HAL open science

Les semi-conducteurs supraconducteurs du groupe IV

Thierry Klein, Xavier Blase, Christophe Marcenat, Claude Chapelier, Etienne Bustarret

To cite this version:

Thierry Klein, Xavier Blase, Christophe Marcenat, Claude Chapelier, Etienne Bustarret. Les semi-conducteurs supraconducteurs du groupe IV. Reflets de la Physique, 2013, 33, pp.4-8. 10.1051/refdp/201333004 . hal-03070859

HAL Id: hal-03070859

https://hal.science/hal-03070859v1

Submitted on 16 Dec 2020

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

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

Les semi-conducteurs supraconducteurs du groupe IV

Thierry Klein[1] (thierry.klein@grenoble.cnrs.fr), **Xavier Blase**[1], **Christophe Marcenat**[2], **Claude Chapelier**[2] et **Étienne Bustarret**[1]
(1) Institut Néel, CNRS et Université Joseph Fourier, BP 166, 38042 Grenoble Cedex.
(2) SPSMS, UMR-E CEA / UJF Grenoble 1, INAC, 38054 Grenoble.

Associer semi-conducteurs et supraconducteurs est une idée *a priori* surprenante, tant les propriétés électroniques de ces deux états sont opposées. Néanmoins, le couplage entre les électrons et les modes de vibration du réseau atomique, à l'origine de la supraconductivité conventionnelle, peut être très fort dans les semi-conducteurs du groupe IV. Leur caractère semi-conducteur est dû au fait que les électrons sont impliqués dans les liaisons covalentes qui assurent la cohésion du matériau et n'interviennent pas dans la conductivité électrique.

En rendant ces liaisons covalentes conductrices, on obtient une nouvelle famille de supraconducteurs. La température critique des matériaux covalents atteint aujourd'hui 39 K dans MgB_2, mais pourrait largement dépasser cette valeur dans certains composés carbonés.

Historique

Lorsqu'il s'agit de supraconductivité, l'attention est souvent focalisée sur les records de température critique (T_c) et la compréhension des mécanismes « non conventionnels » conduisant à ces températures élevées. Néanmoins, le domaine de la supraconductivité traditionnelle, véhiculée par l'interaction entre électrons et vibrations du réseau (les *phonons*) et décrite par la théorie de Bardeen, Cooper et Schrieffer (BCS) [1], traverse périodiquement des périodes de jouvence liées à la synthèse de nouveaux matériaux, ou à la mise en évidence d'une transition électronique particulière dans des matériaux déjà connus. L'idée qu'un semi-conducteur dopé puisse devenir supraconducteur avait déjà fait son chemin dans les années 1960. La supraconductivité fut même observée à l'époque dans $SrTiO_3$ et $Ge_{1-x}Te$, mais elle ne suscita que peu d'intérêt, du fait que les températures critiques étaient inférieures à 0,5 K [2]. Au contraire, la découverte spectaculaire, en 2001, de la supraconductivité de MgB_2, avec $T_c \sim 39$ K, soit près de deux fois le record établi par Nb_3Ge en 1973 ($T_c \sim 23$ K), relança sérieusement l'intérêt pour les supraconducteurs conventionnels.

