

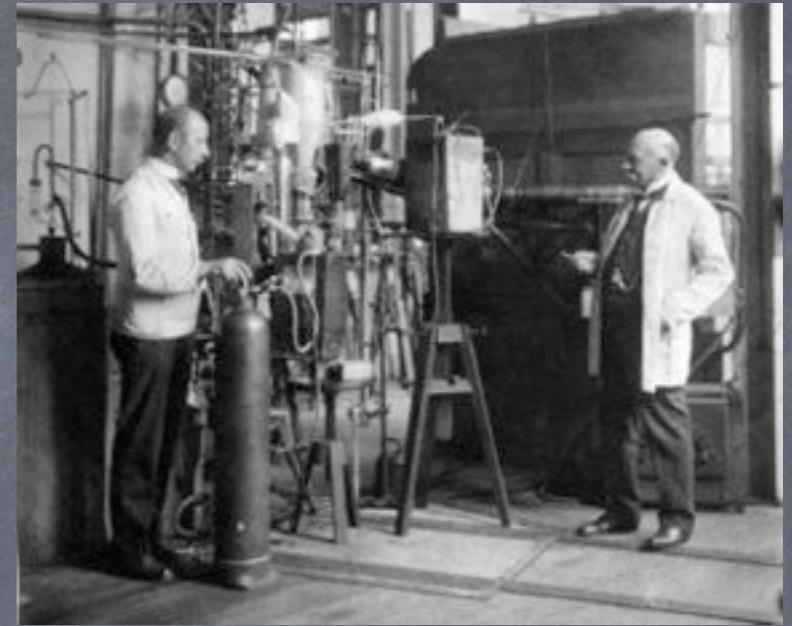
Les nouveaux supraconducteurs à base de Fer*

* une "revue" non exhaustive, centrée sur les activités du groupe

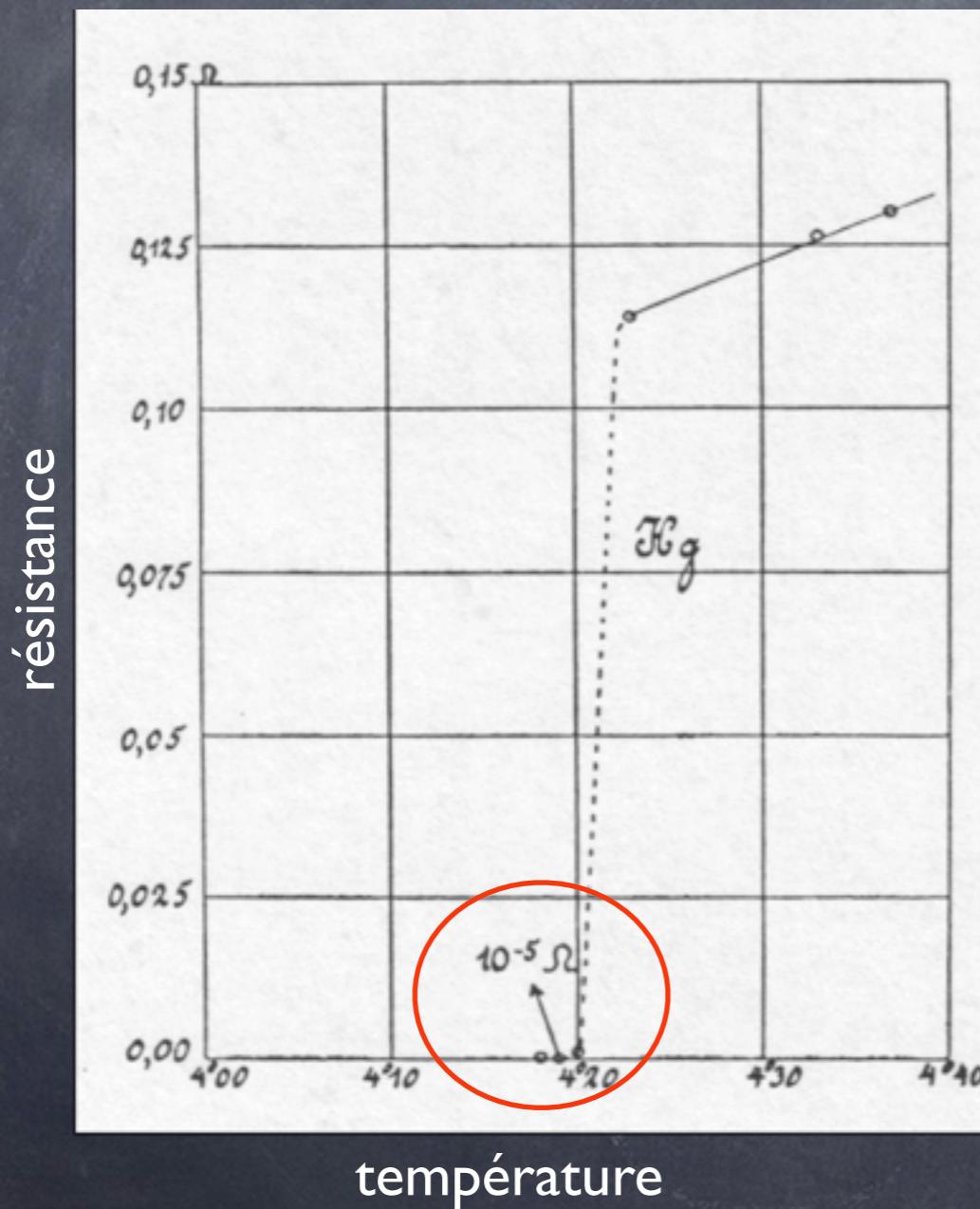
UN PEU D'HISTOIRE...

1900

Heike Kamerlingh-Onnes (1853-1926) :
liquéfaction de l'hélium en **1908** (Prix Nobel 1913)



1950



2000

Leyden, le 8 avril **1911**
Découverte de la supraconductivité
du **mercure** pour $T_c \sim 4.2\text{K}$
(limite expérimentale 4.17K !)
par H. Kamerlingh-Onnes assisté de
G. Flim et C. Dorsman pour la cryogénie
et son étudiant G. Holst pour la mesure

R = 0
 $R \sim 10000x$ plus faible que à 4.3K
File & Mills (1963) $\rho_{NbZr} < 10^{-23} \Omega\text{cm}$

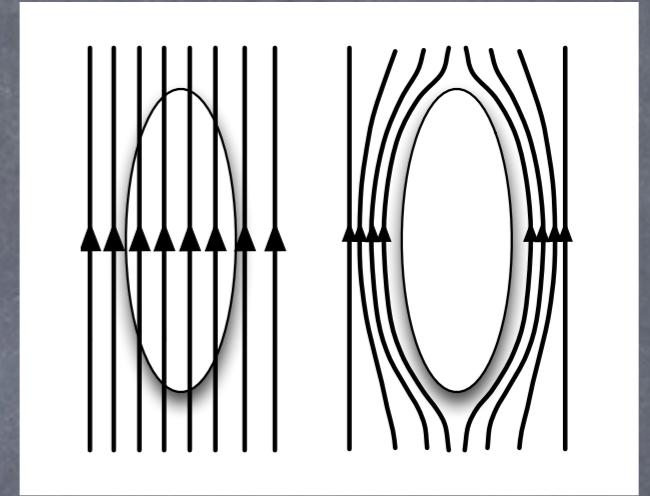
1900

1933 : Walther Meissner (1882-1974) et Robert Ochsenfeld (1901-1933)

mettent en évidence **l'expulsion**
totale du champ magnétique

$$\mathbf{B} = \mathbf{0}$$

sous certaines conditions...



