ligne continue sert de guide (courbe de gauche).

La courbe de droite représente les variations de  $H_{irr}$  en fonction de  $(1 - T/T_c)$  ; la ligne continue est un ajustement des données à une loi de puissances.

La ligne d'irréversibilité a une forte dépendance en température. Ceci peut mener à un fluage des vortex (flux-creep) important suite à l'activation thermique. La vitesse de refroidissement de l'échantillon a un effet dramatique sur la ligne d'irréversibilité. Pour le refroidissement rapide, la ligne d'irréversibilité est sous celle pour laquelle l'échantillon est refroidi lentement. L'aire de la phase supraconductrice ayant une densité de courant critique non nulle est réduite avec l'augmentation de la vitesse de refroidissement.

Le champ d'irréversibilité mesuré est aussi tracé fonction de  $(1-T/T_C)$ . Les courbes obtenues

montrent une dépendance en loi de puissance  $H \propto \left(1 - \frac{T}{T_C}\right)^m$  (ligne continue dans courbe de droite de la figure V.2).

La ligne d'irréversibilité d'un supraconducteur organique, tel que H8-Br, peut être bien décrite dans le cadre de la théorie tridimensionnelle de la fusion des vortex [81] (donnant lieu à une phase de liquide de vortex). Les cuprates supraconducteurs à haute  $T_C$  montrent des évidences pour une transition de fusion des vortex. Le composé organique H8-Br ressemble aux cuprates supraconducteurs à haute  $T_C$  par sa structure de couches supraconductrices faiblement couplées, mais en diffère par sa température critique plus basse d'un ordre de grandeur et sa profondeur de pénétration environ quatre fois plus grande. Un refroidissement rapide pourrait introduire un désordre structural et un élargissement de la transition supraconductrice. L'aimantation irréversible disparaît aux hautes températures; ceci peut être la conséquence de la création de nouveaux défauts par le refroidissement rapide.

Un autre paramètre qui dépend fortement de la vitesse de refroidissement est la densité de courant critique  $J_C$ . Celle-ci peut être estimée des mesures magnétiques d'hystérésis en utilisant le modèle de Bean [104]. La dépendance de  $J_C$  par rapport au champ magnétique est montrée, pour différentes températures, dans la figure V.3.  $J_C$  dépend fortement et de la température et du champ magnétique. Ceci peut être causé par un grand mouvement des vortex thermiquement activés.

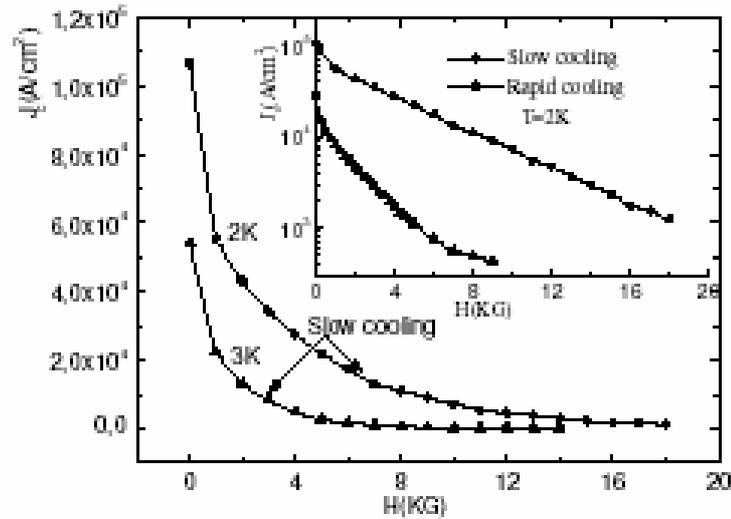


Figure V.3 : Densité du courant critique à 2K et 3K en fonction du champ magnétique pour un refroidissement lent. Encart :  $J_C$  en fonction du champ magnétique et de la vitesse de refroidissement à 2K en échelle semi-logarithmique

La densité de courant critique est estimée à  $1,07 \times 10^5$  A/cm<sup>2</sup> à 2 K et à champ nul pour le refroidissement lent. Cette valeur est plus élevée que celle de  $J_C$  à 3 K ( $5,38 \times 10^4$  A/cm<sup>2</sup>) dans les mêmes conditions de champ et de vitesse de refroidissement.  $J_C$  a une forte dépendance en champ entre zéro et 10 KG et atteint un plateau de l'ordre de  $1,5 \times 10^3$  A/cm<sup>2</sup> jusqu'à 20 KG pour 2 K. Le comportement de  $J_C$  pour 3 K est le même mais avec des valeurs plus faibles du courant critique.

L'encart de la figure V.3 est l'évolution de  $J_C$  à 2 K en fonction du champ et des vitesses de refroidissement. L'effet de la vitesse de refroidissement est très prononcé sur les valeurs de  $J_C$ . Il y a, à champ nul, un décalage de  $1,07 \times 10^5$  A/cm<sup>2</sup> au refroidissement lent à  $2,77 \times 10^4$  A/cm<sup>2</sup> en refroidissement rapide de l'échantillon. La forte dépendance en température de la densité de courant critique peut être provoquée par le grand mouvement des vortex thermiquement activés dans H8-Br. Le nombre de vortex augmentant avec le champ magnétique appliqué, une diminution forte de  $J_C$  avec le champ magnétique peut être expliquée par un comportement d'ancrage collectif des vortex. Tous les défauts n'ancrent pas forcément un vortex, car l'interaction entre les vortex domine sur l'énergie d'ancrage partout où les défauts sont trop près les uns des autres. Ceci montre l'importance de l'interaction entre vortex voisins dans la limitation de leur mouvement.

# **Effet de la vitesse de refroidissement et de la température de recuit**

Les mesures de susceptibilité AC faites, sur l'échantillon D8-Br, après un refroidissement initial à partir de l'ambiante jusqu'à 2K avec différentes vitesses (rapide (quench), lente et très lente) sont représentées en figure V.4. Cette figure montre que la température critique augmente quand la vitesse du refroidissement initial décroît. D'autre part, la fraction du volume supraconducteur, identifiée par la partie réelle  $\chi'$  de la susceptibilité AC à 2 K, diminue quand la vitesse augmente. Su et al [36] ont attribué cet effet au quench de la phase antiferromagnétique en suggérant que sa fraction de volume augmente par le refroidissement rapide.

La présence d'une phase antiferromagnétique avec une fraction de volume croissante ne peut pas expliquer la réduction de la fraction du volume supraconducteur. Dans les supraconducteurs à haute température critique  $T_C$ , la phase antiferromagnétique disparaît généralement pour laisser la place à la phase supraconductrice lorsque le dopage des plans supraconducteurs varie. Dans ces composés [118], les impuretés des atomes perturbent l'ordre des paramètres du réseau et l'ordre antiferromagnétique. Ces résultats suggèrent que ces désordres peuvent influencer la  $T_C$  et la fraction de volume supraconducteur.

D'autres auteurs [119] suggèrent une transition de verre de spin (« spin glassy transition ») pour expliquer la fraction du volume de supraconductivité. Ces auteurs expliquent le phénomène par la compétition des liaisons d-wave avec les liaisons s-wave.

Les variations des paramètres de maille introduites par la transition structurale, qui apparaît autour de 80 K, sont très faibles pour expliquer ces effets de la vitesse de refroidissement.

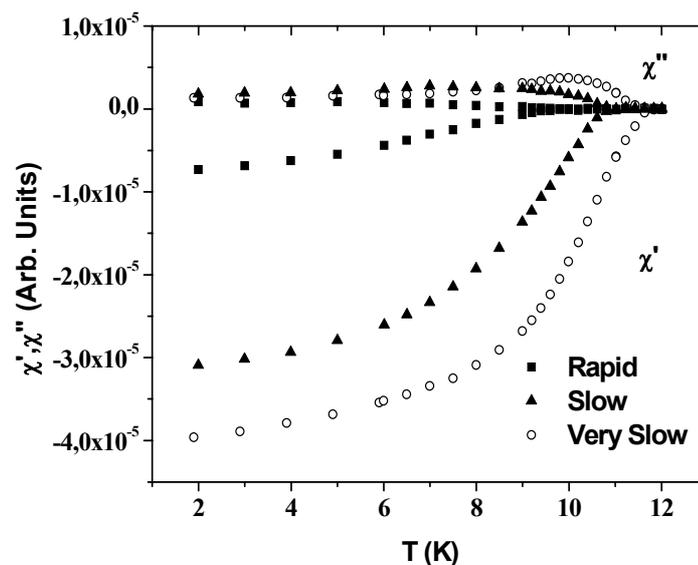
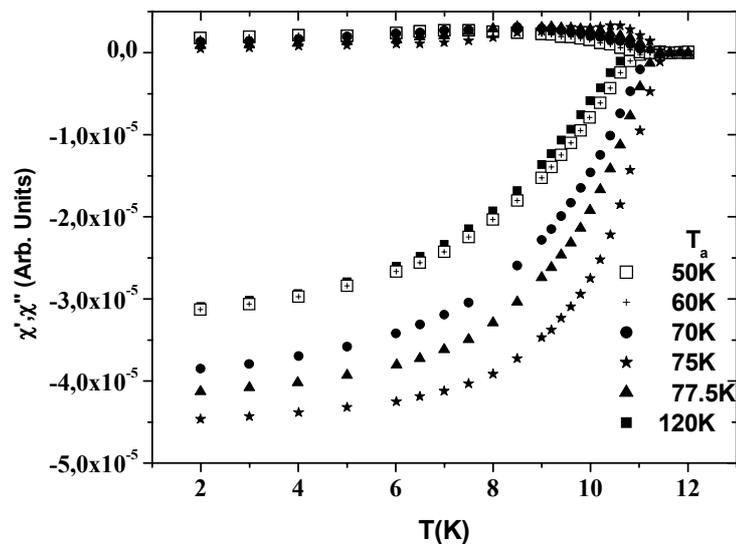


Figure V.4: Mesures de susceptibilité AC en mode ZFC après le premier refroidissement à partir de la température ambiante jusqu'à 2 K à différentes vitesses : rapide (pratiquement quench), lent et très lent.

Pour essayer de clarifier ce point, nous avons effectué plusieurs mesures de cycles de recuit à des températures voisines de 80K en variant à chaque fois le temps de recuit à cette température fixée.

La figure V.5 montre les mesures de susceptibilité AC faites après une vitesse de refroidissement initial lente et un recuit de trois (03) heures à  $T_a$  variant entre 50 et 120K. La figure V.6 montre le même type de mesures mais avec une vitesse de refroidissement initial très lente et un recuit de trois (03) heures pour une température de recuit  $T_a$  variant entre 80 et 220K.

Dans la figure V.5, la valeur de  $\chi'$  à 2 K montre que la fraction de volume supraconducteur augmente quand  $T_a$  varie de 50 à 77.5 K et chute pour 120K. Le même résultat a été obtenu en figure V.6 où la plus faible fraction de volume supraconducteur a été obtenue pour  $T_a$  égale à 100 K et 120 K et la plus élevée des valeurs est obtenue pour  $T_a$  égale à 220K. Ces valeurs sont toutefois inférieures à celles obtenues pour  $T_a$  comprise entre 70 K et 77.5 K (Figure V.5).