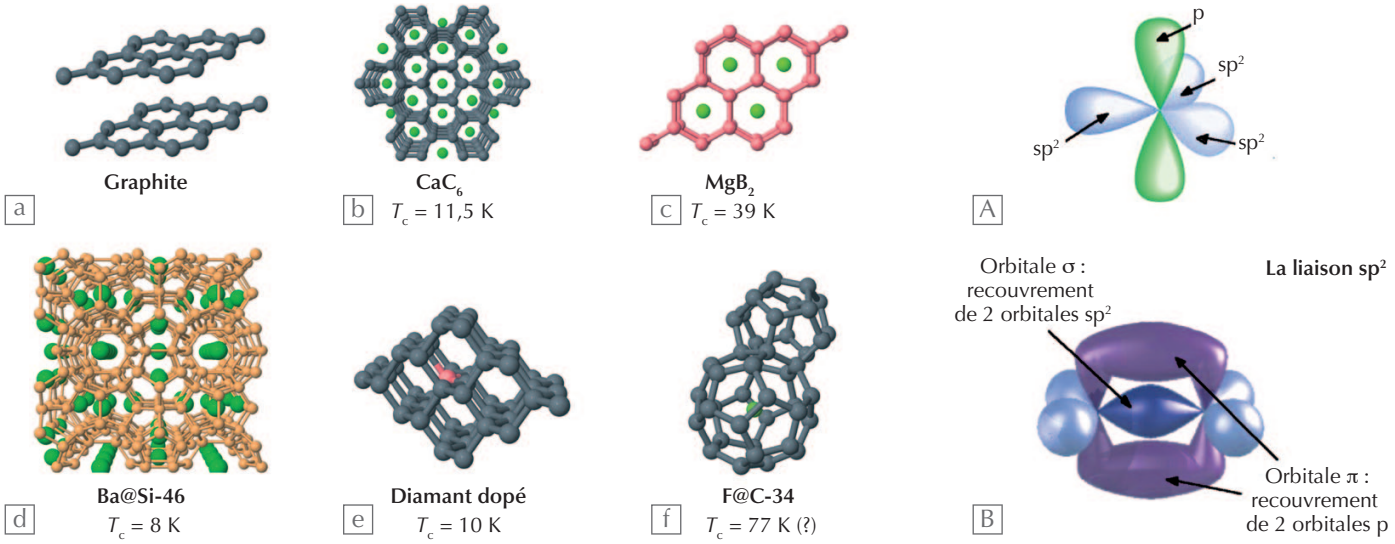
Au-delà de la faible masse des atomes de bore, qui conduit à des fréquences de phonons élevées favorisant ainsi une haute T_c, la valeur exceptionnelle de 39 K est la conséquence directe de la contribution à la conduction électronique des liaisons *covalentes* (notées σ) du bore (liaisons planaires de type sp^2, voir les schémas A et B de la figure 1). MgB_2 cristallise dans une structure hexagonale constituée de *feuillets* de bore (fig. 1c, p. 5 ; fig. 5, p. 8), avec une structure en nid d'abeilles équivalente à celle du graphite (fig. 1a), séparés par les atomes de Mg. Dans le graphite, la bande électronique formée par les liaisons σ assure la cohésion des plans et est située bien en dessous de l'énergie de Fermi E_F (fig. 2a). Par conséquent, la conduction n'est pas assurée par les électrons σ, mais uniquement par le recouvrement des orbitales p_z (liaisons π perpendiculaires aux plans) des atomes d'un même plan ou de plans adjacents. Dans MgB_2, la présence des ions Mg^{2+} entre les *feuillets* de bore conduit à un décalage important des énergies, jusqu'à

Couplage fort entre électrons et phonons

encadré 1

Dans la théorie de Bardeen, Cooper et Schrieffer (BCS) [1, 3], la température critique T_c est celle au-dessus de laquelle la densité de quasi-particules (paires de Cooper thermiquement dissociées) devient trop importante pour permettre un condensat supraconducteur stable. Si cette densité dépend de la valeur de la bande interdite supraconductrice Δ (ou *gap*), Δ est lui-même déterminé de manière auto-cohérente par la densité de quasi-particules. La température critique, $T_c = 1{,}13\ h\nu_D \exp(-1/N(E_F)V)$, est donc celle à laquelle Δ est réduit à zéro.
L'exposant $-1/N(E_F)V$ provient de l'approximation de BCS, valable pour $N(E_F)V << 1$, où l'interaction électron-phonon est une constante V pour des électrons dont l'énergie est comprise dans une bande de largeur $h\nu_D$ autour de E_F, et nulle autrement. ν_D est une fréquence typique des vibrations du réseau cristallin.
Cette approximation ne se justifie pas pour les matériaux covalents, où le couplage électron-phonon $\lambda_{el\text{-}ph}$ est « fort ». $\lambda_{el\text{-}ph}$ est alors obtenu comme une intégrale sur les fréquences des phonons pertinents. Après insertion dans la théorie BCS, on a :
$T_c = 1{,}13\ h\nu_D \exp[-(1+\lambda_{el\text{-}ph})/(\lambda_{el\text{-}ph}-\mu^*)]$, ou μ^* est le potentiel de Coulomb « écranté ».
Dans la limite de couplage faible, on retrouve $\lambda_{el\text{-}ph} \sim N(E_F)V$.