$$T > T_c$$

$$T < T_c$$

1950

1934 : Fritz (1900-1954) et Heinz (1907-1970) London

réponse électromagnétique (équations de Maxwell + R=0 et B → 0)

$$\rightarrow r \vec{\omega} \vec{v} + q \vec{B} / m = \vec{0}$$

prédit l'existence d'une **longueur de pénétration**

$$\rightarrow \Delta \vec{B} + \vec{B} / \lambda^2 = 0$$

$$(\Delta \vec{J} + \vec{J} / \lambda^2 = 0)$$

$$\lambda^2 = -\frac{m}{\mu_0 n q^2}$$

2000

1900

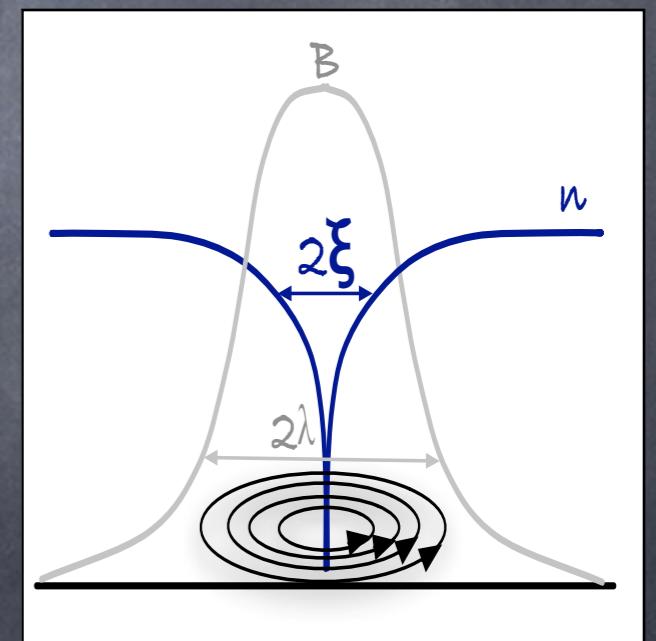
1950

2000

1950 : Vitaly Ginzburg (1918-2009, prix Nobel 2003) et Lev Landau (1908-1968)
théorie des **transitions de phases** : basée sur l'existence
d'un paramètre d'ordre **complexe**
(phase → effet Josephson, Brian (1940,-) prix Nobel 1973 → SQUID)

dont les variations spatiales sont définies par une seconde seconde
échelle de longueur : la longueur de cohérence (ξ)

Alekseï Abrikosov, (1928-) prix Nobel 2003
existence de **VORTEX pour $\lambda > \xi$** (1957)
supraconducteurs de type II
(type I pour $\lambda < \xi$)



hormis les éléments simples (de type I, sauf Nb) tous les composés supraconducteurs sont de type II

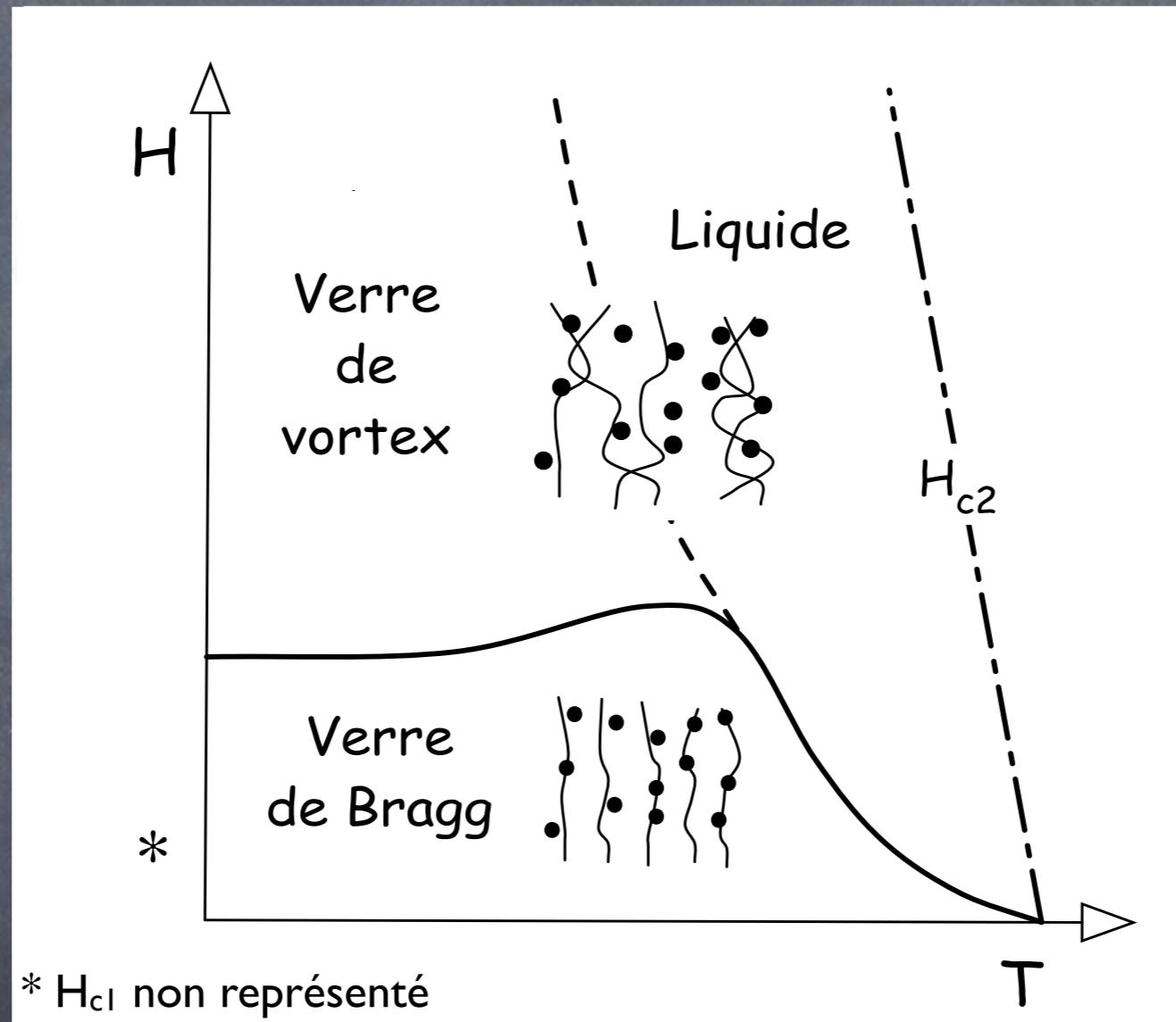
→ existence d'un état **MIXTE**

$$H_{c2}^{orb} = \Phi_0 / 2\mu_0 \pi \xi^2$$

~ qq Tesla

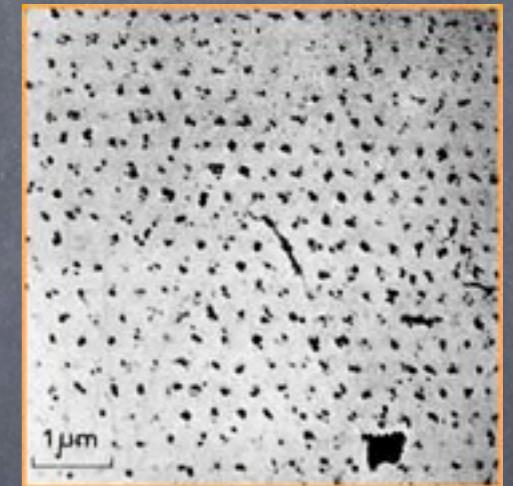
$$\xi \sim \text{qq } 10 \text{ \AA}$$

$$(g\mu_B H_{c2}^{para} \sim \Delta)$$



$$H_{c1} = \Phi_0 / 4\mu_0 \pi \lambda^2 (\ln \kappa + 0.5) \sim \text{qq } 10 \text{ mT}$$

$$\lambda \sim \text{qq } 100 \text{ \AA}$$



première visualisation directe (décoration Bitter) dans PbIn en 1967 par U.Essman et H.Trauble