*Figure V.5: Mesures de susceptibilité AC en mode ZFC après un refroidissement initial à vitesse lente et un recuit à  $T_a$  (variant de 50 K à 120 K) pendant 3 heures et à une vitesse de refroidissement de 2 K à 10 K/mn.*

Ces résultats ne concordent pas avec les mesures susceptibilité DC obtenues par Su *et al.* [36]. La Figure III.16 du chapitre 3 montrant les résultats de ces auteurs est reprise ici en tant que figure V.7 pour la commodité de la discussion. Cette figure montre que la fraction de volume change seulement quand  $T_a$  est comprise entre 78 K et 100 K. Pour  $T_a \leq 78$  K les courbes se confondent et correspondent au maximum de la fraction de volume supraconducteur. Pour  $T_a \geq 100$  K les courbes se confondent et correspondent au minimum de la fraction de volume

supraconducteur. Avec l'hypothèse que l'état ordonné du système correspond au maximum de la

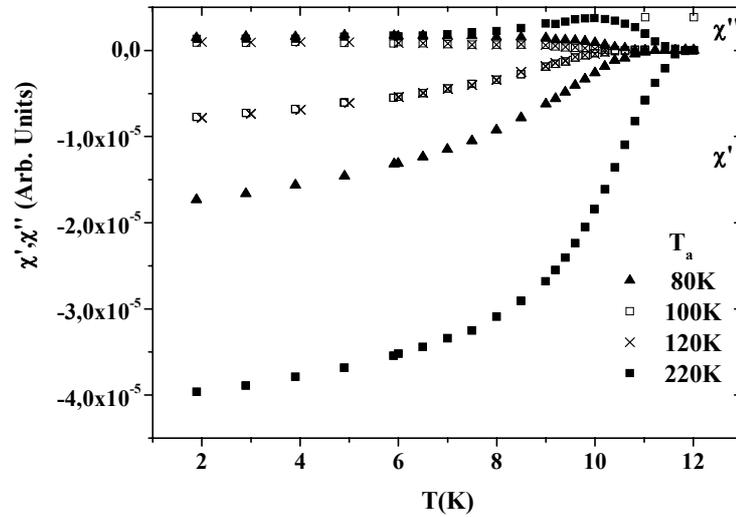


Figure V.6: Mesures de susceptibilité AC en mode ZFC après refroidissement à vitesse très lente, recuit à  $T_a$  (variant de 80 K à 220 K) durant 3 heures et refroidissement à 2 K à 10 K/mn.

fraction du volume supraconducteur, les résultats de Su *et al.* montrent aussi que le recuit augmente le désordre lorsque  $T_a$  est comprise entre 78 K et 100 K et ne change rien pour

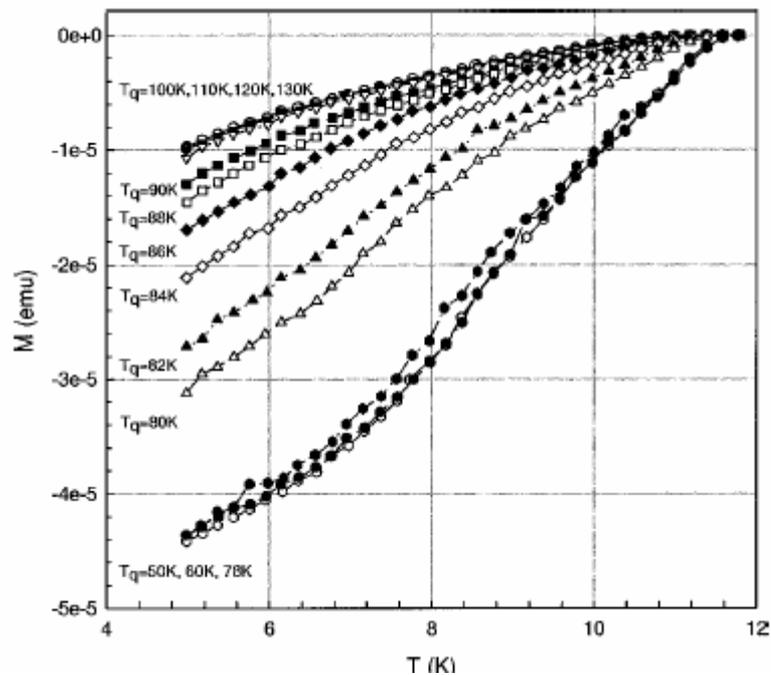


Figure V.7: Aimantation DC en fonction de la température avec un champ de 1 Oe pour un échantillon recuit à différentes températures  $T_q$  (correspondant à  $T_a$ ) [36].

$T_a \leq 78$  K. Nos mesures montrent au contraire que le recuit améliore l'ordre en augmentant  $T_a$  jusqu'à 77.5 K pour une vitesse de refroidissement initial lente. Au-delà de 77.5 K le système retrouve son état désordonné initial. Par contre lorsque la vitesse de refroidissement initial est très lente, l'ordre n'est amélioré que lorsque  $T_a$  est égale à 220 K.

Ainsi, l'échantillon peut conserver un certain état de désordre lorsqu'il est refroidi à partir de la température ambiante et que la vitesse de refroidissement n'est pas assez lente. Cet état de désordre peut être diminué par des recuits à des températures proches et inférieures à celle de la température de transition structurale de 80 K (75 K pour nos mesures). Par contre, lorsque la vitesse du refroidissement initial est très lente, l'échantillon a eu le temps de s'ordonner au maximum et tout recuit a pour conséquence de rajouter du désordre sauf lorsqu'il est effectué à une température aussi haute que 220 K. La nature et l'origine de cet ordre ou désordre sont clairement liées au comportement des paires de groupes éthylène et des configurations structurales qui peuvent en résulter. En particulier, une configuration en domaines, comparables à celle des domaines magnétiques, peut en résulter et donner un comportement de type granulaire. Ces domaines peuvent être des zones où les groupements éthylènes auraient une des deux configurations possibles (soit chaise, soit bateau). C'est ce qui sera analysé avec plus de détails dans le paragraphe suivant.

# **Transition vitreuse et supraconductivité granulaire**

La figure V.8 montre à la fois la partie réelle  $4\pi\chi$  (courbes inférieures) et la partie imaginaire normalisée  $\chi''/\chi_{(2K)}$  (courbes supérieures) de la susceptibilités AC en fonction de la température, mesurée selon la procédure décrite plus haut, et correspondant à des temps de recuit  $t_a$  compris entre 1 et 300 minutes pour 75 K et entre 1 et 7260 minutes pour 69 K. Le facteur de champ démagnétisant pour la géométrie de notre échantillon (parallélépipède) est  $N \approx 0,65$  [120,121]. Le temps de recuit le plus long donne  $-4\pi\chi (1-N) \approx 0.84$  à  $T_a = 69$  K pour. Cette valeur, inférieure à la valeur maximale possible (donnée par  $-4\pi\chi (1-N) = 1$ ) peut être due au fait que le rapport  $\lambda / r$  ne soit pas infini.

Contrairement à la figure III.7, nous observons un élargissement notable de la transition supraconductrice, particulièrement surtout pour les temps de recuit courts. Cela est aussi vrai pour les cas de refroidissement les plus rapides. De plus, comme illustré par la susceptibilité imaginaire  $\chi''(T)$  (courbes supérieures), l'élargissement est accompagné par des pertes magnétiques considérables, en particulier pour les temps de recuit courts. Dans les systèmes homogènes, des hystérésis négligeables peuvent être obtenues pour des mesures à champs plus petit que le premier champ critique ( $H_{C1}(2\text{ K}) \approx 20$  Oe) [122]. L'explication la plus plausible pour de tels effets d'hystérésis serait la présence de faibles liens entre grains adjacents où seraient ancrés des vortex Josephson.

L'élargissement observé ne peut pas être expliqué par des inhomogénéités dans la température critique  $T_c$  mais plutôt par un comportement granulaire comme celui observé dans les matériaux SHTC pour les raisons suivantes :

- Pour  $\lambda(T) \gg r$ ,  $\chi$  varie en  $(\lambda / r)^2$  et comme  $r$  a une grande distribution et tend vers zéro lorsque  $t_a$  tend vers zéro, l'élargissement de la transition est naturel [ 82,94 ] ;
- L'élargissement de la transition est aussi une conséquence de la distribution et de la dépendance en température des champs critiques Josephson ;
- Des variations fortes de  $T_c$  ont lieu lorsque  $r$  devient comparable à la longueur de cohérence  $\xi$  ; Toutefois, pour des supraconducteurs de type II extrêmes comme notre échantillon ( $\kappa = \lambda / \xi > 140$ ,  $\lambda \approx 0.7 \mu\text{m}$  [123] ), des grains (clusters) isolés de telle taille sont difficile à détecter par des mesures magnétiques courantes.

De plus, la figure V.8 montre la croissance de la valeur absolue de  $\chi$  (pour  $T = 2$  k) lorsque  $t_a$  croît, ce qui signifie que le rayon moyen  $r$  des grains supraconducteurs croît aussi avec  $t_a$  [120].

La figure V. 9 représente la courbe de première aimantation « virgin curve » du cycle d'hystérésis de  $M_i$  en fonction de  $H$  à 2 K pour deux températures  $T_a = 75$  et 69 K et après avoir suivi les mêmes procédures de recuit que dans la figure VI.8.  $M_p$  est le pic de l'aimantation du