Article disponible sur le site http://www.refletsdelaphysique.fr ou http://dx.doi.org/10.1051/refdp/201333004

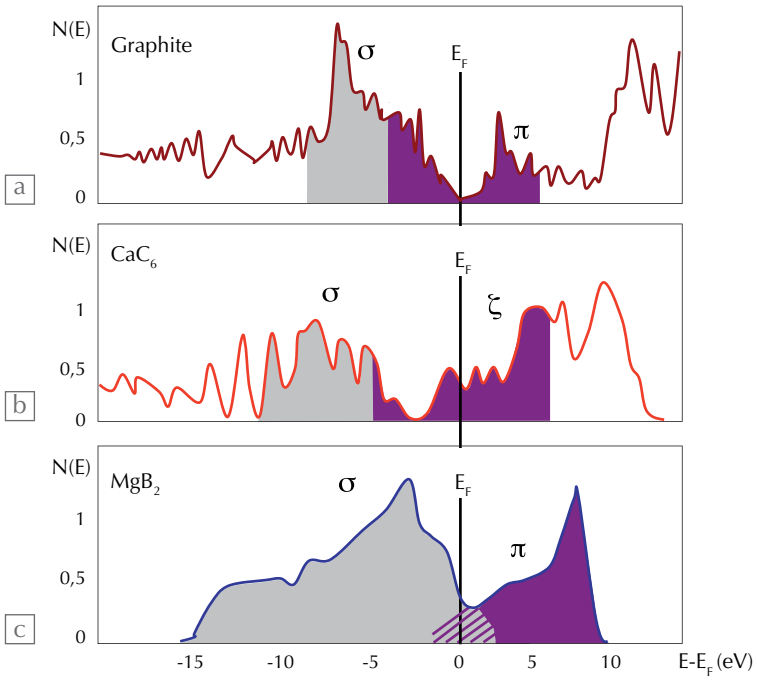


1. Principales structures des supraconducteurs covalents. (a) La structure graphitique du carbone est composée de feuillets hexagonaux. (b) Entre ces plans de carbone (gris) peuvent être intercalés des éléments comme Ca ou Y (verts). (c) MgB_2 a une structure cristallographique analogue, pour laquelle les plans B (roses) sont séparés par le Mg (vert) (voir aussi la figure 5, p. 8). (d) Les clathrates de Si sont des structures en cage (Si_{46}, marron), au centre desquelles sont insérés des atomes de Ba (verts). (e) Le diamant peut être dopé par substitution (par exemple au bore, atome rose) jusqu'à obtenir des alliages de type B-C pour lesquels une très forte valeur de T_c a été prédite. (f) De même, des hautes T_c ont été prédites dans les clathrates de carbone.
Dans le graphite (a), la conduction électrique est assurée par les bandes π (voir schémas A et B) auxquelles s'ajoute, dans le cas du graphite intercalé (b), une conduction par la bande ζ. Dans les autres cas, les liaisons covalentes σ jouent un rôle fondamental, soit en structure planaire [sp^2, (c)], soit en structure tridimensionnelle [sp^3, (d-f)].

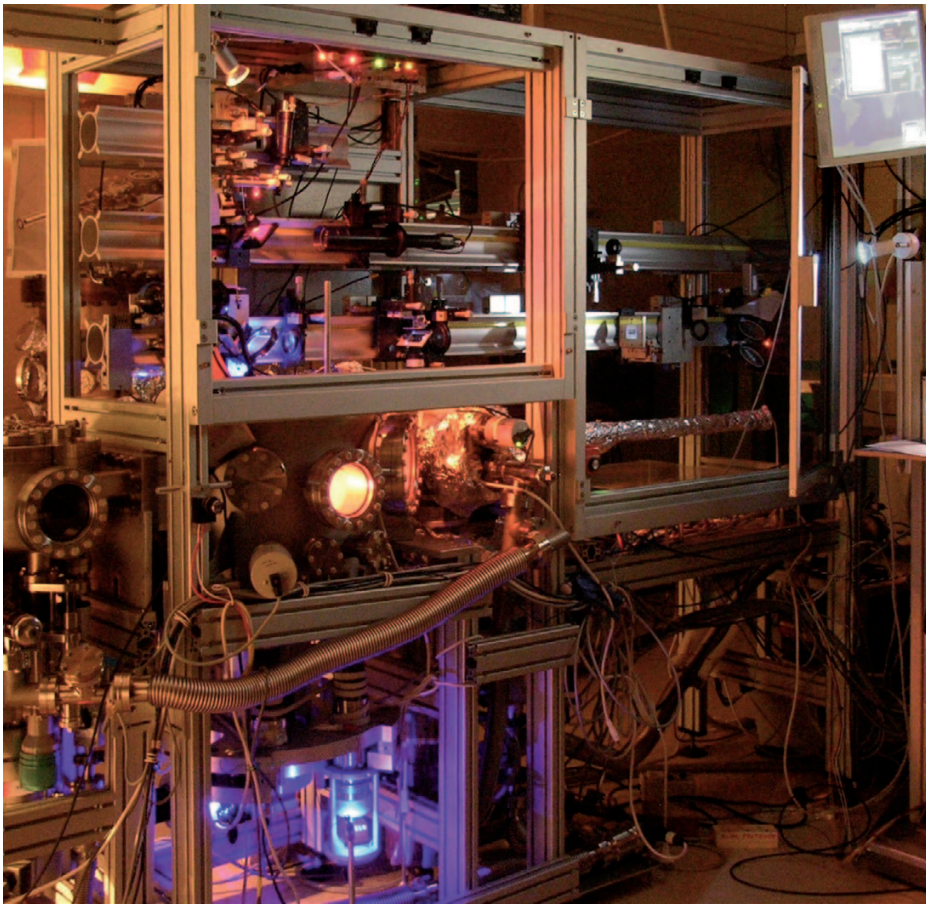
ramener le haut de la bande σ au-dessus de E_F (fig. 2c). La conduction se trouve alors assurée *à la fois* par la bande π et par la bande σ. Comme elles sont intimement liées à l'alignement planaire précis des atomes B (ou C), les orbitales σ sont très « sensibles » aux vibrations de ces atomes. Par conséquent, elles donnent lieu à un couplage électron–phonon $\lambda_{el\text{-}ph}$ particulièrement fort et à une T_c « anormalement » élevée (encadré 1). MgB_2 est ainsi le premier exemple d'une supraconductivité « multiple », forte en ce qui concerne les électrons de la bande σ, mais faible pour les électrons de la bande π.