1900

1950

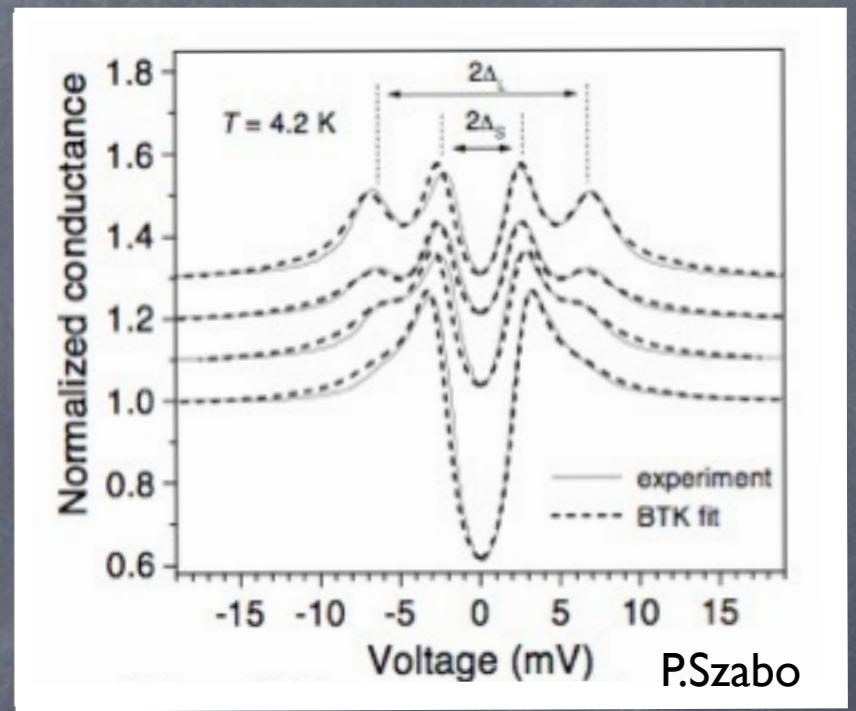
2000

1957 : théorie **microscopique**: John Bardeen (1908-1991), Leon Cooper (1930-) et Robert Schrieffer (1931-) (prix nobel 1972) :

condensat de paires se formant sous l'effet du potentiel électrostatique rendu attractif par la présence des **phonons**

→ **gap** (Δ) dans le spectre des excitations des quasiparticules

voir plusieurs ! MgB₂ : 2001



* d'une jonction N/S

$$\rightarrow T_c \sim \omega_D \exp(-1/\lambda_{e-ph})$$

↑ ↑

échelle d'énergie du «liant» coefficient de couplage

$$2\Delta/k_B T_c = 3.52$$

$$\rightarrow \xi = \text{distance moyenne entre électrons d'une paire}$$

$$\xi = \hbar v_F / \pi \Delta$$

1900

1950

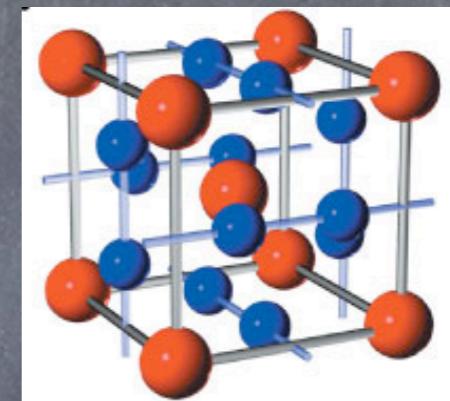
2000

Années 60 & 70

Recherche de nouveaux composés : intermétalliques

«A15» : **A₃B [cubique]**

23K : Nb₃Ge (1971)



1971: Phases de **Chevrel** : MMo₆X₈ avec X=S,Se,Te,... M=Sn,Pb,...

Premiers composés **ternaires** supraconducteurs
→ 15K dans PbMo₆S₈

Mais hormis la découverte de certains composés **exotiques**

[dichalcogénures : coexistence ODC/supraconductivité (2H-NbSe₂ - 1975),
fermions lourds (CeCu₂Si₂ - 1978), supraconducteurs organiques (1979)]

le sujet semblait clos....

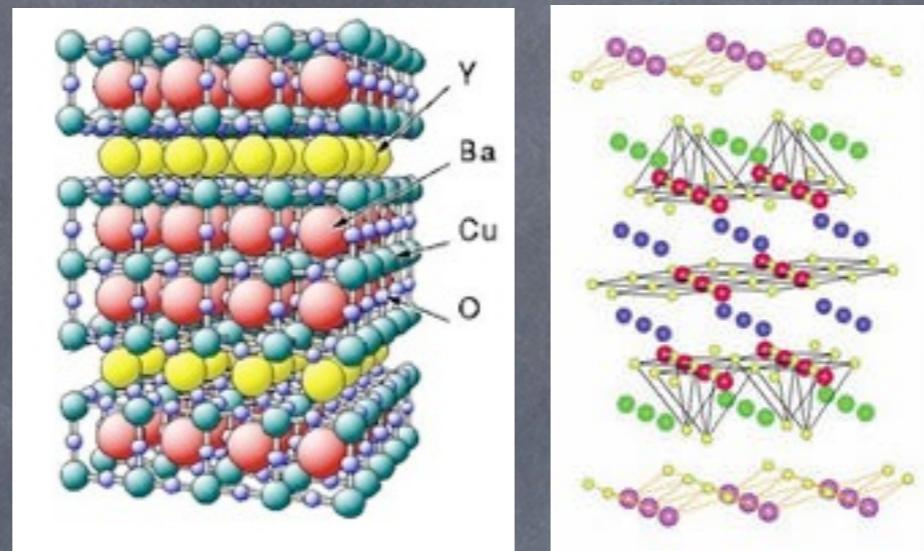
Bernt Mathias 1976

6 règles **élémentaires** pour une recherche fructueuse
de nouveaux supraconducteurs

- ⦿ high symmetry is good, cubic symmetry is best
- ⦿ high density of electronic states is good
- ⦿ stay away from oxygen
- ⦿ stay away from magnetism
- ⦿ stay away from insulators
- ⦿ stay away from theorists

mais toutes ces indications (de bon sens...) se sont avérées être fausses !
(sauf peut-être la dernière...)

1986 : Oxydes de Cu
Berdnortz et Muller
(prix Nobel 1987)



$Hg_{0.8}Tl_{0.2}Ba_2Ca_2Cu_3O_{8.3}$
 $T_c = 138K$

**A noter également en 2001 : MgB_2 : 40K,
mais aussi les autres systèmes covalents**

en cage [K_3C_{60} (30K), Clathrates de Si (8K)] ou pas [$C:B$ (10K), $Si:B$ (1K)]
avec des prédictions très *optimistes* : $Li_xBC : T_c \sim 150K$ s'il existait....

2008 : Les pnictides : $Sm(O,F)FeAs : 55K$

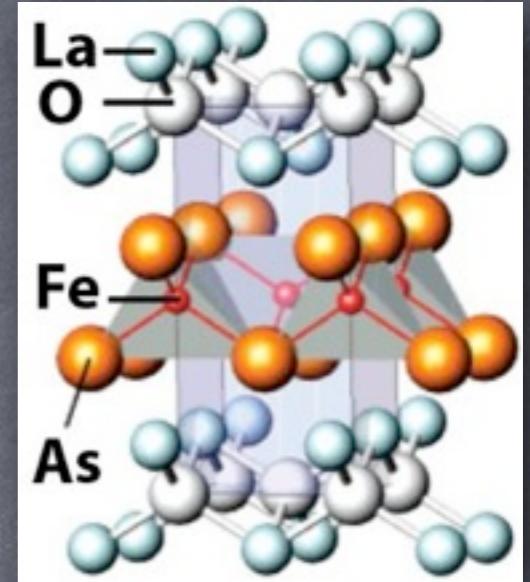
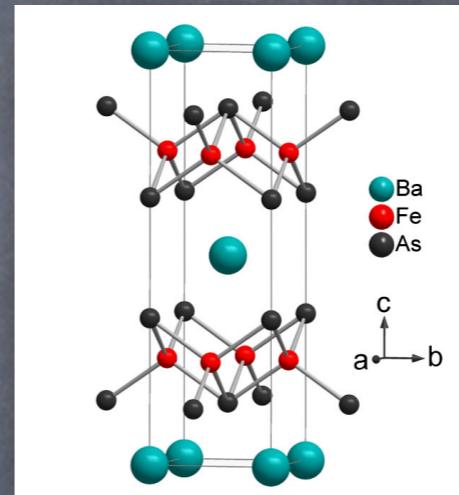
Plan de l'exposé

- ⦿ Les différentes structures cristallographiques
- ⦿ Compétition supraconductivité - magnétisme
- ⦿ Symétrie du (des) gap(s)
- ⦿ Champs critiques supérieurs
- ⦿ Piégeage & fluage des vortex
- ⦿ Longueur de pénétration : brisure des paires

Structure cristallographique

Phase -**I** **II** **III** (Kamihara et al., Takahashi et al.)