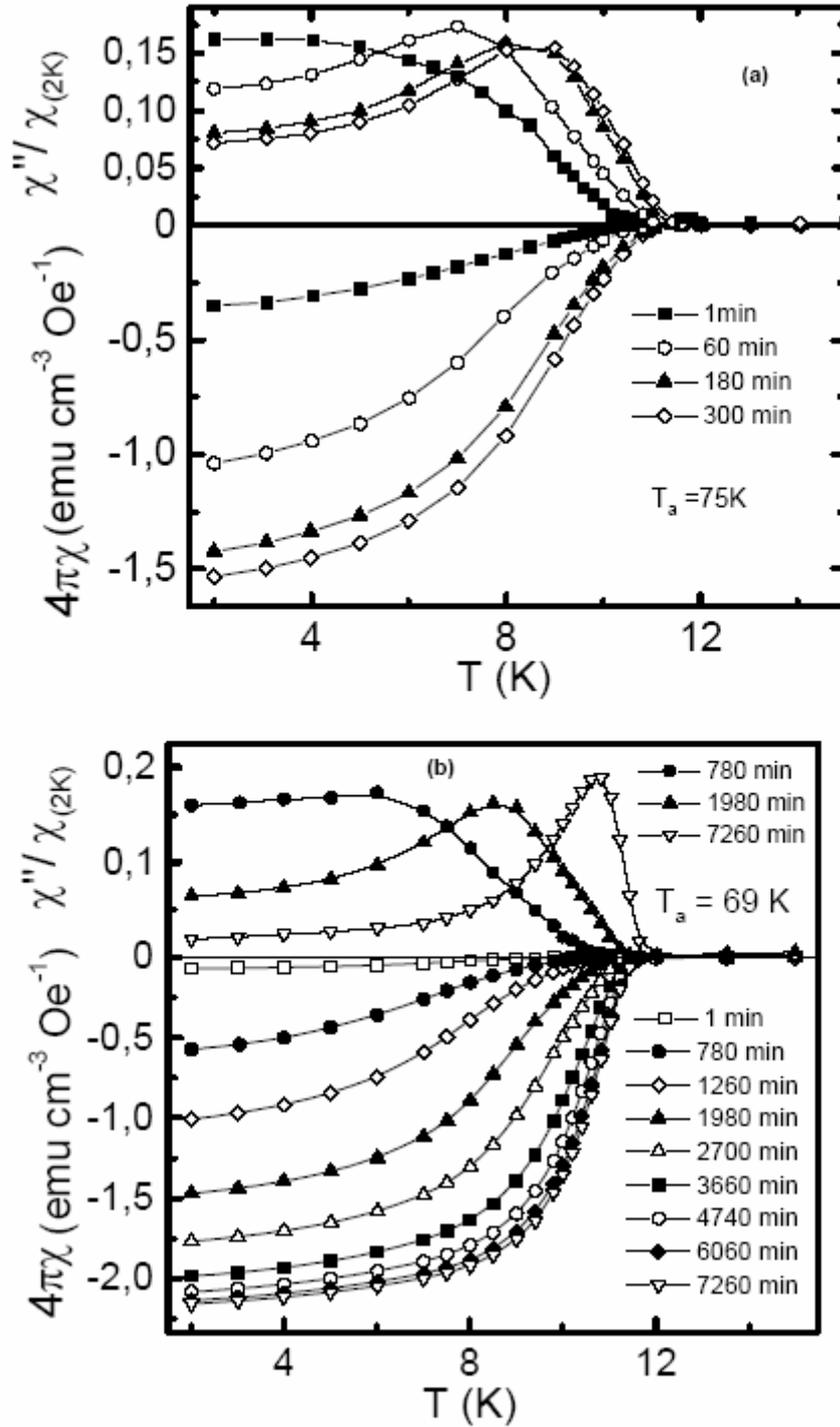


Figure V.8 : Parties réelles ( $4\pi\chi$  en phase, partie inférieure) et parties imaginaires ( $\chi''/\chi_{(2K)}$  en quadrature, partie supérieure) de la susceptibilité AC ( $h_{AC} = 3$  Oe) en fonction de la température, tracées après un recuit à  $T_a = 75$  K (a) et à  $T_a = 69$  K (b), durant les temps décrit par la légende, et un refroidissement rapide à 2 K. Les lignes pleines servent de guides pour les yeux.

cycle. Ici aussi, nous observons une augmentation graduelle de  $M_i$  lorsque  $t_a$  croît. De plus, de la dépendance de  $M_i$  avec  $H$ , nous déduisons que la force d'ancrage augmente aussi avec  $t_a$ .

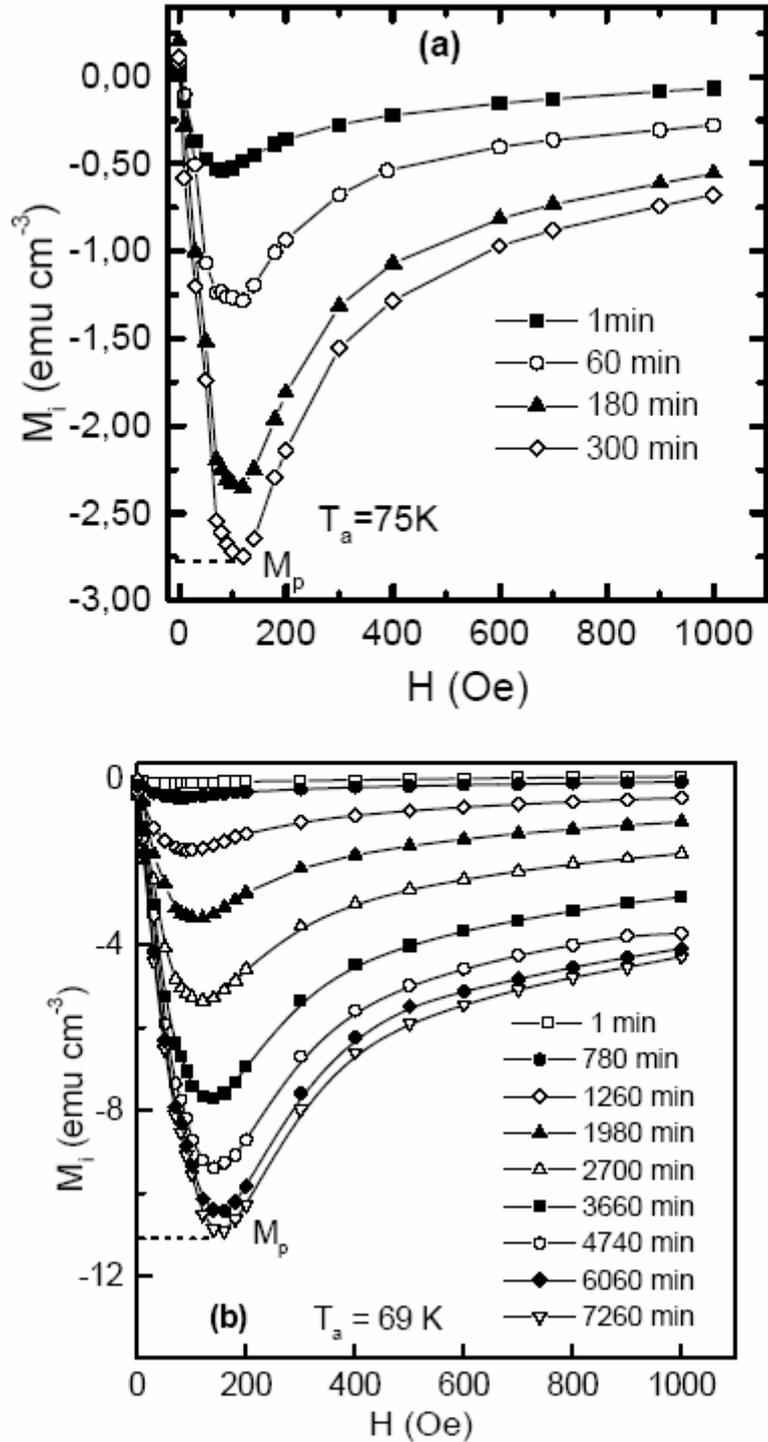
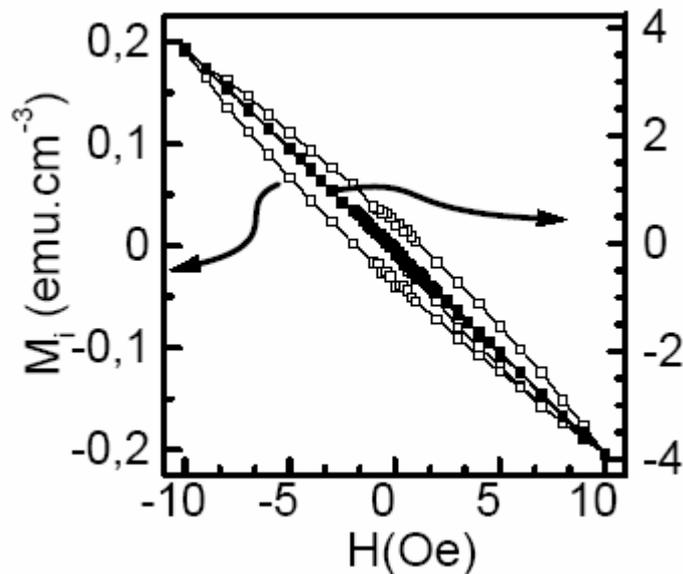


Figure V.9 : Aimantation  $M_i$  en fonction de  $H$ , mesuré à 2 K, après les mêmes recuits à  $T_a = 75 \text{ K}$  (a) et à  $T_a = 69 \text{ K}$  (b) que dans la figure V.8. La valeur au pic d'aimantation est notée  $M_p$ .

La figure V.9(c) est un cycle d'hystérésis complet à bas champ magnétique appliqué pour deux recuits représentatifs:  $t_a \approx 5$  et 7260 minutes à  $T_a = 69 \text{ K}$  (la différence est d'environ 18 entre les échelles verticales correspondantes). Le comportement à bas champ  $H$  de l'état le plus recuit

(symboles pleins) est clairement quasi réversible et linéaire (dans les limites de l'expérience), alors que l'état gelé (quenché ;  $t_a \approx 5$  secondes, symboles ouverts) montre une forte irréversibilité même à un champ magnétique appliqué aussi petit que 1 Oe. Pour les mêmes raisons physiques que pour la susceptibilité, l'existence d'hystérésis reflète l'accroissement de l'effet des liens faibles dans le cas des temps de recuit courts. L'augmentation de  $M_i$ , et de l'énergie d'ancrage correspondante, avec  $t_a$  peut aussi être expliquée par la diminution graduelle du nombre de tels liens faibles (correspondant à une augmentation de  $r$ ) lorsque  $t_a$  croît. Finalement, tous ces résultats confirment que les grains supraconducteurs et les grains non supraconducteurs sont très enchevêtrés. D'autres mesures analogues à celles des figures V.8 et V.9 ont été réalisées à d'autres températures de recuit dans la gamme  $65 \text{ K} < T_a < 110 \text{ K}$ .



*Figure V.9(c) : Cycle d'hystérésis complet au voisinage de 0 Oe pour  $t_a \approx 5$  sec (échelle de gauche) et  $t_a = 7260$  min (échelle de droite) à  $T_a = 69 \text{ K}$  (La différence entre les deux échelles verticales est de l'ordre de 18).*

Nous présentons maintenant dans la figure V.10 le cycle d'hystérésis à 2 K de l'échantillon D8-Br à trois valeurs du champ (1 kOe, 80 Oe et 10 Oe) tracé après avoir refroidi directement de 120 K à 2 K avec une vitesse de refroidissement intermédiaire approximativement égale à 1 K/min. Contrairement au cas de l'YBCO (cf. la figure III.10), ici on trouve des cycles d'hystérésis, même à des champs magnétiques  $H \leq 10$  Oe, dont l'aire augmente progressivement jusqu'à notre plus haut champ de mesure. C'est une preuve supplémentaire de l'existence de jonctions Josephson très distribuées à travers l'échantillon.