Cependant, MgB_2 n'est pas le premier exemple de système covalent supraconducteur ayant une T_c (relativement) élevée. En effet, en 1995, une température critique de l'ordre de 8 K avait été découverte dans les clathrates de silicium dopés au baryum [4]. Les clathrates sont construits à partir de cages de silicium Si_n (avec n = 20, 24, 28), qui partagent certaines de leurs faces (atomes marron de la figure 1d). Les atomes Si y conservent leur configuration tétraédrique sp^3, formant des liaisons covalentes très directionnelles et localisées entre les atomes premiers voisins. C'est l'analogue en trois dimensions (sp^3) des liaisons planaires (sp^2) de MgB_2. Dans les deux cas, les liaisons σ assurent la rigidité structurale et un couplage électron-phonon efficace. Cependant, les clathrates de silicium sont semi-conducteurs, avec une bande interdite de l'ordre de 1,8 eV. Il faut introduire des « impuretés » dans ces matériaux (les « doper ») de manière à les rendre conducteurs. C'est la structure même des clathrates qui le permet, en autorisant une *intercalation* aisée d'atomes de baryum aux centres des cages (atomes verts de la figure 1d). Ba_8Si_{46} fut ainsi le premier semi-conducteur de la colonne IV présentant une supraconductivité à plusieurs kelvins.

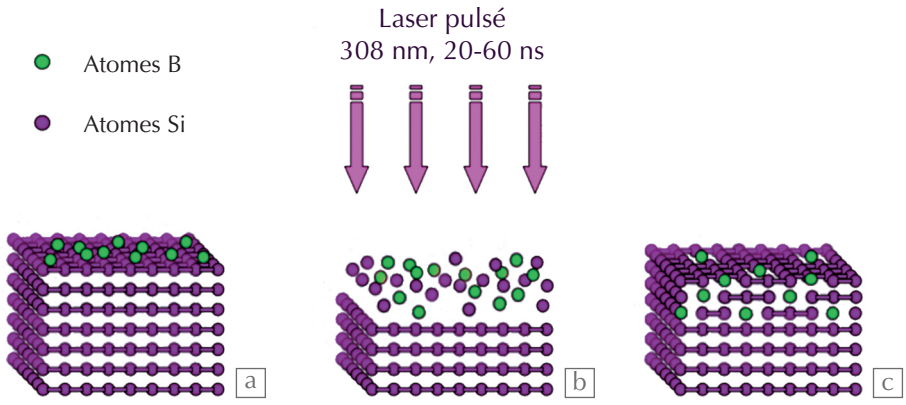
›››



2. Densité d'états électroniques *N(E)* en fonction de l'énergie *E*, pour le graphite (a), CaC_6 (b) et MgB_2 (c). Dans ce diagramme, le niveau de Fermi E_F correspond à l'énergie du dernier niveau électronique occupé à T = 0 K. Seuls les électrons proches de E_F contribuent aux propriétés électroniques et thermiques du solide : la densité $N(E_F)$ des états électroniques à E_F joue donc un rôle fondamental. Notamment, elle intervient directement dans le coefficient de couplage entre électrons et phonons, $\lambda_{e\text{-}ph} = N(E_F)V$, où V est un potentiel d'interaction traduisant la force du couplage. (a) Dans le graphite, les niveaux électroniques formés par les liaisons σ (en gris) se trouvent en dessous de E_F. La conductivité est déterminée par le minimum de densité d'états au milieu des niveaux π (en mauve). (b) Dans CaC_6, l'énergie de Fermi est déplacée dans les niveaux dits ζ, hybrides entre les liaisons π du C et les niveaux du Ca. (c) Enfin, dans MgB_2, le niveau de Fermi se trouve dans la bande σ.