$\text{La(O,F)FeAs} \sim 26\text{K}$ à $\text{Gd(O,F)FeAs} \sim 54\text{K}$



Phase -**I** **II** **II** (Rotter et al.)

- $(\text{Ba},\text{K})\text{Fe}_2\text{As}_2 \sim 36\text{K}$
- $\text{Ba}(\text{Fe},\text{Ni}/\text{Co})_2\text{As}_2 \sim 24\text{K}$
- $\text{BaFe}_2(\text{As,P})_2 \sim 30\text{K}$

substitution isovalente (pas de dopage électronique)

Phase -**I** **II** **III** (Tapp et al.) $\text{Li}_{1-y}\text{FeAs} \sim 18\text{K}$

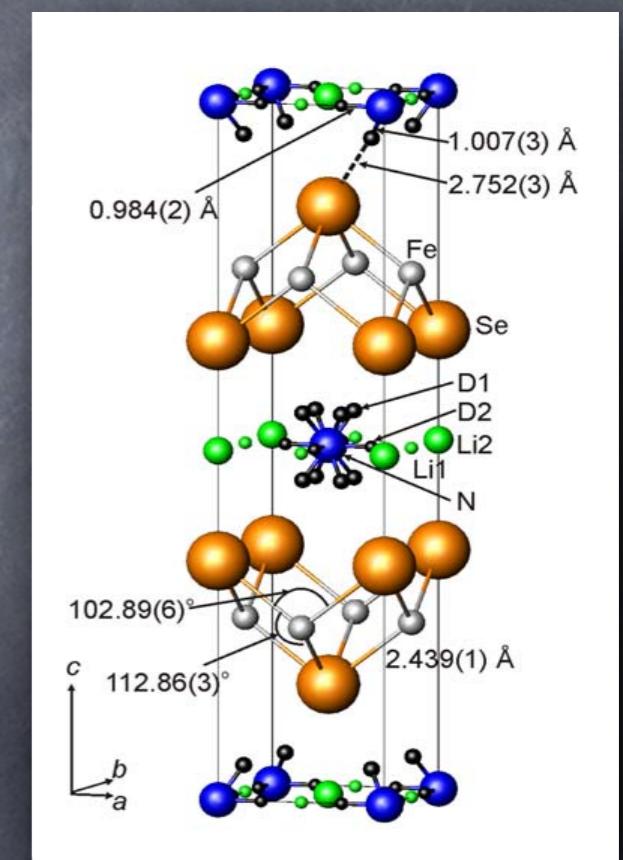
Phase -**II** : $\text{Fe}_{1+\varepsilon}(\text{Se}_x\text{Te}_{1-x})$

pas de As mais un chalcogène

pas de bloc réservoir

15K ($x \sim 0.5$) à pression ambiante (Sales et al.)

et $\sim 35\text{K}$ at 7GPa ($x=1$) (Margadonna et al.)

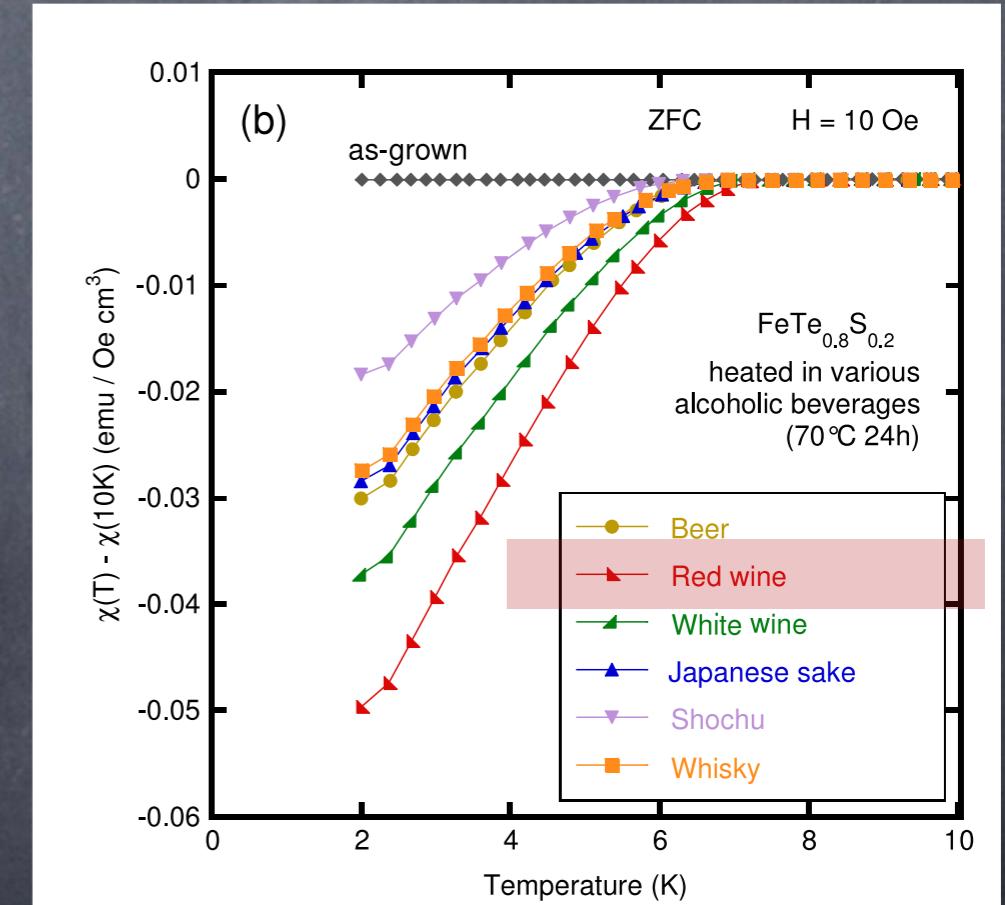
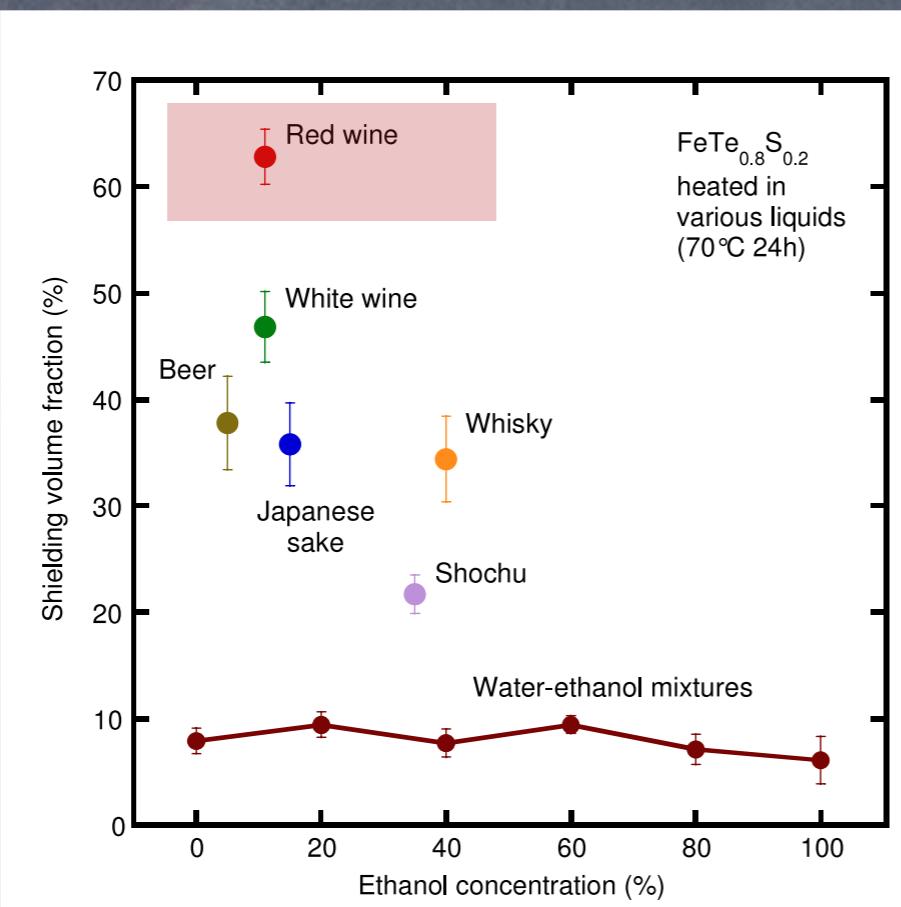