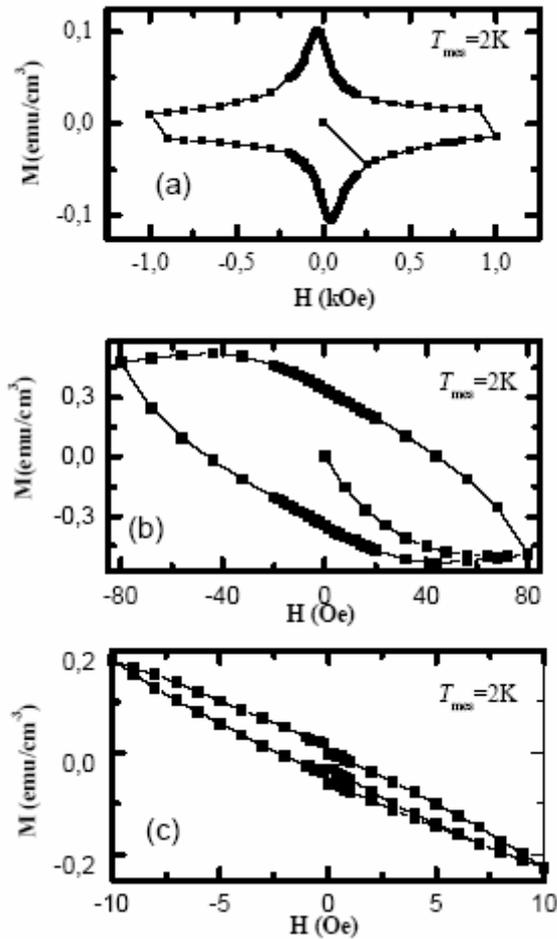


Figure V.10 : Cycle d'hystérésis de l'échantillon D8-Br à trois valeurs différentes du champ. Ici l'échantillon est refroidi à une vitesse d'environ 1 K/min. Ce qui est important est le fait que nous observons l'hystérésis à  $H$  aussi petit que 10 Oe (c). C'est une forte indication de la présence des effets granulaires et Josephson.

La figure V.11 représente la susceptibilité AC,  $\chi$  (échelle de gauche, symboles vides) et le pic d'aimantation  $M_p$  (échelle de gauche, symboles pleins) en fonction du temps de recuit aux températures 72, 69 et 65 K. Les courbes de 69 et 72 K permettent de déduire les propriétés suivantes :

- 1) La relaxation est plus rapide pour  $\chi$  que pour  $M_p$  ;
- 2)  $\chi$  et  $M_p$  tendent vers la saturation ; Les valeurs limites à la saturation sont notées  $\chi_s$  et  $M_s$  respectivement ;

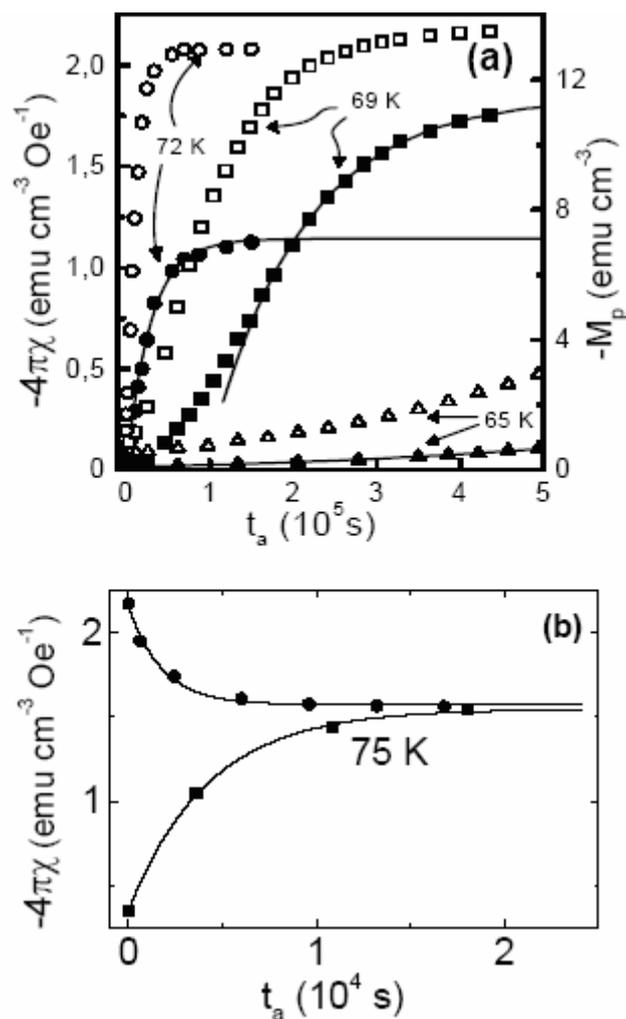


Figure V.11 : (a) Pic d'aimantation  $M_p$  (symboles plein, échelle de droite) et susceptibilité  $\chi$  (symboles ouverts, échelle de gauche) à 2 K en fonction du temps de recuit à  $T_a = 65$  (triangles), 69 (carrés) et 72 K (cercles). Notons que au-dessus de 69K les deux quantités tendent vers une saturation ( plus rapide pour  $\chi$ ). Les lignes représentent l'ajustement des courbes (cf.le texte). Les valeurs asymptotiques déduites par le fit sont appelées  $M_s$  et  $\chi_s$ .

(b) L'état de relaxation ne dépend pas du fait que cet état soit atteint après un recuit à 69K suivi des recuits à 75 K (valeurs supérieures à la saturation ou cercles pleins) ou par des recuits directement effectués à 75K (valeurs inférieures à la saturation ou carrés pleins).

- 3)  $\chi_s$  est presque le même pour 72 et 69 K tandis que  $M_s$  change d'un facteur presque égal à deux;
- 4) Plus fondamentalement, ces valeurs à la saturation sont reproductibles et indépendantes de l'histoire thermique antérieure (Figure V.11b); Cela suggère qu'ils correspondent à un état thermodynamique stable.

En analysant les courbes à 69 K, Nous avons trouvé que les deux quantités  $\chi$  et  $M_p$  suivent deux régimes de relaxation en fonction de  $t_a$  :

- Premièrement, un régime décrit par une loi de puissance (c.-à-d.,  $t^{-\alpha}$ ) aux temps courts ; Ce régime est dominant au-dessous de 66 K, mais devient pratiquement inaccessible au-dessus de  $T_a = 72$  K (à cause de la vitesse de réchauffement et de refroidissement) ; Il est clairement illustré par les courbes de 65 K qui révèlent aussi, au dessous d'environ 69 K, un ralentissement considérable de la relaxation vers les basses vitesses ;

- Deuxièmement, un régime au temps long décrit par une loi exponentielle étirée  $\propto \left(1 - \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta\right]\right)$  (lignes continues sur les courbes  $M_p$ ) ; Il correspond à la limite de la saturation citée plus haut ; Ce régime est dominant au-dessus de 72 K mais hors de portée expérimentalement au-dessous de 63-64 K (il nécessiterait un temps de recuit cumulé  $t_a$  de plusieurs années).

Un tel comportement est commun dans d'autres domaines de la physique. Il est connu sous le

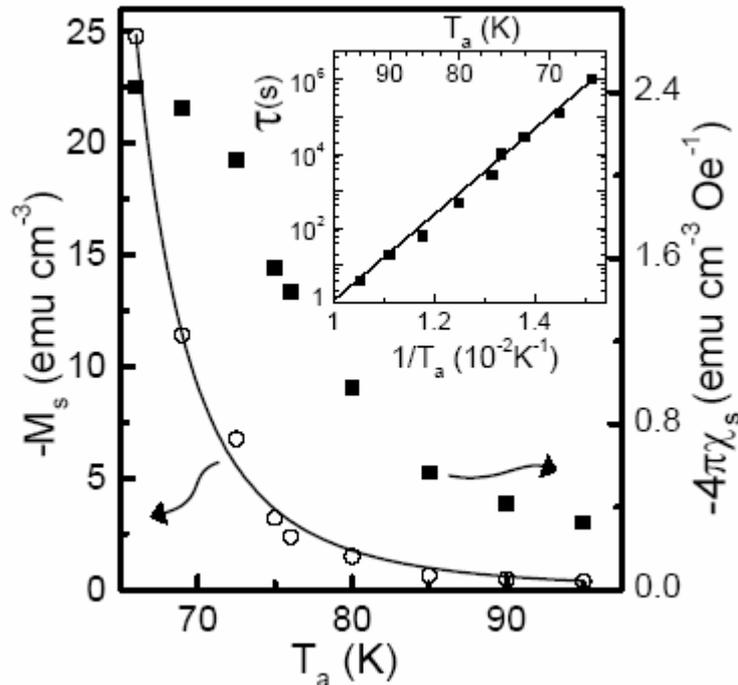


Figure V.12 : Valeurs de saturation  $M_s$  et  $\chi_s$  en fonction de la température de recuit  $T_a$ . Comme illustré par la ligne solide,  $M_s$  suit une loi d'échelle (voir texte). L'insert est un échelle semi-logarithmique de temps de la relaxation en fonction de  $1/T_a$  : Dédit de la fonction de fit, exponentiel étiré de la figure V.11, avec  $\beta \approx 1$  pour  $T_a > 69$  K et  $\beta \approx 0.5 \pm 0.1$  pour 66 K. La ligne continue représente l'ajustement avec la fonction Arrhenius (voir texte).

terme de "croissance et coalescence". Dans les verres de spin (Spin Glasses) le régime de temps court est associé à une « structure granulaire fine » tandis que le régime de temps longs, appelé régime  $\alpha$ , définit le régime exponentiel et le régime d'exponentielle étirée [124,125]. En considérant le régime aux temps longs, nous trouvons un exposant  $\beta \approx 1$  pour  $T > 69$  K et  $\beta \approx 0.5 \pm 0.1$  à 66 K.

La figure V.12 représente la variation de  $M_s$  et de  $\chi_s$  calculés, en fonction de  $T_a$ , en extrapolant les courbes d'ajustement de la figure V.11. Les deux quantités varient tout à fait différemment en fonction de  $T_a$  : au-dessous de 70 K,  $\chi_s$  tend vers un plateau lorsque  $T_a$  décroît alors que  $M_s$  croît de plus en plus rapidement. Cela reflète une croissance anormale de la taille des grains lorsque  $T_a$  croît. En effet, les échelles de longueur sont très différentes pour les deux quantités : la susceptibilité  $\chi_s$  sature pour  $r \gg \lambda \approx 0.7 \mu\text{m}$  alors que l'aimantation  $M_s$  continue à croître jusqu'à  $r \approx R \approx 500 \mu\text{m}$  (modèle de Bean). De plus, on peut ajuster  $M_s$  avec une loi de la

forme :  $M_s = M_0 \left( \frac{T}{T_g} - 1 \right)^{-n}$  avec  $T_g \approx 55$  K,  $n \approx 3.2$  et  $M_0 \approx 0.16 \text{ emu.cm}^{-3}$  (ligne continue

dans la figure V.12). L'insert montre le temps de relaxation  $\tau$  (associé avec  $M_i$ ) en fonction de  $1/T_a$  dans une échelle semi-logarithmique.