3. Procédé de dopage induit par laser.
Ci-dessus : vue d'ensemble du bâti d'épitaxie laser sous ultravide de l'Institut d'Électronique Fondamentale d'Orsay. Courtoisie : Dominique Debarre.
Ci-dessous : principe de la technique de dépôt GILD (Gas Immersion Laser Doping), dans laquelle un gaz contenant le dopant (atomes de bore) est adsorbé sur la surface d'un substrat de silicium (a), qui est ensuite fondu par laser pendant quelques dizaines de nanosecondes (b). La recristallisation obtenue par refroidissement extrêmement rapide (~ 10^{10} K/s) permet de piéger les atomes de bore en sites substitutionnels (bien au-delà de la limite de solubilité thermodynamique de B dans Si), tout en conservant une bonne reprise d'épitaxie sur le substrat (c).



Lorsque diamant et silicium deviennent supraconducteurs.

Outre sa structure de type graphite (hybridation sp^2), il est bien connu que le carbone peut cristalliser dans la structure diamant (sp^3, fig. 1e). Le diamant et le silicium, qui ont des structures cristallographiques équivalentes, sont probablement les systèmes covalents les plus connus. Le premier, car il est le prototype des isolants et le matériau le plus dur qui soit, et le second parce qu'il est le constituant principal de l'électronique moderne. Or, la question de savoir si ces composés peuvent également être supraconducteurs n'avait pas reçu de réponse jusqu'à un passé récent.

La relation empirique déjà évoquée entre covalence, rigidité, et ampleur de $\lambda_{el\text{-}ph}$ entraîna la rencontre de deux communautés distinctes : celle travaillant sur les matériaux ultra-durs et celle s'intéressant à la supraconductivité.

Ainsi, au début des années 2000, le diagramme de phases ternaire C:B:N faisait l'objet de nombreuses études visant à élaborer des systèmes de très haute dureté. En 2004, deux groupes réussirent à synthétiser sous haute pression des carbures de bore avec, *en sous-produit*, du diamant contenant environ 2 à 3% (atomiques) de bore (en substitution sur les sites du C), un taux de dopage suffisant pour rendre le diamant conducteur. Ces travaux établirent que, lorsqu'il devient métallique, le diamant dopé est également *supraconducteur* en dessous de 4 K [5]. Aujourd'hui, du diamant supraconducteur polycristallin, monocristallin et même nanocristallin a été obtenu sous haute pression, ou par des techniques de dépôt en phase vapeur. La température critique a été poussée jusqu'à environ 10 K.

En 2006, un groupe français a montré [6] que le silicium pouvait, lui aussi, devenir supraconducteur (avec une T_c maximale de l'ordre de 1 K), lorsqu'il contient environ 2 à 8% de bore. Or, ce taux de dopage se situe bien au-delà de la limite de solubilité du bore dans le silicium. Il ne peut être atteint que grâce à des techniques de croissance hors équilibre, comme celle de "Gas Immersion Laser Doping", qui est décrite dans la figure 3.

Plus récemment, on a découvert que le carbure de silicium SiC et le germanium deviennent eux aussi supraconducteurs (avec des $T_c \sim 1$ K), lorsqu'ils sont respectivement dopés au bore et au gallium.

Doper un isolant jusqu'à ce qu'il devienne métallique semble une façon peu directe pour fabriquer un bon supraconducteur. Comme mentionné dans l'introduction, le principal attrait des systèmes covalents est le grand $\lambda_{el\text{-}ph}$, proportionnel au produit $N(E_F)V$. De ce point de vue, le diamant dopé est exceptionnel : le potentiel attractif entre électrons, V, est 50% plus élevé que dans MgB_2. Il est donc surprenant que la température critique la plus élevée mesurée dans le diamant (~ 10 K), soit nettement plus faible que celle de MgB_2. Cela provient des valeurs très différentes des densités d'états électroniques au niveau de Fermi, $N(E_F)$, et donc des taux très différents d'électrons participant à la supraconductivité. Si, en dimension deux, $N(E_F)$ est indépendante de la densité électronique n, elle croît comme $\sim n^{1/3}$ en dimension trois. $N(E_F)$ est donc élevée dans le composé lamellaire MgB_2, mais modeste dans les matériaux tridimensionnels pour des taux de dopage pertinents. Les calculs *ab initio* [7] réalisés pour le carbone, le silicium et le carbure de silicium dopés avec quelques pourcents de bore, montrent que ces matériaux ont en effet des valeurs de $\lambda_{e\text{-}ph}$ comprises entre 0,3 et 0,5 (au lieu de ~ 1 dans MgB_2), ce qui conduit à des températures critiques de quelques kelvins, en bon accord avec les résultats expérimentaux.