A noter $\text{Li}_{0.6}(\text{NH}_2)_{0.2}(\text{NH}_3)_{0.8}\text{Fe}_2\text{Se}_2$ (Burrard-Lucas et al.) $\sim 43\text{K}$

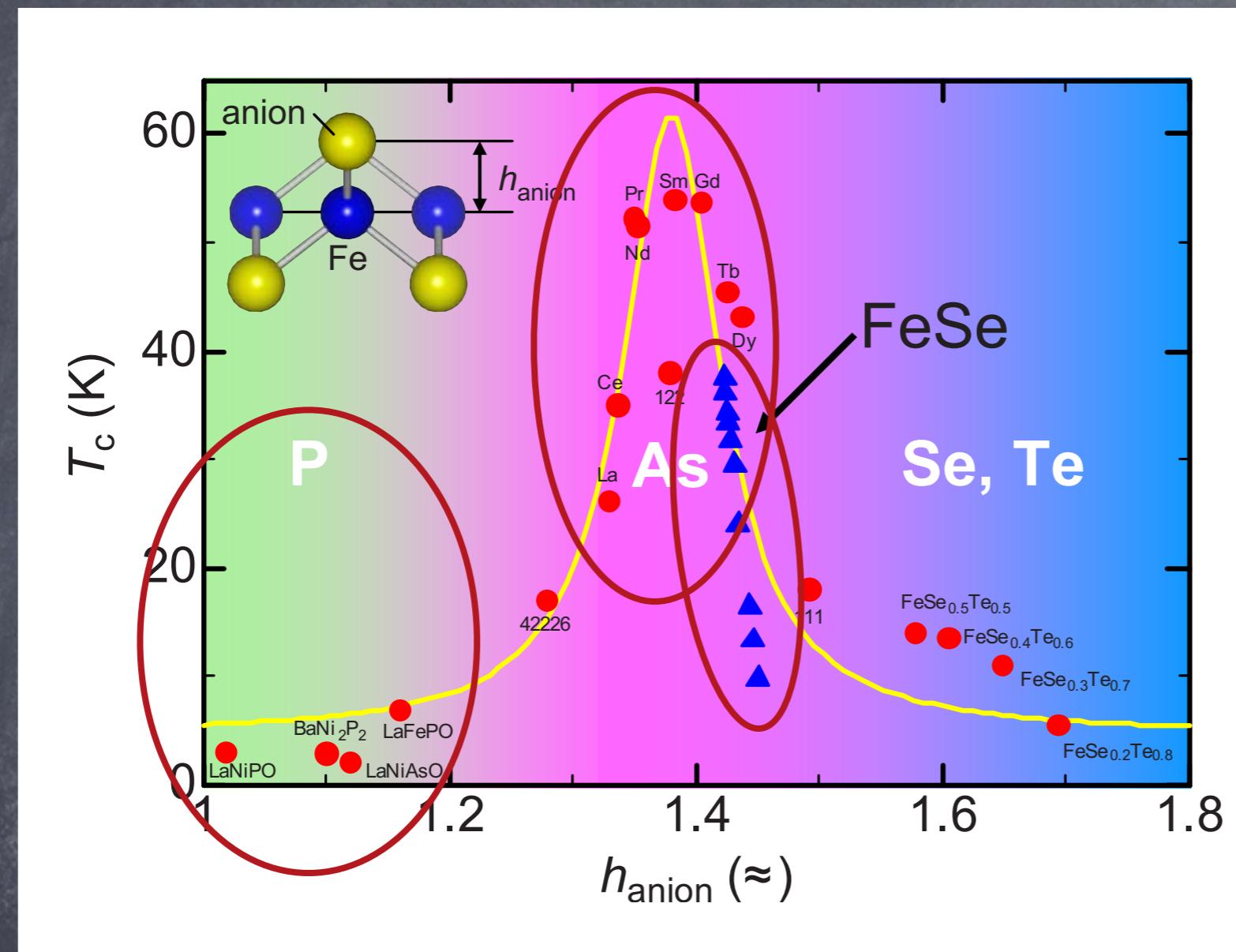
Alcoholic beverages induce superconductivity in $\text{FeTe}_{1-x}\text{S}_x$

K Deguchi^{1,2,3}, Y Mizuguchi^{2,3}, Y Kawasaki^{1,2,3}, T Ozaki^{1,3},
S Tsuda^{1,3}, T Yamaguchi^{1,3} and Y Takano^{1,2,3}

We found that hot alcoholic beverages were effective in inducing superconductivity in $\text{FeTe}_{0.8}\text{S}_{0.2}$. Heating the $\text{FeTe}_{0.8}\text{S}_{0.2}$ compound in various alcoholic beverages enhances the superconducting properties compared to a pure water–ethanol mixture as a control. Heating with red wine for 24 h leads to the largest shielding volume fraction of 62.4% and the highest zero resistivity temperature of 7.8 K. Some components present in alcoholic beverages, other than water and ethanol, have the ability to induce superconductivity in the $\text{FeTe}_{0.8}\text{S}_{0.2}$.



Structure cristallographique



A noter les dopés P (122)
qui ont des propriétés différentes des autres
(symétrie du gap différente ?)

et **topologie** du
tétraèdre
Fe(Se/As/P)
importante

Taille de la lanthanide dans
les **1111** (FeAs)
 T_c max pour Sm
tétraèdre "parfait"

Influence de la pression
(ici FeSe-11)

Pourquoi s'intéresser aux supraconducteurs à base de Fer ?

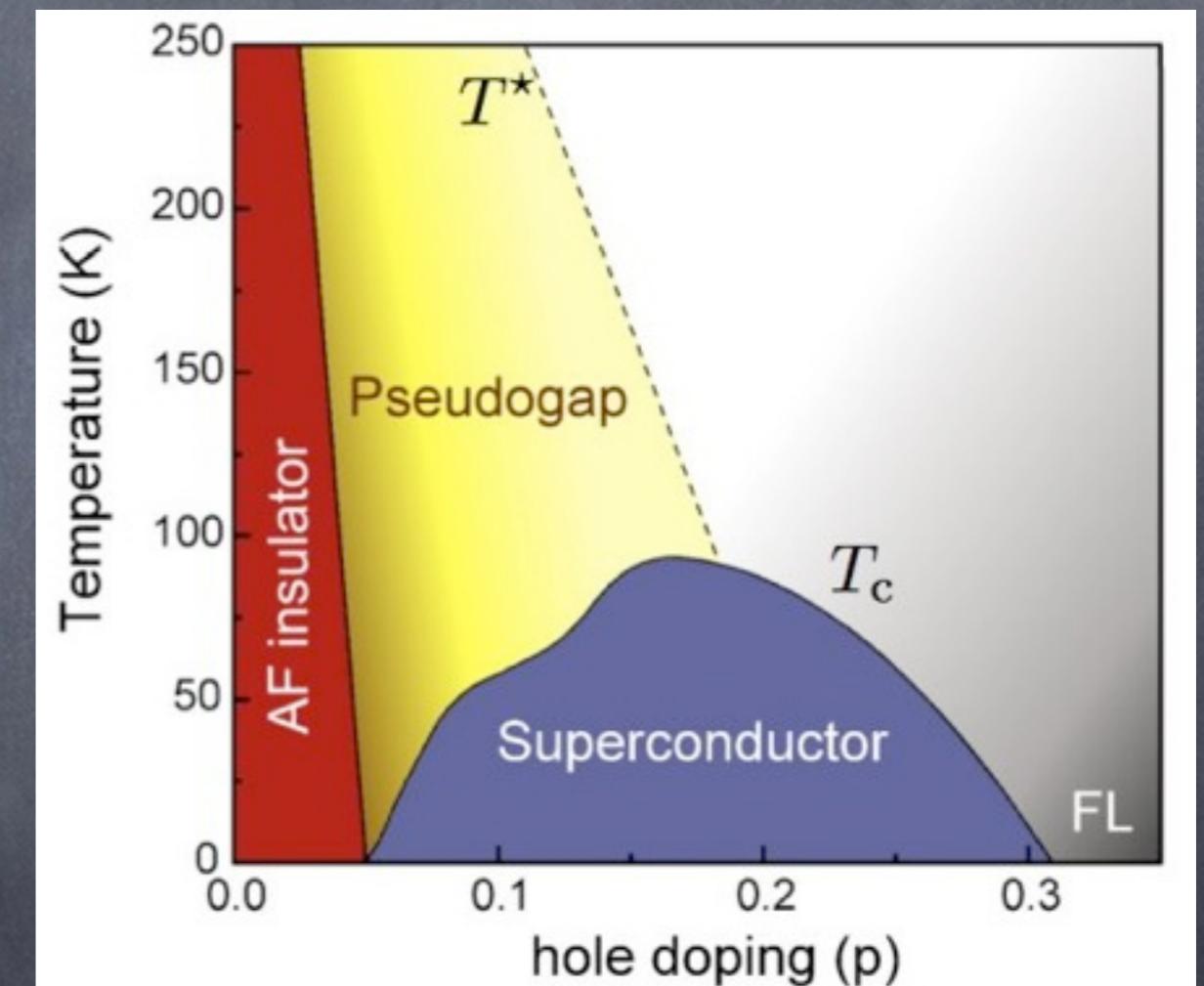
- un nouveau composé aux propriétés inconnues
- la compétition entre supraconductivité et magnétisme