La loi Arrhenius :  $\tau(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{U}{T}\right)$  ajuste remarquablement nos données, avec une énergie d'activation  $U$  d'environ 2660 K et une fréquence  $1/\tau_0$  d'environ  $2 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ . Notre valeur de  $U$  est en excellent accord avec les données RMN [126,33] entre 200 et 350 K. L'accord avec les mesures de résistivité est plus faible [107]. Toutefois, nos résultats diffèrent quantitativement et qualitativement d'autres mesures de transport [21]. La combinaison des fréquences RMN [126] et de notre échelle de temps montre que la loi en  $\exp(U/T)$  est suivie sur au moins 15 ordres de grandeur. La fréquence de relaxation est par contre plus faible de deux ordres de grandeur que celle déduite des mesures RMN. Cette différence pourrait être due à un effet isotopique.

#### 4. Conclusion

Dans la plupart des publications sur le sujet, les interprétations des mesures de la susceptibilité sont basées sur la formule classique de Meissner  $4\pi\chi = -v_s$  (où  $v_s \leq 1$  est la fraction de volume supraconducteur). De la même façon, l'aimantation irréversible  $M_i$  et la densité de courant critique  $J_c$  sont reliées par la relation suivante déduite du modèle de Bean :

$$M_i = \frac{v_s R J_c}{30} \quad \text{où } R \text{ est le rayon macroscopique de l'échantillon.}$$

Ces formules négligent implicitement l'effet granulaire et tous les effets des liens faibles. Cependant, l'interprétation de nos enregistrements dans une telle représentation conduit à des valeurs non physiques de  $\lambda$  et de  $J_c$  (c.-à-d.,  $\lambda$  pourrait être aussi grande que 1 cm et  $J_c$  aussi petite que 100 A/cm<sup>2</sup>). De plus, un tel modèle ne peut expliquer ni l'irréversibilité en champ faible ni l'élargissement de la transition.

Nos données sont cohérentes avec une interprétation granulaire où le rayon macroscopique  $R$  doit être substitué par un rayon moyen  $r$  des grains ou domaines. La topologie des grains peut être décrite par un modèle de percolation [124] et/ou par un modèle de verre de spin d' Ising [125] d'après lequel la taille de grain croît comme :

$$\langle r^2 \rangle \approx C \left( 1 - \exp \left( - \left( \frac{t}{\tau} \right)^\beta \right) \right)$$

Ici  $\tau$  et  $\beta$  dépendent de la dimension du matériau et de la température du traitement : Le modèle prédit que lorsque  $T$  diminue,  $\beta$  varierait d'une valeur  $\leq 1$  pour  $T \geq T_p$  jusqu'à 1/3 à  $T \ll T_p$  (exponentielle étirée) où  $T_p > T_g$  est la température du seuil de percolation.

Nos données sont en accord avec  $\beta \approx 1$  pour  $T_a > 69$  K et  $\beta \approx 0.5 \pm 0.1$  pour 66 K. En fait, nous observons un fort ralentissement de l'augmentation de  $\tau$  pour  $T \leq 66$  K, qui suggère que  $T_p$  est près de cette température. De plus, comme prédit par le modèle de verre de spin [125], nous observons que ce ralentissement est accompagné par l'amorçage de deux régimes de relaxation. L'analogie avec les verres de spins suggère pour nos données l'existence de deux points critiques  $T_p$  et  $T_g$ , correspondant à un seuil de percolation et à une transition thermodynamique effective [21], respectivement. Il est intéressant de noter que  $T_g \approx 55$  K, déduite de nos enregistrements, se situe dans la région de température où les fluctuations ferromagnétiques prennent place et où la résistivité a un comportement qui change de semi-conducteur à métallique.

L'analyse granulaire de nos enregistrements [82.94.127] permet de trouver qu'à l'équilibre le rayon moyen des grains  $r$  varie de 0,1  $\mu\text{m}$  à  $T_a \approx 100$  K à une valeur comprise entre 10 et 30  $\mu\text{m}$  à 66 K environ.

Nos résultats montrent clairement que les propriétés supraconductrices de l'échantillon D<sub>8</sub>-Br étudié sont déterminées par le gel du désordre créé lors du passage par la transition de verres de spins et non pas par un possible début d'effets magnétiques en dessous de cette transition. L'analogie avec les verres de spin est franche: comme les spins Ising, les molécules d'éthylène ont seulement deux états permis. Le modèle de Mott-Hubbard [128.129] est connu pour décrire quelques propriétés fondamentales des conducteurs organiques. Cela est particulièrement vrai pour l'influence de la pression sur les différents paramètres physiques [128.130.131].

Cependant, la situation semble beaucoup plus compliquée à propos de nos mesures même si ces mesures peuvent être probablement reliées d'une façon ou d'une autre à la physique de Mott-Hubbard. En effet, dans sa formulation théorique courante ce modèle est défini par seulement deux paramètres: l'énergie de saut entre sites et l'interaction de Coulomb entre les électrons sur le même site. Par conséquent, sous cette forme, ce modèle ne peut pas expliquer l'ordre des groupes éthylène et les fluctuations thermiques qui impliquent la masse globale de ces mêmes groupes éthylène. C'est pourquoi de nombreuses données expérimentales diffèrent considérablement quand l'hydrogène est substitué par le deutérium dans les composés BEDT-TTF. En outre, la transition Mott-Hubbard classique serait du premier ordre et n'aurait aucun paramètre d'ordre. Au contraire, nos résultats suggèrent deux paramètres d'ordre:

- Un paramètre d'ordre spatial lié à la taille moyenne des domaines ;
- Un paramètre d'ordre temporel lié à la relaxation de type pseudo verre de spin (paramètre d'ordre d'Edwards-Anderson [132]).

La relation entre les effets des pseudo verre de spin et la transition Mott-Hubbard a besoin de plus développements théoriques et expérimentaux.

# CONCLUSION

## Conclusion :

La vitesse de refroidissement a un effet sur les propriétés magnétiques de monocristaux  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Br deutérés D8-Br et non deutérés H8-Br. Ces composés montrent une transition structurale près de 80 K. Le désordre initial à température ambiante induit par les vibrations des groupes éthylènes est plus ou moins conservé suivant la vitesse de refroidissement vers une température basse proche de 2 K. Le réchauffement ou recuit à une température proche de 80 K et le temps de ce recuit ont un effet sur l'ordre final atteint par le composé à basse température. Le travail de cette thèse analyse le caractère de ces effets par des mesures de susceptibilité alternative et d'aimantation (cycles d'hystérésis) en faisant varier la vitesse de refroidissement, la température et le temps de recuit. Les résultats obtenus sont interprétés dans le cadre des théories d'Abrikosov et de Bean appliquées aux matériaux granulaires en faisant référence aux résultats obtenus dans les SHTC.

L'effet de la vitesse de refroidissement sur la densité de courant critique  $J_C$  et la ligne d'irréversibilité  $H_{irr}(T)$  a été étudié par des mesures d'aimantation sur un échantillon H8-Br.

L'augmentation de la vitesse de refroidissement se traduit par une diminution :

- Du maximum de l'aimantation et de la surface du cycle ;
- Du champ d'irréversibilité  $H_{irr}$  mesuré à une température donnée ;
- De l'aire de la phase supraconductrice ayant une densité de courant critique non nulle ;
- De la densité de courant critique déduite des cycles d'hystérésis à un champ donné.

Une première série de mesures de susceptibilité alternative a été faite sur un échantillon D8-Br refroidi de l'ambiante jusqu'à environ 2 K en variant la vitesse de refroidissement et en faisant successivement un recuit à diverses températures avec divers temps de maintien. Ces mesures montrent que le maximum de la fraction de volume supraconducteur apparent est obtenu lorsque le refroidissement initial est le plus lent. Lorsque la vitesse de refroidissement initial est lente, le recuit successif diminue cette fraction lorsque la température de recuit est différente de 75 K, par contre, lorsque la vitesse de refroidissement initial est très lente, tout recuit successif à une température inférieure à 200 K diminue la fraction de volume supraconducteur apparent. Une structure pseudo granulaire ou poly domaines est ainsi mise en évidence par ces résultats. La diminution du désordre initial se traduirait par une augmentation de la taille des domaines. Cette augmentation expliquerait l'augmentation de la fraction de volume supraconducteur apparent ainsi que celle de l'aimantation irréversible.

Une étude plus systématique a été ensuite faite sur l'effet de la vitesse de refroidissement, de la température et du temps de recuit sur la susceptibilité alternative et l'aimantation d'un

échantillon D8-Br. Les résultats de susceptibilité alternative montrent un élargissement de la transition supraconductrice avec la vitesse de refroidissement. Cet élargissement est accompagné d'une augmentation de l'aire de la partie imaginaire de la susceptibilité alternative et met en évidence une augmentation des dissipations dans l'échantillon. Ces résultats semblent indiquer une distribution de liens faibles sièges d'un effet Josephson. Un comportement granulaire, analogue à celui observé dans les SHTC avec un effet  $\lambda / r$  caractéristique, peut être ainsi envisagé. La croissance de la valeur absolue de  $\chi$  (pour  $T = 2$  K) montre aussi que le rayon moyen  $r$  des grains supraconducteurs croît lorsque  $t_a$  augmente. Le comportement granulaire est d'autre part confirmé par les cycles d'hystérésis magnétique enregistrés à bas champ et basse température après un recuit à 69 K. Ces cycles restent ouverts même pour des champs appliqués avec un maximum aussi bas que 10 Oe. L'augmentation du temps de recuit diminue la valeur du champ où ce cycle bas champ devient réversible.

L'analyse granulaire de nos enregistrements permet de trouver qu'à l'équilibre le rayon moyen des grains  $r$  varie de  $0,1 \mu\text{m}$  à  $T_a \approx 100$  K à une valeur comprise entre 10 et  $30 \mu\text{m}$  à 66 K environ.

Les pics de l'aimantation à bas champs déduits des courbes de première aimantation enregistrées après des recuits à 69 et 75 K montrent en fonction du temps de recuit deux types de régime : un régime aux temps courts et un régime aux temps longs. Ces deux régimes de relaxation sont semblables à ceux observés dans les verres de spins et nous pouvons parler de transition vitreuse dans le matériau. De plus le pic de l'aimantation à bas champ tend vers une valeur de saturation avec le temps de recuit. Cette valeur de saturation est atteinte, pour le recuit à 75 K, par valeurs supérieures lorsqu'un recuit à une température inférieure a précédé et par valeurs inférieures lorsque le recuit est fait directement.

L'analogie avec les verres de spin est renforcée par le fait que, comme les spins Ising, les molécules d'éthylène ont seulement deux états permis. Nos résultats montrent clairement que les propriétés supraconductrices de l'échantillon D<sub>8</sub>-Br étudié sont déterminées par le gel du désordre créé lors du passage par la transition vitreuse et non pas par un possible début d'effets magnétiques en dessous de cette transition.

Nos résultats suggèrent deux paramètres d'ordre:

- Un paramètre d'ordre spatial lié à la taille moyenne des domaines ;
- Un paramètre d'ordre temporel lié à la relaxation de type pseudo verre de spin (paramètre d'ordre d'Edwards-Anderson ).

Ceci est en contradiction avec la transition Mott-Hubbard classique qui serait du premier ordre et n'aurait aucun paramètre d'ordre.