Vers de nouveaux systèmes à haute température critique ?

Si l'on s'inspire de la théorie de BCS (encadré 1), une grande valeur de $\lambda_{e\text{-}ph}$ (et donc de T_c) requiert des matériaux mariant une forte densité d'états $N(E_F)$ avec un bon potentiel d'interaction V. On rappelle que V augmente lorsque la masse de l'atome diminue (si l'on passe du silicium au carbone, par exemple), car les fréquences typiques des phonons sont alors plus élevées. De plus, des calculs ont montré que V est plus important pour une hybridation de type sp^3 (plutôt que sp^2). La limitation des composés supraconducteurs covalents tridimensionnels est donc la faible valeur de $N(E_F)$.

En ce qui concerne le diamant, des travaux pour accroître $N(E_F)$ sont en cours, soit en optimisant le processus de dopage chimique, soit en utilisant d'autres modes d'injection des porteurs [8]. Cependant, les expériences montrent que le lien entre la concentration de bore et la température critique n'est pas trivial (encadré 2, p. 8). Au-delà de quelques pourcents de bore, T_c sature, probablement du fait de l'agrégation du bore en paires électriquement inactives ou à son incorporation sur des sites interstitiels.

De nombreuses pistes restent à explorer. Par exemple, il a été prédit que BC_5 en structure cubique aurait une T_c équivalente à celle de MgB_2. Cette structure a été synthétisée à haute pression et haute température, mais la nature nanocristalline du matériau obtenu n'a pas permis la mesure d'éventuelles propriétés supraconductrices.

D'autres pistes vers les hautes T_c sont les matériaux avec une structure en « cage », comme les fullerènes de carbone dopés en métaux alcalins. En effet, les « boules » de C_{60} se répartissent sur un réseau cubique pour former un « cristal moléculaire » ayant des bandes d'énergie très étroites, associées à de fortes densités d'états[(a)]. Dans le fullérène C_{60} non dopé, ces bandes sont soit vides, soit totalement remplies : le solide est isolant. Le dopage peut être effectué en intercalant des éléments alcalins dans les cavités laissées libres entre les boules, ce qui conduit à une T_c de l'ordre de 30 K. Si l'on « profite » ici pleinement des fortes valeurs de la densité d'états, des études théoriques ont montré qu'il reste pas mal de choses à faire du côté du potentiel V. Dans C_{60}, les liaisons sont principalement de type sp^2, mais V augmente rapidement quand on passe de C_{60} à C_{20}[(b)].

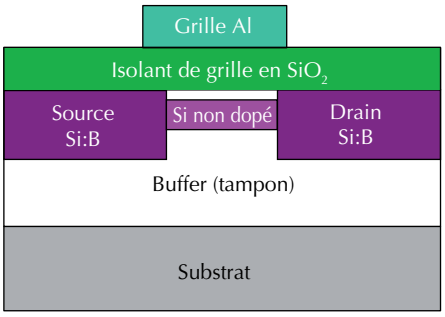
Les clathrates de silicium, déjà mentionnés en introduction, constituent d'autres exemples de structures en cage, dans lesquelles, contrairement aux fullerènes, les atomes ont chacun quatre premiers voisins et toutes les liaisons de type sp^3 sont satisfaites. Les bandes électroniques sont plus étroites que dans le diamant, et donnent donc lieu à de fortes densités d'états. Enfin, leur structure permet des taux de dopage élevés, ainsi qu'une grande flexibilité dans le choix du dopant. En particulier, dans le clathrate dopé au baryum noté $Ba_8@Si_{46}$ (fig. 1d), on obtient une T_c d'environ 8 K, à comparer à 0,6 K observé dans le silicium cubique dopé au bore. Malheureusement, les fréquences typiques des phonons, et donc T_c, sont ici limitées par la masse élevée des atomes de Si. Malgré des prédictions théoriques encourageantes et de nombreuses tentatives, aucun clathrate de carbone (fig. 1f) n'a été synthétisé à ce jour.