comme les cuprates ?

(pourraient alors aider à mieux comprendre ces composés dont le mécanisme reste à ce jour incompris)

ou un mécanisme originale

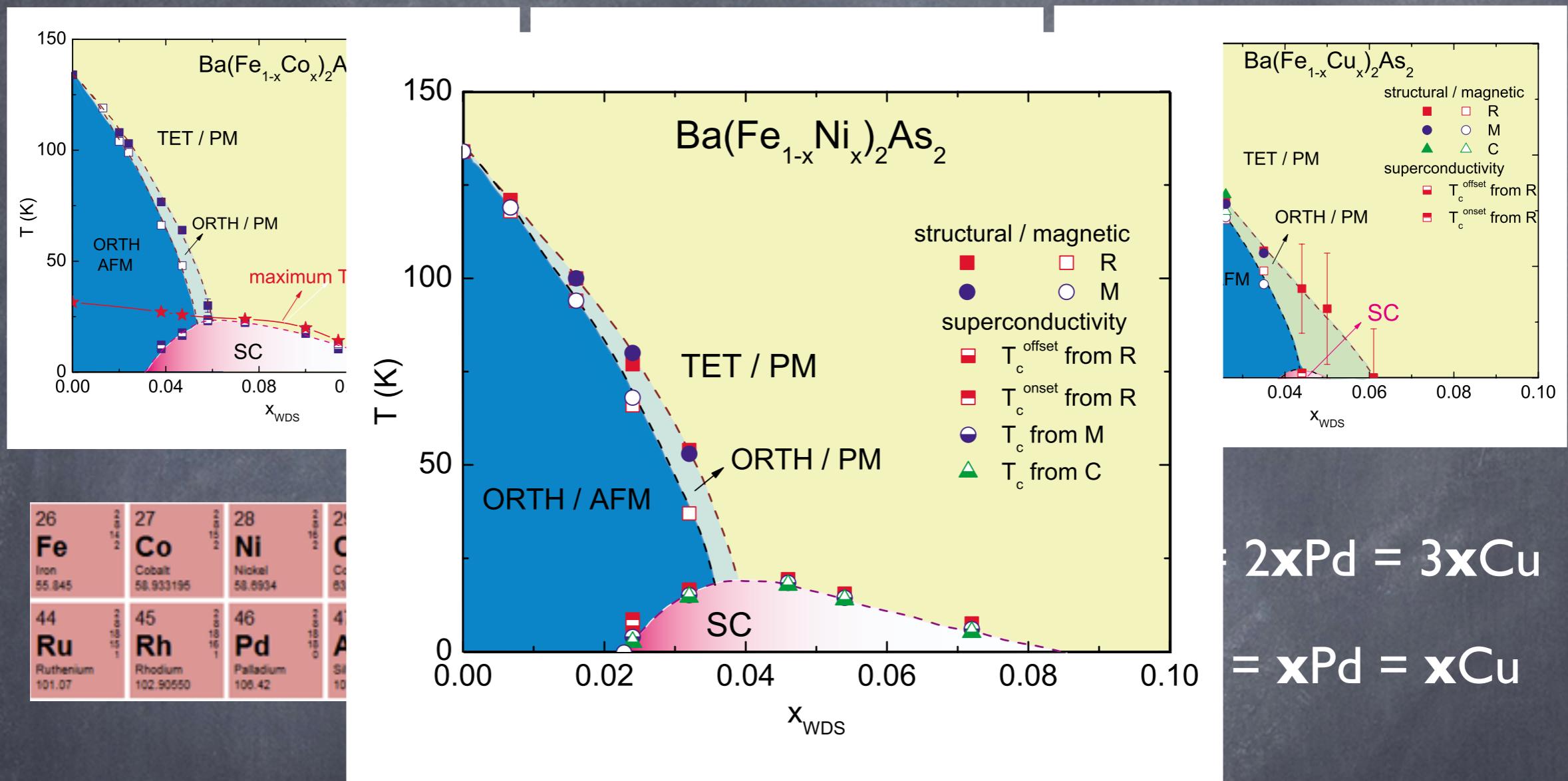
et une nouvelle voie vers des supraconducteurs à haute température critique ?



compétition supraconductivité magnétisme

un diagramme de phase "générique".... (en tout cas pour les I22)