La relation entre les effets des pseudo verre de spin et la transition Mott-Hubbard, connue pour décrire quelques propriétés fondamentales des conducteurs organiques, a besoin de plus développements théoriques et expérimentaux.

## BIBLIOGRAPHIE :

- [01] D. Jérôme, A. Mazaud, M. Ribault et K. Bechgaard. *J. Phys. Lett.*, 41, p.L95 (1980).
- [02] S.S.P. Parkin et al. *Phys. Rev. Lett.*, 50, p.270 (1983).
- [03] F. Creuzet, G. Creuzet, D. Jérôme, D. Schweitzer et H.J. Keller. *J. Phys. Lett.*, 46, p.L1079 (1985).
- [04] H. Urayama et al. *Chem. Lett.*, 1988, p.55 (1988).
- [05] A.M. Kini, U. Geiser, H.H. Wang, K.D. Carlson, J.M. Williams, W.K. Kwok, K.G. Vandervoort, J.E. Thompson, D.L. Stupka, D. Jung et M.H. Whangbo. *Inorg Chem*, 29, p.2555 (1990).
- [06] J.M. Williams et al. *Inorg. Chem.*, 29, p.3272 (1990).
- [07] T. Komatsu et al. *Sol. Stat. Comm.*, 80, p.843 (1991).
- [08] N.Joo, C.Pasquier, P.Auban-Senzier, D.Jérôme, unpublished
- [09] U. Geiser, A.M. Kini, H.H. Wang, M.A. Beno et J.M. Williams. *Acta. Cryst.*, C47, p.190 (1991).
- [10] U. Geiser, A.J. Schultz, H.H. Wang, D.M. Watkins, D.L. Stupka, J.M. Williams, J.E. Schriber, D.L. Overmyer, D. Jung, J.J. Novoa et M.H. Whangbo. *Physica C*, 174, p.475 (1991).
- [11] H. Kino et H. Fukuyama. *J. Phys. Soc. Jpn*, 65, p.2158 (1996).
- [12] K. Oshima, T. Mori, H. Inokuchi, H. Urayama, H. Yamochi, et G. Saito. *Phys. Rev. B*, 38, p.938 (1988).
- [13] M.V. Kartsovnik, G.Y. Logvenov, H. Ito, T. Ishiguro, et G. Saito. *Phys. Rev. B*, 52, p.15715 (1995).
- [14] M.V. Kartsovnik, W. Biberacher, K. Andres, et N. D. Kushch. *JETP Lett.*, 62, p.905 (1996).
- [15] J. Wosnitza et al. *Phys. Rev. B*, 45, p.3018 (1992).
- [16] Y. Yamauchi, M. V. Kartsovnik, et T. Ishiguro. *J. Phys. Soc. Jpn*, 65, p.354 (1996).
- [17] M.V. Kartsovnik et al. *Synth. Met.*, 70, p.819 (1995).
- [18] M. A. Tanatar, V. S. Yefanov, M. V. Kartsovnik, A. E. Kovalev, V.A. Bondarenko, et N. D. Kushch. *Synth. Met.*, 70, p.941 (1995).
- [19] L. I. Buravov et al. *J. Phys. (France) I*, 2, p.1257 (1992).
- [20] R.C.Yu, J.M.Williams, H.H.Wang, J.E.Thompson, A.M.Kini, K.D.Carlson, J.Ren, M.H.Whangbo, P.M.Chaikin, *Phys.Rev.B*, 44, 6932 (1991)
- [21] M.A.Tanatar, T.Ishiguro, H.Ito, M.Kubota, G.Saito, *Phys.Rev.B*, 55, 12529 (1997)
- [22] K.Murata, M.Ishibashi, Y.Honda, N.A.Fortune, M.Tokumoto, N.Kinoshita, H.Anzai, *Solid State Commun.*, 76, 377 (1990)

- [23] I.D. Parker, R.H. Friend, M. Kurmoo, P. Day, C. Lenoir, et P. Batail. *J. Phys. Cond. Matt.*,
- [24] K. Murata et al. *Solid State Commun.*, **90**, p.377 (1976).
- [25] Yu.V. Sushko, V.A. Bondarenko, R.A. Petrosov, N.D. Kushch, et E.B. Yagubskii. *Physica C*, **185-189**, p.2683 (1991).
- [26] L.I. Buravov, A.V. Zvarykina, N.D. Kushch, V.N. Laukhin, V.A. Merzanov, A.G. Khomenko et E.B. Yagubskii, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* 95 (1989) 322 [« Paramagnetic insulator-metal and metal-superconductor transitions in a quasi-two-dimensional organic complex (BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu(NCS)<sub>2</sub> », *Sov. Phys. JETP* 68(1989) 182].
- [27] L. I. Buravov et al. *Sov. Phys. JETP*, **68**, p.182(1989).
- [28] L.N. Bulaevskii et al. *Sov. Phys. JETP*, **67**, p.810 (1988).
- [29] H. Ito, T. Ishiguro, M. Kubota, et G. Saito. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **65**, p.2987 (1996).
- [30] K. Miyagawa, A. Kawamoto, Y. Nakazawa, et K. Kanoda. *Phys. Rev. Lett.*, **75**, p.1174 (1995).
- [31] A. V. Skripov et A. P. Stepanov. *Physica C*, **197**, p.89 (1992).
- [32] H. Mayaffre, P. Wzietek, D. Jérôme, C. Lenoir, et P. Batail. *Europhys. Lett.*, **28**, p.2 05 (1994).
- [33] A. Kawamoto, K. Miyagawa, Y. Nakazawa, et K. Kanoda. *Phys. Rev. Lett.*, **74**, p.3455 (1995).
- [34] T. Timusk et B. Statt. *cond-mat/9905219* (1999).
- [35] A. Kawamoto, H. Tanigushi, et K. Kanoda. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, p.10984 (1998).
- [36] Su, X.; Zuo, F.; Schlueter, J.A.; Kini, A.M. and Williams, J.M. *80 K anomaly and its effect on the superconducting and magnetic transition in deuterated  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Br*. *Physical Review B*, Vol. 58, No. 6, (1998), pp. R2944-R2947.
- [37] W.E. Lawrence et S. Doniach. *Proc. of the 12th conf. of low temperature physics. edited by E. Kanda*, page 361 (1970).
- [38] L.N. Bulaevskii. *Sov. Phys. JETP*, **37**, p.1133 (1973).
- [39] S.M. De Soto, C.P. Slichter, A.M. Kini, H.H. Wang, U. Geiser, et J.M. Williams. *Phys. Rev. B*, **54**, p.16101 (1996).
- [40] V. Vulcanescu, B. Janossy, P. Batail, et L. Fruchter. *Phys. Rev. B*, **53**, p.2590 (1996).
- [41] H. Mayaffre. Thèse de doctorat, Université Paris XI, 1996.
- [42] J. P. Le, G. M. Luke, B. J. Sternlieb, W. D. Wu, Y. J. Uemura, J. H. Brewer, T. M. Riseman, C. E. Stronach, G. Saito, H. Yamochi, H. H. Wang, A. M. Kini, K. D. Carlson, et J. M. Williams. *Phys. Rev. Lett.*, **68**, p.1923 (1992).

- [43] K. Kanoda, K. Akiba, K. Suzuki, T. Takahashi, et G. Saito. *Phys. Rev. Lett.*, **65**, p.1271 (1990).
- [44] A. Carrington *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, **83**, p.4172 (1999).
- [45] D. Achkir, M. Poirier, C. Bourbonnais, G. Quirion, C. Lenoir, P. Batail, et D. Jerome. *Phys. Rev. B*, **47**, p.11595 (1993).
- [46] W. N. Hardy, D. A. Bonn, D. C. Morgan, R. Liang, et K. Zhang. *Phys. Rev. Lett.*, **70**, p.3999 (1993).
- [47] H. Mayaffre, P. Wzietek, C. Lenoir, D. Jérôme, et P. Batail. *Phys. Rev. Lett.*, **75**, p.4122 (1995).
- [48] K. Kanoda. *Physica C*, **282-287**, p.299 (1997). **1**, p.4479 (1989).
- [49] S.Lefebvre, P.Wzietek, S.Brown, C.Bourbonnais, D.Jérôme, C.Mézière, M.Fourmigué, P.Batail, *Phys.Rev.Lett.*, **85**, 5428 (2000)
- [50] K.Miyagawa, A.Kawamoto, K.Kanoda, *Phys.Rev.Lett.*, **89**, 17003 (2002)
- [51] H.Taniguchi, K.Kanoda, A.Kawamoto, *Phys.Rev.B*, **67**, 014510 (2003)
- [52] N. Bloembergen, E.M. Purcell et R.V. Pound. *Phys. Rev.*, **73**, p.679 (1948).
- [53] Y. Nogami, J.P. Pouget, H. Ito, T. Ishiguro et G. Saito. *Sol. State Com.*, **89(2)** p.113 (1994).
- [54] A.Kawamoto, K.Miyagawa, K.Kanoda, *Phys.Rev.B*, **55**, 14140 (1997)
- [55] R. H. McKenzie. *Comments Cond. Matt. Phys.*, **18**, p.309 (1998).
- [56] H. Kamerlingh Onnes, *Leiden comm.*, **122** (1911) 124 c.
- [57] W. Meissner, R. Ochsenfeld, *Naturwiss*, **21** (1933) 787.
- [58] F. London, N. London, *Proc. Roy. Soc. A*, **149** (1935) 71.
- [59] V.L. Ginsburg, D. Landau, *Zh. Eks. i Teor. Fiz.*, **20** (1950) 1064.
- [60] A.A. Abrikosov, *Sov. Phys. JETP*, **5** (1957) 1174.
- [61] J. Bardeen, L. Cooper, J.R. Schneiffer, *Phys. Rev.*, **108** (1957) 1175.
- [62] B.D. Josephson, *Phys. Lett.*, **1** (1962) 251.
- [63] J.G. Bednorz, K.A. Müller, *Z. Phys. B*, **84** (1986) 189.
- [64] M.K. Wu, J. R. Ashburn, C.J. Torng, P.H. Hor, R.L. Meng, L. Gao, Z.J. Huang, Y.Q. Wang, C.W. Chu, *Phys. Rev. Lett.*, **58** (1987) 908.
- [65] C.W. Chu, J. Bechtold, L. Gao, P.H. Hor, Z.J. Huang, R.L. Meng, Y.Y. Sun, Y.Q. Wang, Y.Y. Xue, *Phys. Rev. Lett.*, **60** (1988) 941.
- [66] S.S.P. Parkin, Y.V. Lee, E.M. Engler, A.I. Nazzal, T.C. Hunag, G. Gorman, R. Savoy, R. Beyers, *Phys. Rev. Lett.*, **60** (1988) 2539.
- [67] J.T.S. Irvine, *Insights Into Speciality Inorganic Chemical* (edited by D. Thompson)(1995).
- [68] J. Nagamatsu, N; NaKagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, J. Akimitsu, *Nature*, **63-64**

(2001) 412.