Terminons par les composés de structure graphitique [9], comme CaC_6 ou YbC_6 (fig. 1b). Si le niveau de Fermi ne se situe pas dans la bande σ, l'hybridation entre les niveaux électroniques π du carbone et ceux de l'intercalant (Ca ou Yb), regroupés sous le terme de « bande ζ » (fig. 2b), conduit à une T_c relativement élevée (jusqu'à 11,5 K). Il est alors tentant de chercher des matériaux pour lesquels le niveau de Fermi croise à la fois la bande σ et la bande ζ. Des valeurs de T_c atteignant 150 K ont ainsi été prédites pour Li_xBC_8 ($x < 1$), mais n'ont pas été observées à ce jour.

Applications potentielles

Le silicium dopé au bore jouera peut-être un rôle important dans le développement de dispositifs à base de jonctions supraconducteur-normal-supraconducteur (SNS). Quand la région normale (N) est un semiconducteur, le fort désaccord entre les densités électroniques conduit à une discontinuité du potentiel chimique dans la jonction. Cette discontinuité se traduit par une barrière dite « de Schottky », qui limite considérablement le transfert des paires de Cooper à travers la jonction, et donc la fonctionnalité de tels dispositifs. La supraconductivité du silicium « ultra-dopé » rendrait possible la fabrication des deux régions à partir du même matériau, en changeant simplement le niveau de dopage. On éviterait ainsi les barrières de Schottky à l'interface. Dès lors, le contrôle du courant traversant la jonction par la grille capacitive influant sur la densité électronique dans la partie normale devient possible, ce qui ouvrirait la voie à la fabrication du transistor Josephson à effet de champ (JOFET, voir figure 4).

›››



4. Transistor Josephson à effet de champ (JOFET). L'utilisation d'un même matériau pouvant être rendu soit supraconducteur soit isolant, par dopage, et l'application d'une tension de grille simplifieraient beaucoup la conception de ce genre de dispositif.

›››

La découverte de la supraconductivité du silicium, du SiC et du diamant dopés ouvre également maintes possibilités pour la conception de dispositifs électromécaniques de taille nanométrique pour la détection de forces, masses, charges ou déplacements, avec une résolution telle que l'on pourrait mesurer la quantification de ces grandeurs. L'absence de dissipation électrique (sans couche métallique supplémentaire à déposer sur le résonateur) augmente le facteur de qualité et la sensibilité du système. De nouveaux effets pourraient être observés, qui proviendraient de la nature cohérente de la supraconductivité.

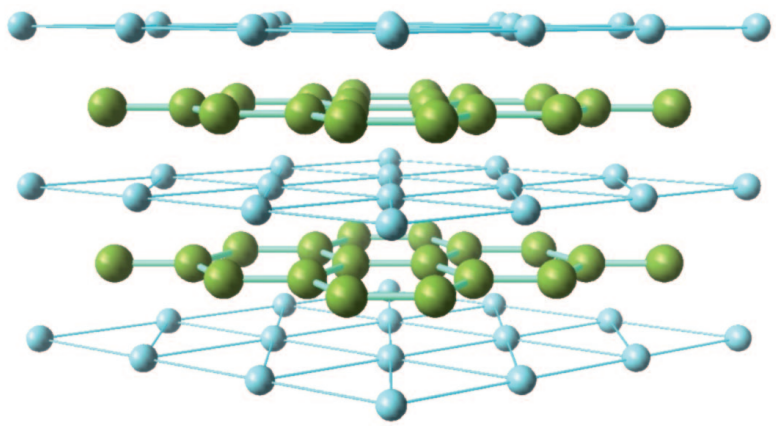
En particulier, les extraordinaires propriétés physiques, électroniques et thermiques du diamant en font un matériau unique pour le développement de nanosystèmes électromécaniques. Son module de Young inégalé permettra de réaliser des poutres ayant des fréquences de résonance ν bien plus élevées (GHz) que celles des résonateurs actuels, rendant la limite quantique accessible à des températures envisageables (~ 40 mK $< h\nu/k_B$). La poutre peut être excitée en faisant circuler un courant en présence d'un champ magnétique – la force de Lorentz conduit alors à l'oscillation du dispositif. La T_c et le champ critique supérieur [3] de l'ordre de quelques teslas, tous deux supérieurs à ceux des supraconducteurs habituellement utilisés, permettront de travailler à des champs magnétiques élevés, où le couplage électromécanique est plus fort.