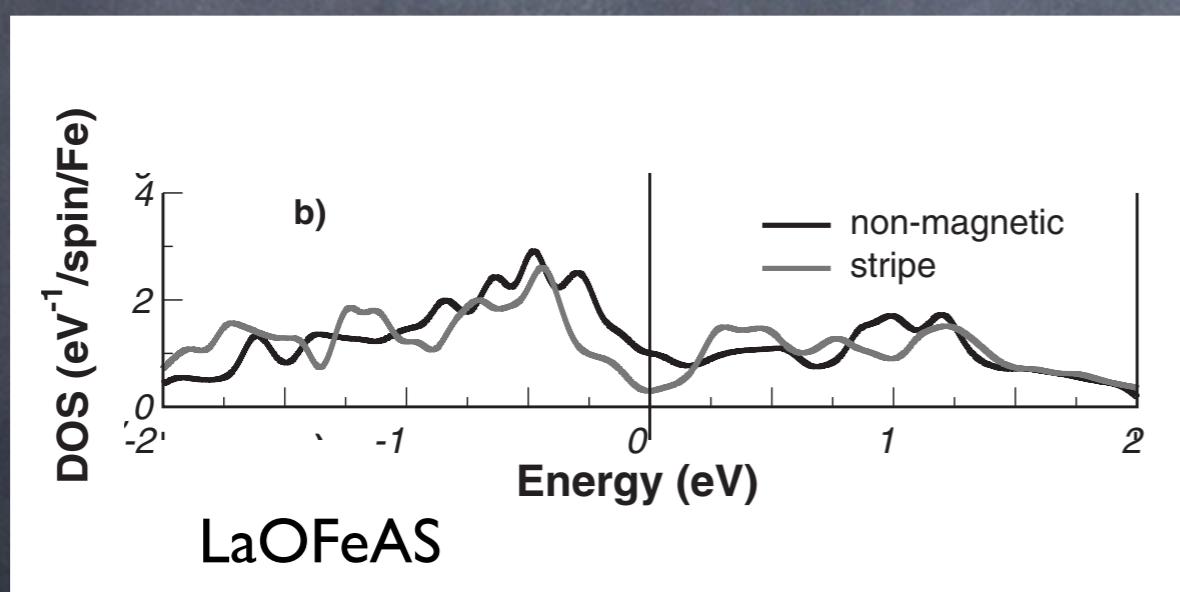
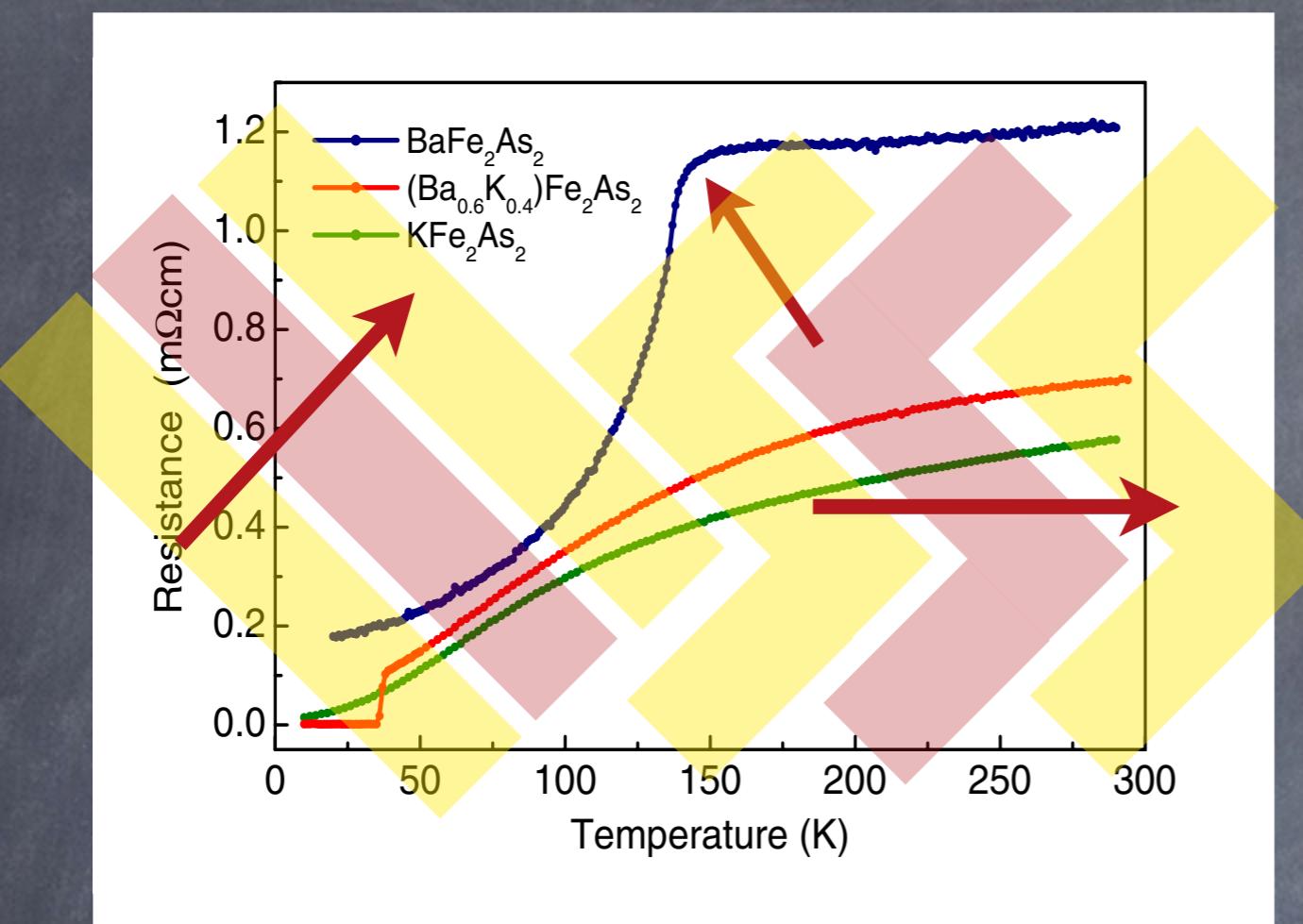
Thaler et al.



La supraconductivité également être induite
par substitution **isotopique Fe/Ru**

Moment de Ru < Moment de Fe

compétition supraconductivité magnétisme



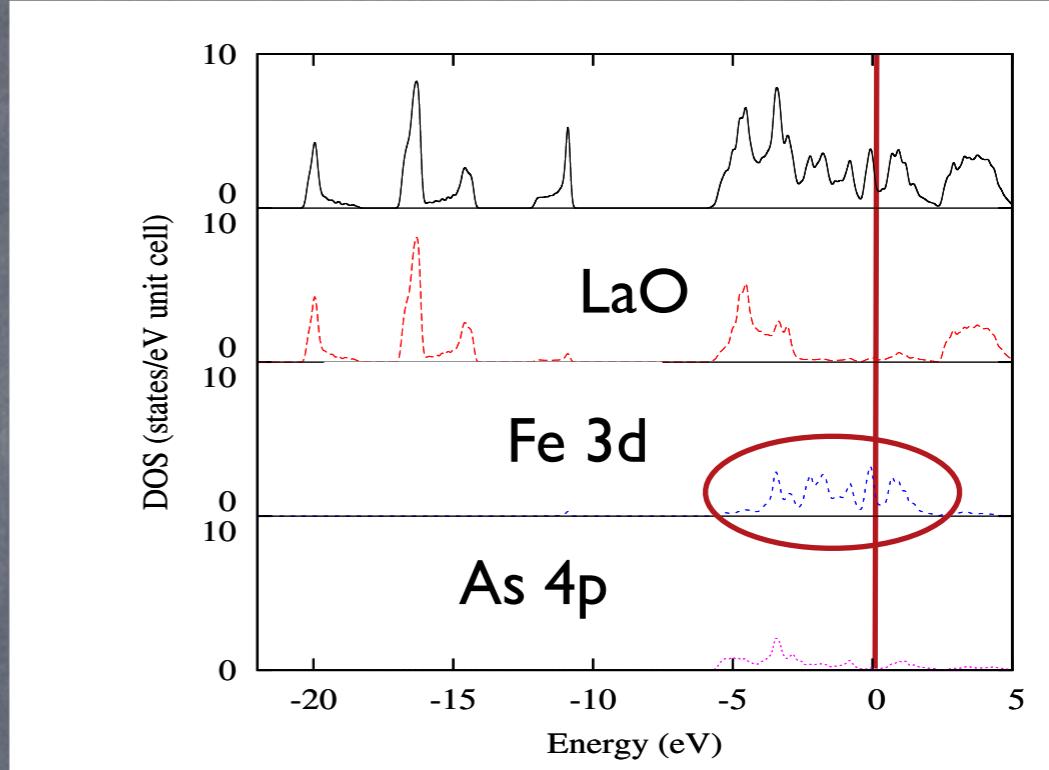
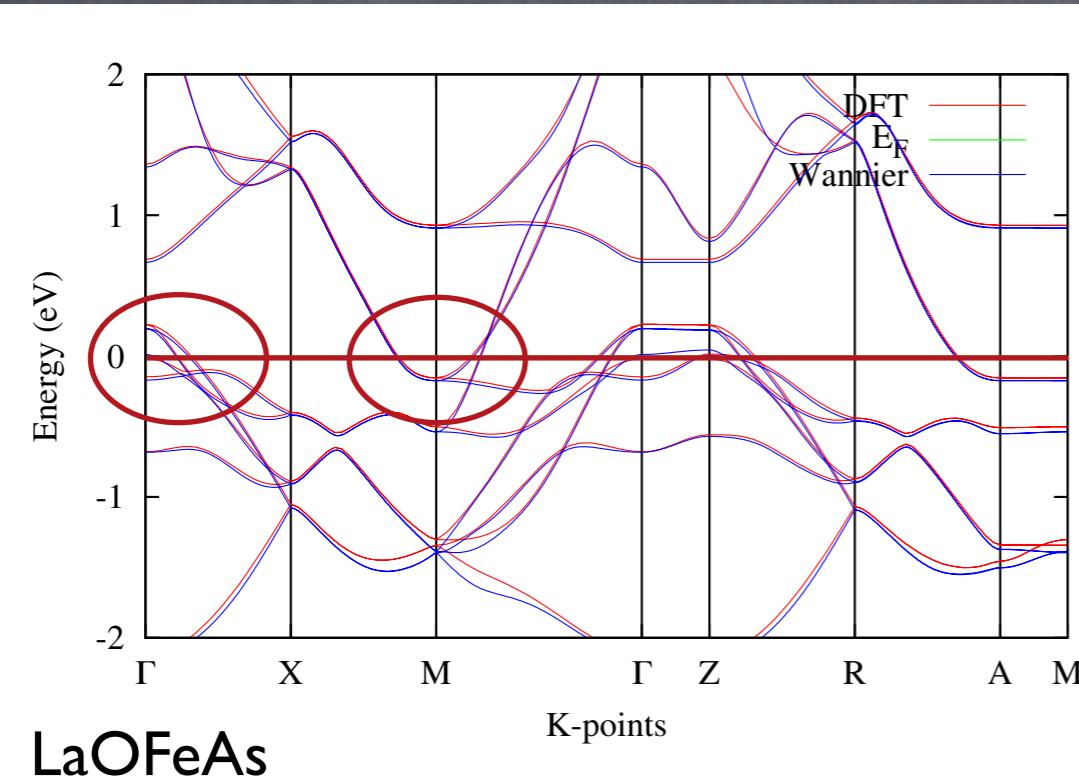
(structure "zig-zag" plus stable dans le cas de FeTe)