[69] D. Djurek, Z. Medunic, A. Tonejc, M. Paljevic, *Physica C*, **341-348** (2000) 723.

[70] Kittel, « physique de l'état solide », *édition VII, chapitre 12* (1997)

[71] J.P. Burger, « La supraconductivité des Métaux, des alliages et des films minces », Masson et Cie (1974).

[72] E. Maxwell, *Phys. Rev.*, **78** (1950) 477.

[73] C.R. Hu, *Phys. Rev. B*, **6** (1972) 1756.

[74] P.G. De Gennes, *Reviews of mod. Phys.*, **36** (1964) 225.

[75] V.Ambegaokar, A. Baratoff, *Phys. Rev. Lett.*, **10** (1963) 486.

[76] D. Esteve J.M. Martinis, C. Vrbina, M.H. Devoret, *Europhys. Lett.*, **3** (1987) 1237.

[77] W. Lawrence, S. Doniach, *Proc. Of the 12<sup>th</sup> conf. on Low-Temperature Phys.*, Kyoto, Ed. Kanda (1970) 361.

[78] D. Feinberg, *J. Phys. France III*, **4** (1994) 169.

[79] L.N. Bulaevskii, M. Ledvij, V.G. Kogan, *Phys. Rev. B*, **46** (1992) 366.

[80] Blatter, V.B Geshkenbein et A.I Larkin « From isotropic to anisotropic superconductors: A. Scaling Approach », *Phys.Rev .Lett* **68**(1992) 875.

[81] A. Aburto and L. Fruchter, *Physica C*, 271 (1996) 214.

[82] S. Senoussi, *J. de Phys. III, France*, 2 (1992) 1041.

[83] A.A. Abrikosov, *Zh. Eksp Theor. Fiz.*, 32, (1957) 1442 ; *Soviet Phys. J.E.T.P.*, 5 (1957) 1174; “Fundamentals of the Theory of Metals” (Elsevier Science Publishers B.V., 1988, Amsterdam, The Netherlands).

[84] J. D. Livingston, *Phys. Rev.*, 129 (1963) 1943.

[85] P.-G. de Gennes, in “Superconductivity of Metals and Alloys” (W. A. Benjamin Inc., New York, 1966) p. 68-69.

[86] M. Tinkham, in “Introduction to Superconductivity”, R.E. Krieger Ed. (Publishing Co., Malabar, Florida) p. 152.

[87] I.A. Buzdin and A. Yu. Simonov, *Physica B*, 165-166 (1990) 110.

[88] I.A. Buzdin and A. Yu. Simonov, *Physica C*, 175 (1991) 143.

[89] Z. Hao, J.R. Clem, M.W. McElfresh, L. Civale, A.P. Malozemoff and F. Holtzberg. *Phys. Rev B*, 43 (1991) 2844.

[90] Z. Hao and J.R. Clem, *Phys. Rev. Lett.*, 67 (1991) 2371.

[91] R. Clem, *Phys. Rev. B*, 43 (1991) 7837

[92] L.N. Bulaevskii, M. Ledvij, V.G. Kogan, *Phys. Rev. Lett.*, 68 (1992) 3773

[93] F. London, in “Superfluids, Macroscopic Theory of Superconductivity”

(Dover, New York, 1950) p. 31.

[94] R. Clem *Physica C*, 153-155 (1988) 50.

[95] S. Senoussi et al., in “Studies of high temperature superconductors”, A. Narlikar Ed., Vol. 14 (Nova Science, Commack, NY, 1995) P. 107. Magnetization of Organic Superconductors Influence of Defects 247

[96] S. Senoussi, M. Ousséna and S. Hadjoudj, *J. Appl. Phys.*, 63 (1988) 4176.

[97] S. Senoussi, C. Aguillon, M. Ousséna and P. Tremblay, *J. Phys. (Paris) C8*, 49 (1989) 2099.

[98] J. Friedel, P.-G. de Gennes and J. Matricon, *Appl. Phys. Lett.*, 2 (1963) 119.

[99] P. W. Anderson, *Phys. Rev. Lett.*, 9 (1962) 309.

[100] cond-mat/0101463 and cond-mat/01011446

[101] S. Senoussi, C. Aguillon and P. Manuel, *Physica C*, 175 (1991) 202 (a); S. Senoussi, C. Aguillon and S. Hadjoudj, *ibid*, 215 (b); S. Senoussi, C. Aguillon and S. Hadjoudj, ICMAS-90 (17-19 October 1990, Grenoble, France) Edit. IITT Int., page 159 (c).

[102] S. Senoussi, M. Ousséna, J.-B. Biéri, J. Arabski and R. Reich ; “Progress HTS”, Vol. 9 ed. R. Nicolsky (World Scientific, Singapore, 1989) p. 127.

[103] S. Senoussi, A. Kiliç, P. Manuel, R. Cagnon, L. Taillefer and H. Traxler, *Physica C*, 264 (1996) 172.

[104] C. P. Bean : (a) *Phys. Rev. Lett.*, 8 (1962) 250 ; (b) *Rev. Mod. Phys.* 36, (1964) 31.

[105] R. Maury, A. R. Fert and J. P. Redoulès, J. Ayache, J. Sabras and C. Monty, *Physica C* **167**, 591 (1990).

[106] M.A. Tanatar, T. Ishiguro, T. Kondo and G. Saito, *Phys. Rev. B*, 59 (1999) 3841.

[107] T.F. Stalcup, J.S. Brooks and R.C. Haddon, *Phys. Rev. B*, 60 (1999) 9309.

[108] P. Wzietek, H. Mayaffre, D. Jérôme and S. Brazovskii, *J. Phys I* 6, (1996) 2011.246

S. Senoussi and F. Pesty

[109] S.M. De Soto, C.P. Slichter, H.H. Wang, U. Geiser and J.M. Williams *Phys. Rev. Lett.*, 70 (1993) 2956.

[110] R. Moret, J.-P. Pouget, S. Ravy and R. Comès, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 119 (1985) 257.

[111] F. Pesty, K. Wang and P. Garoche, *Synthetic Metals* 27, (1988) B137.

[112] F. Tsobnang, F. Pesty and P. Garoche, *Phys. Rev. B*, 49 (1994) 15110.

[113] F. Pesty, Thesis: “Habilitation à diriger des recherches” (Orsay, 1993).

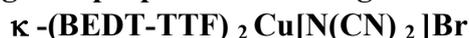
[114] P. Garoche, R. Brusetti and K. Bechgaard, *Phys. Rev. Lett.*, 49 (1982) 1346.

[115] Introduction to superconductivity A.C . Rose-Innes and E.H . Rhoderick Second edition

[116] R.C Jaklevic, J. Lambe, J.E Mercereau and A.H Silver Scientific Laboratory, Ford Motor Company

- [117] M. Lang, N. Toyota, and T. Sasaki, Synth. Met. G\_G\_JKG\_C , 2401 (1993).
- [118] Pan, S H.; Hudson, E W.; Lang, K M.; Eisaki, H.; Uchida, S.; Davis, JC. *Imaging the effects of individual zinc impurity atoms on superconductivity in  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$* . Nature Vol. 403 , 2000, pp. 746-750.
- [119]. Pinteric, M.; Tomic, S.; Prester, M.; Dobrac, D.; Maki, K. *Influence of internal disorder on the superconducting state in the organic layered superconductor  $\kappa$ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$ ]Br*. Physical Review B, Vol. 66, No. 17, 2002, pp. 174521-1-174521-12.
- [120] S. Senoussi, F. Pesty, A. Ramzi, A. Tirbiyine, A. Haouam, A. Taoufik, C.R. Pasquier, *Phys. Stat. Sol. (a)*.(2006)
- [121] A. Aharoni, *J. Appl. Phys.* **87** (2000) 6564.
- [122] T.M. Lang et al., Phys. Rev. B **46**, 5822 (1992). Coniglio, Phys. Rev. E **56** (1997) 4990.
- [123] M..Lang , N. Toyota, T. Saaki, and H. Sato, Phys.Rev. B 46, 5822(1992)
- [124] M.V. Feigel'man, A. S. Ioselevich, M. A. Skvortsov, *Phys. Rev. Lett.* **93** (2004) 136402.
- [125] R.M.C. De Almeida et al., *Eur. Phys. J. B* **18** (2000); 513. A. Fierro, A. De Candia, A.
- [126] P. Wzietek, H. Mayaffre, D. Jérôme and S. Brazovskii , *J. Phys. I (France)* **6**, 2011 (1996);
- [127] J.R. Clem, B. Bumble, S.I. Raider, W.J. Gallagher, C. Shih, *Phys. Rev. B* **35** (1987) 6637.
- [128] P. Limelette et al., Phys. Rev. Lett. **91**, 016401 (2003)
- [129] A. Georges, G. Kotliar, W. Krauth, and M.J. Rozenberg, Rev. Mod. Phys. **68**, 13 (1996).
- [130] J. Singleton, C.H. Mielke, W. Hayes, and J.A. Schluete, *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, L203 (2003).
- [131] T. Biggs, A.-K. Klehe, J. Singleton, David Bakker, J. Symington, P. Goddard, A. Ardavan, W. Hayes, J.A. Schlueter, T.Sasaki, and M. Kurmoo, *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, L495 (2002).
- [132] E.A. Edwards, P.W. Anderson, *J. phys. F* **5** (1975) 965.

**Topic: Anisotropy in the new superconducting materials: Special features  
of the magnetic properties of the organic compounds**



We have studied the effect of cooling rate on the magnetic properties of two organic superconducting single crystals  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Br, one completely deuterated D8-Br and the other not deuterated. These compounds show a structural transition near 80 K. The initial disorder at ambient temperature induced by the vibrations of the ethylens groups is more or less preserved according to the cooling rate towards a low temperature near to 2 K. The reheating or annealing at a temperature close to 80 K and the time of this annealing has an effect on the final order reached by the compound at low temperature.

The effect of the cooling rate on the critical current density  $J_C$  and the line of irreversibility  $H_{irr}(T)$  studied by measurements of magnetization on a H8Br sample shows that the increase of the cooling rate involves a reduction of: the maximum of magnetization and of the area of the cycle; the irreversibility field  $H_{irr}$  measured at a given temperature; the area of the hysteresis loop corresponding to a non null critical current density; the critical current density deduced from the hysteresis loops at a given field.

A first series of measurements of AC susceptibility  $\chi$  has been made on a sample D8-Br cooled from ambient temperature until approximately 2 K by varying the cooling rate and by successively making an annealing at various temperatures with various staying times. These measurements show that the maximum of the fraction of apparent superconductive volume is obtained with the slowest initial cooling. This fraction decreases for each successive annealing and the maximum is reached again only for 75 K, at slow rate, and for 200 K at very slow rate. The results highlight a pseudo granular structure or poly clusters where the increase of the size of the clusters, detected by the increase of the fraction of apparent superconductive volume and irreversible magnetization, would translate the reduction of the initial disorder.