Conclusion

En conclusion, bien que le mécanisme d'appariement semble conventionnel, c'est-à-dire décrit par l'interaction électron-phonon dans le cadre de la théorie BCS, la supraconductivité induite par dopage dans les semi-conducteurs covalents est un développement inattendu et prometteur pour la recherche actuelle et future. ▮

(a) Toutes les bandes électroniques contiennent le même nombre d'états. Donc, plus une bande est étroite en énergie – on dit qu'elle est moins dispersive – plus la densité d'états devient grande.

(b) C'est-à-dire, lorsque l'on augmente le caractère sp^3 de l'hybridation du carbone. De même, il est possible d'augmenter V dans les nanotubes de carbone en les confinant dans des canaux de zéolite. V croît alors lorsque le diamètre se réduit, entraînant une augmentation de T_c jusqu'à 14 K pour des tubes de 0,4 nm.



© CNRS Photothèque / Julien BOBROFF.

5. Structure cristallographique du diborure de magnésium MgB_2. Les atomes de bore sont en vert, ceux de magnésium en bleu.

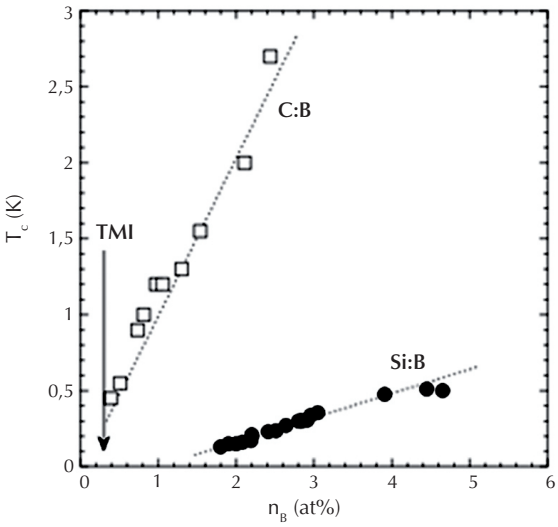
Des électrons proches de la localisation

encadré 2

Un aspect fondamental des semi-conducteurs supraconducteurs est leur faible densité de porteurs. De ce fait, ces systèmes sont proches d'une *transition métal-isolant* (TMI). À ceci s'ajoute l'effet du désordre inhérent au dopage, notamment le piégeage d'électrons dans des états localisés, néfaste pour la supraconductivité. Néanmoins, dans le diamant dopé, T_c reste *anormalement* élevée lorsque l'on se rapproche de la TMI [10] (fig. 6), alors que la théorie BCS prévoit qu'elle décroît exponentiellement lorsque $\lambda_{e\text{-}ph} \sim N(E_F)V$ tend vers zéro.

La situation est *a priori* plus simple dans le cas du silicium dopé, pour lequel la supraconductivité est obtenue pour des taux de dopage de l'ordre de 2% à 5%, bien supérieurs à la valeur correspondant à la TMI (~ 0,01%). Or, les calculs *ab initio* [8] de $\lambda_{el\text{-}ph}$ suggèrent là aussi une variation très rapide de T_c en fonction du dopage, tandis que les expériences montrent encore une fois une décroissance « lente » de T_c.

Le rôle du désordre reste donc à élucider.



6. Évolution de la température critique (T_c) en fonction du taux de dopage en bore (n_B) dans le diamant (C:B) et le silicium (Si:B).

Références

1• P. Nozières, *Reflets de la Physique* **7** (2007), p. 14.

2• X. Blase, É. Bustarret, C. Chapelier, T. Klein et C. Marcenat, *Nature Materials*, **8** (2009), p. 275 et références incluses.

3• K. van der Beek, *Reflets de la Physique* **27** (2011), p. 6.

4• H. Kawaji *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **74** (1995) 1427 ; D. Connétable *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **91** (2003) 247001.

5• E.A. Ekimov *et al.*, *Nature* **428** (2004) 542 ; É. Bustarret *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **93** (2004) 237005.

6• É. Bustarret *et al.*, *Nature* **444** (2006) 465.

7• L. Boeri *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **93** (2004) 237002 ; K.W. Lee *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **93** (2004) 237003 ; X. Blase *et al.*, *Phys. Rev.* Lett. **93** (2004) 237004.

8• W.E. Pickett, *Physica C* **468** (2008) 126 ; J.E. Moussa et M.L. Cohen, *Phys. Rev. B* **77** (2008) 064518 ; M. Calandra et F. Mauri, *Phys. Rev. Lett.* **101** (2008) 016401.

9• T.E. Weller *et al.*, *Nature Phys.* **1** (2005) 39.

10• T. Klein *et al.*, *Phys. Rev. B* **75** (2007) 165313 ; C. Marcenat *et al.*, *Phys. Rev. B* **81** (2010) 020501(R).