The systematic study of the effect of the cooling rate, the temperature and the time of annealing on the AC susceptibility and the magnetization of a D8-Br sample shows:

- A broadening of the superconductive transition with the cooling rate in the AC susceptibility curves, accompanied by an increase of the area of the imaginary part of AC susceptibility;
- The magnetic hysteresis loops recorded at low field and low temperature after an annealing at 69 K remain open even for applied fields with a maximum as low as 10 Oe; The increase in the annealing time decreases the area of the cycle;
- The granular analysis of the recordings allows to find at equilibrium an average radius of the grains  $r$  varying from 0,1  $\mu\text{m}$  at  $T_a \approx 100$  K to a value ranging between 10 and 30  $\mu\text{m}$  at nearly 66K;
- The low field peak of magnetization  $M_p$  deduced from virgin curve of the hysteresis loop recorded after an annealing at 69 K and 75 K show two kinds of regime versus the time: a short time regime and a long time regime; these two relaxation regimes are similar to those observed in spin glasses and we speak about a spin glass transition in the material; moreover, the low field magnetization peak tends, with annealing time, towards a saturation value reached, for the annealing at 75 K, by higher values when an annealing at a lower temperature has preceded and by lower values when the annealing was made directly;
- Our results show clearly that the superconductive properties of the studied D8-Br sample are determined by the freezing of the disorder created when the spin glass transition is crossed and not by a possible beginning of magnetic effects below this transition and thus suggest two order parameters: a space order parameter related to the average size of the clusters and a time order parameter, connected with spin-glass-like relaxation (Edwards-Anderson order parameter)

**Keywords: Magnetic properties, critical currents, organic superconductors, magnetization curves, magnetic hysteresis, granular, textured, amorphous, phase transition.**

## Résumé

Nous avons étudié l'effet de la vitesse de refroidissement sur les propriétés magnétiques de deux monocristaux supraconducteurs organiques  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Br, l'un complètement deutéré D8-Br et l'autre non deutéré. Ces composés montrent une transition structurale près de 80 K. Le désordre initial à température ambiante induit par les vibrations des groupes éthylènes est plus ou moins conservé suivant la vitesse de refroidissement vers une température basse proche de 2 K. Le réchauffement ou recuit à une température proche de 80 K et le temps de ce recuit ont un effet sur l'ordre final atteint par le composé à basse température.

L'effet de la vitesse de refroidissement sur la densité de courant critique  $J_C$  et la ligne d'irréversibilité  $H_{irr}(T)$  étudié par des mesures d'aimantation sur un échantillon H8-Br montre que l'augmentation de la vitesse de refroidissement entraîne une diminution : du maximum de l'aimantation et de la surface du cycle, du champ d'irréversibilité  $H_{irr}$  mesuré à une température donnée, de l'aire de la phase supraconductrice ayant une densité de courant critique non nulle et de la densité de courant critique déduite des cycles d'hystérésis à un champ donné.

Une première série de mesures de susceptibilité alternative a été faite sur un échantillon D8-Br refroidi de l'ambiante jusqu'à environ 2 K en variant la vitesse de refroidissement et en faisant successivement un recuit à diverses températures avec divers temps de maintien. Ces mesures montrent que le maximum de la fraction de volume supraconducteur apparent est obtenu avec le refroidissement initial le plus lent. Cette fraction diminue pour tout recuit successif et le maximum n'est atteint à nouveau que pour 75 K, pour une vitesse lente, et 200 K pour une vitesse très lente. Les résultats mettent en évidence une structure pseudo granulaire ou poly domaines où l'augmentation de la taille des domaines, détectée par l'augmentation de la fraction de volume supraconducteur apparent et l'aimantation irréversible, traduirait la diminution du désordre initial.

L'étude systématique de l'effet de la vitesse de refroidissement, de la température et du temps de recuit sur la susceptibilité alternative et l'aimantation d'un échantillon D8-Br montre :

- Un élargissement de la transition supraconductrice avec la vitesse de refroidissement dans les courbes de susceptibilité alternative, accompagné d'une augmentation de l'aire de la partie imaginaire de la susceptibilité alternative ;
- Les cycles d'hystérésis magnétique enregistrés à bas champ et basse température après un recuit à 69 K restent ouverts même pour des champs appliqués avec un maximum aussi bas que 10 Oe ; L'augmentation du temps de recuit diminue l'aire du cycle ;
- L'analyse granulaire des enregistrements permet de trouver à l'équilibre un rayon moyen des grains  $r$  variant de 0,1  $\mu\text{m}$  à  $T_a \approx 100$  K à une valeur comprise entre 10 et 30  $\mu\text{m}$  à 66 K environ ;
- Les pics de l'aimantation à bas champs déduits des courbes de première aimantation enregistrées après des recuits à 69 et 75 K montrent en fonction du temps de recuit deux types de régime : un régime aux temps courts et un régime aux temps longs ; ces deux régimes de relaxation sont semblables à ceux observés dans les verres de spins et nous pouvons parler de transition vitreuse dans le matériau ; de plus, le pic de l'aimantation à bas champ tend, avec le temps de recuit, vers une valeur de saturation atteinte, pour le recuit à 75 K, par valeurs supérieures lorsqu'un recuit à une température inférieure a précédé et par valeurs inférieures lorsque le recuit est fait directement ;
- Nos résultats montrent clairement que les propriétés supraconductrices de l'échantillon D8-Br étudié sont déterminées par le gel du désordre créé lors du passage par la transition vitreuse et non par un possible début d'effets magnétiques en dessous de cette transition et suggèrent ainsi deux paramètres d'ordre: un paramètre d'ordre spatial lié à la taille moyenne des domaines et un paramètre d'ordre temporel lié à la relaxation de type pseudo verre de spin (paramètre d'ordre d'Edwards-Anderson)

**Mots clefs : Propriétés magnétiques, courants critiques, supraconducteur organique, courbes d'aimantation, Hystérésis magnétique, granulaire, texturé, amorphe, transition de phase.**

## ملخص

اللاتماثل عند المواد الفائقة النقالية : خصوصية المميزات المغناطيسية عند العناصر العضوية

### $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub> Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Br

لقد تمت دراسة أثر سرعة التبريد على الخصائص المغناطيسية لعنصرين ذوي النقالية الفائقة والمتمثل في  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Br. العنصر الأول D8-Br و الثاني H8-Br. هذان العنصران يظهران انتقال بنائي عند درجة حرارة 80K.

الاختلال البدائي عند درجة حرارة 220K نتيجة اهتزازات نظام فوج ايثلان لا يتغير نسبيا مع سرعة التبريد عند درجة حرارة 2K.

التسخين عند درجة حرارة T<sub>a</sub> تقارب 80K وزمن الانتظار t<sub>a</sub> عند التسخين يؤثران على النظام النهائي الناتج عند درجة الحرارة الدنيا .

أثر سرعة التبريد على كثافة التيار J<sub>c</sub> و خط اللاعكوس H<sub>irr</sub>(T) المحصل عليها عند القياسات المغناطيسية للعنصر H8-Br تظهر عند ارتفاع سرعة التبريد يؤدي إلى انخفاض :

القيمة العظمى لتمغنط و مساحة دورات الهسترة

خط اللاعكوس H<sub>irr</sub>(T) عند درجة حرارة معينة

مساحة دورة الهسترة لما كثافة التيار تكون غير منعدمة

كثافة التيار الحرجة لحقل مغناطيسي معين

المجموعة الأولية للقياسات تخص الحساسية المتناوبة  $\chi$  للعين D8-Br الذي تم تبريده من درجة حرارة 220K إلى 2K مع تغيير سرعة التبريد بإظهار أثر الحرارة و زمن التسخين.

هذه القياسات تظهر بان القيمة العظمى للحجم الجزئي للنقالية الفائقة نحصل عليه في حالة سرعة التبريد الأولي البطيئة. هذا الحجم الجزئي للنقالية الفائقة يتقلص عند التسخين المتتالي و القيمة العظمى يحصل عليها من جديد عند درجة حرارة 75K في حالة التبريد السريع و 220K في حالة التبريد البطيء .

النتائج تظهر الحالة الشبه الحبيبية أو عدة ميادين أو مجال أين ارتفاع قطر المجال المرتبط بارتفاع الحجم الجزئي للنقالية الفائقة و التمغنط الا عكوس يترجم انخفاض النظام الأولي.

دراسة أثر سرعة التبريد بإظهار أثر الحرارة و زمن التسخين على  $\chi$  الحساسية المتناوبة العنصر D8-Br تبين ما يلي :

- توسيع انتقال النقالية الفائقة مع سرعة التبريد في منحنيات  $\chi$  مع ارتفاع مساحة الناحية الخيالية لهذا القياس.

- دورات الهسترة المغناطيسية المرسومة في حالة مجال أدنى و درجة حرارة منخفضة بعد تسخين عند درجة حرارة 69 K تبقى مفتوحة و هذا حتى في حالة مجال لا يتجاوز 10 Oe. ارتفاع زمن التسخين ينقص مساحة الدورة.
- الدراسة الحبيبية للرسومات تسمح بوجود عند التوازن شعاعا متوسطا للحبيبات  $r$  يتراوح بين 0,1  $\mu\text{m}$  عند درجة حرارة  $T_a \approx 100 \text{ K}$  و 10 إلى 30  $\mu\text{m}$  عند 66 K.
- القيم العظمى لرسومات  $\chi$  عند درجة حرارة 2 K و قمة التمغنط  $M_p$  للدورة الهسترة الأولية المغناطيسية مع زمن التسخين و عند درجة حرارة 69 K و 75 K تسمح بالاستنتاجات التالية :
  - نظام يمثله قانون أسي  $t^\alpha$  للأزمنة القصيرة و هذا النظام مميزا تحت درجة 66 K و يصبح غير موجود فوق درجة  $T_a = 72 \text{ K}$  بسبب سرعة التبريد و التسخين.

- نظام يمثله قانون  $\propto \left(1 - \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta\right)\right)$  للأزمنة الطويلة و هذا النظام متميز

فوق 72 K و غير موجود تحت 63-64 K لأنه يحتاج إلى زمن يعادل السنين.

- هذا التصرف معروف في ميدان الفيزياء في حالة Spin Glasses نظام الأزمنة القصيرة يحصر في التركيبية حبيبية ( ميدان) و نظام الأزمنة الطويلة يسمى بنظام  $\alpha$  وعنده وجدنا  $\beta \approx 1$  عند درجة حرارة تفوق 69 K و  $\beta \approx 0.5 \pm 0.1$  عند درجة حرارة 66 K.
- النتائج المحصل عليها تبين بوضوح أن الخصوصيات النقالية الفائقة للمعين  $\text{D}_8\text{-Br}$  هي نتيجة المرتبطة بتغير البنية وتجمدها عند الانتقال و ليس بسبب عوامل مغناطيسية و تقترح بتالي :  
عامل نظام كوني مرتبط بسعة الميادين

عامل نظام زمني مرتبط بالاسترخاء من نوع Spin Glasses عامل نظام Edwards-Anderson

### الكلمات المفتاحية :

الخصائص المغناطيسية ، منحنيات التمغنط ، المركبات ذات النقالية الفائقة، الحبيبية، الهسترة.