“instabilité” AF
pour les faibles dopages
Onde de Densité de Spin
["associée" à une transition structurale
orthorhombique- tetragonal]

Cette structure en "stripes"
n'est (probablement) pas
due à une interaction de
type super-échange entre
spin localisés
(second voisin, et même 3^{eme}
voisin pour la structure zig-zag)

mais à une stabilisation
énergétique de la structure
magnétique des électrons de
conduction (type "Stoner")
(proche d'un état ferromagnétique)

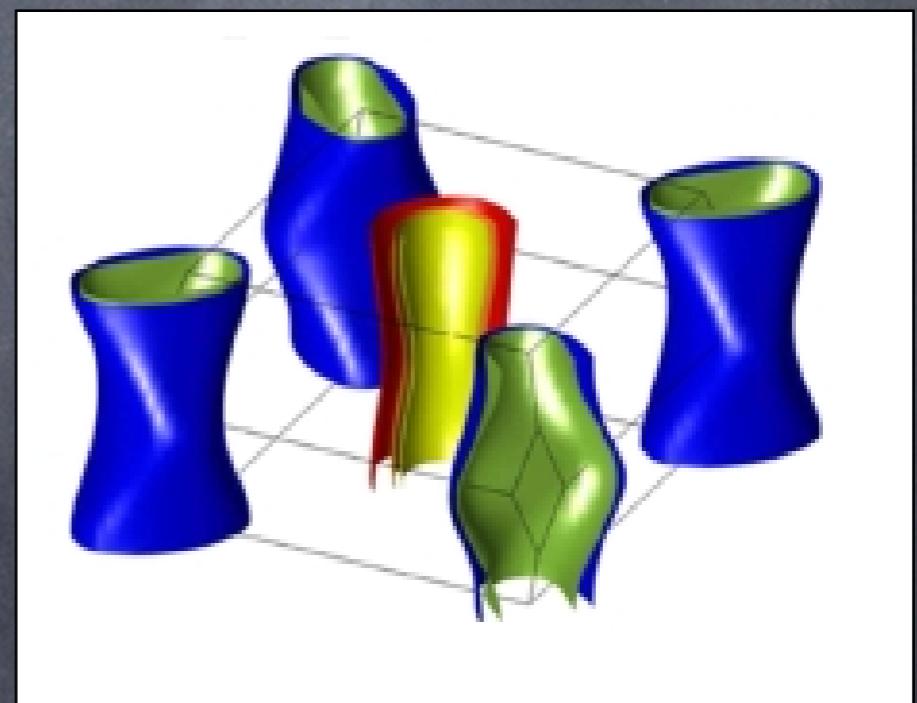
symétrie du (des) gap(s)



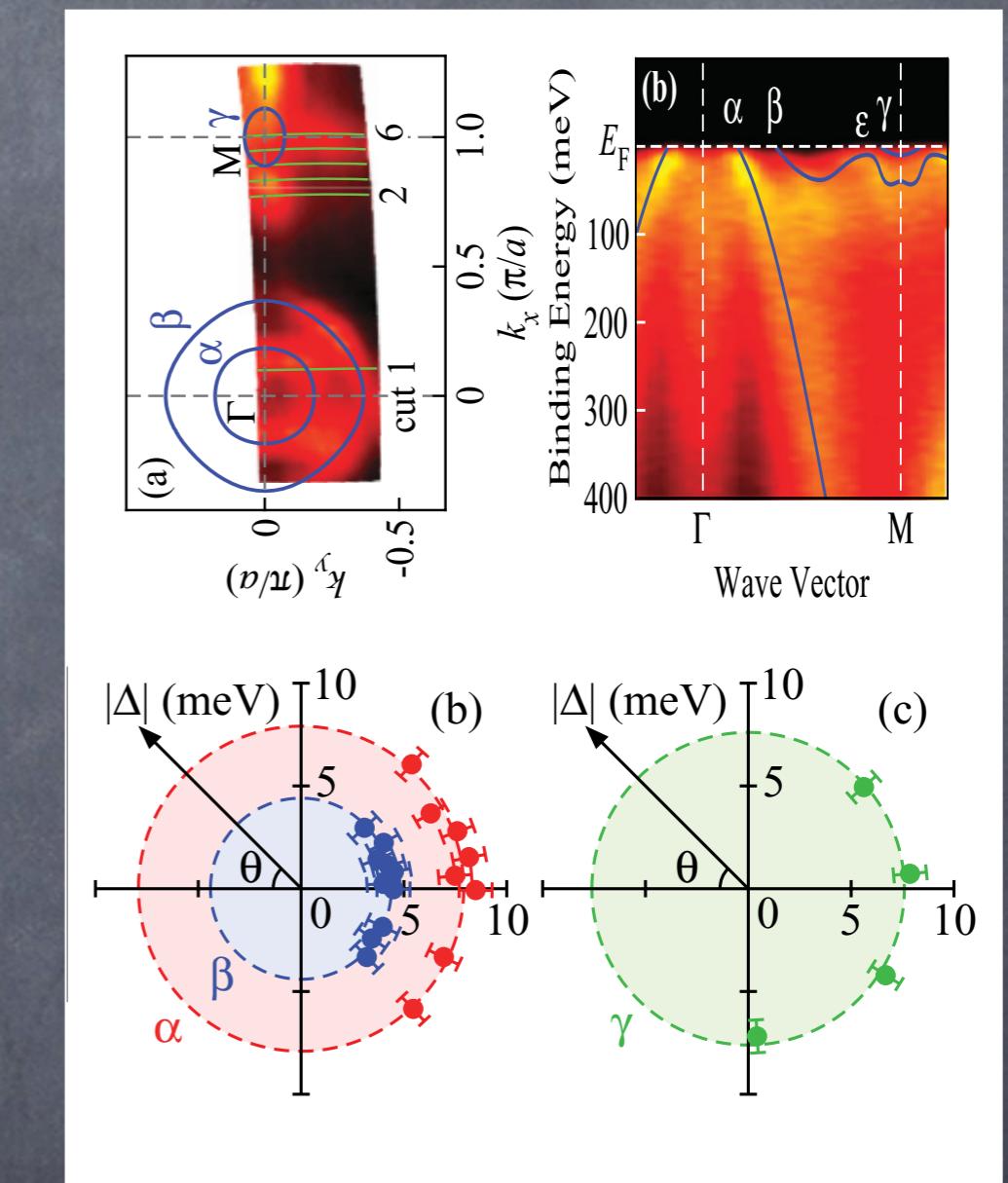
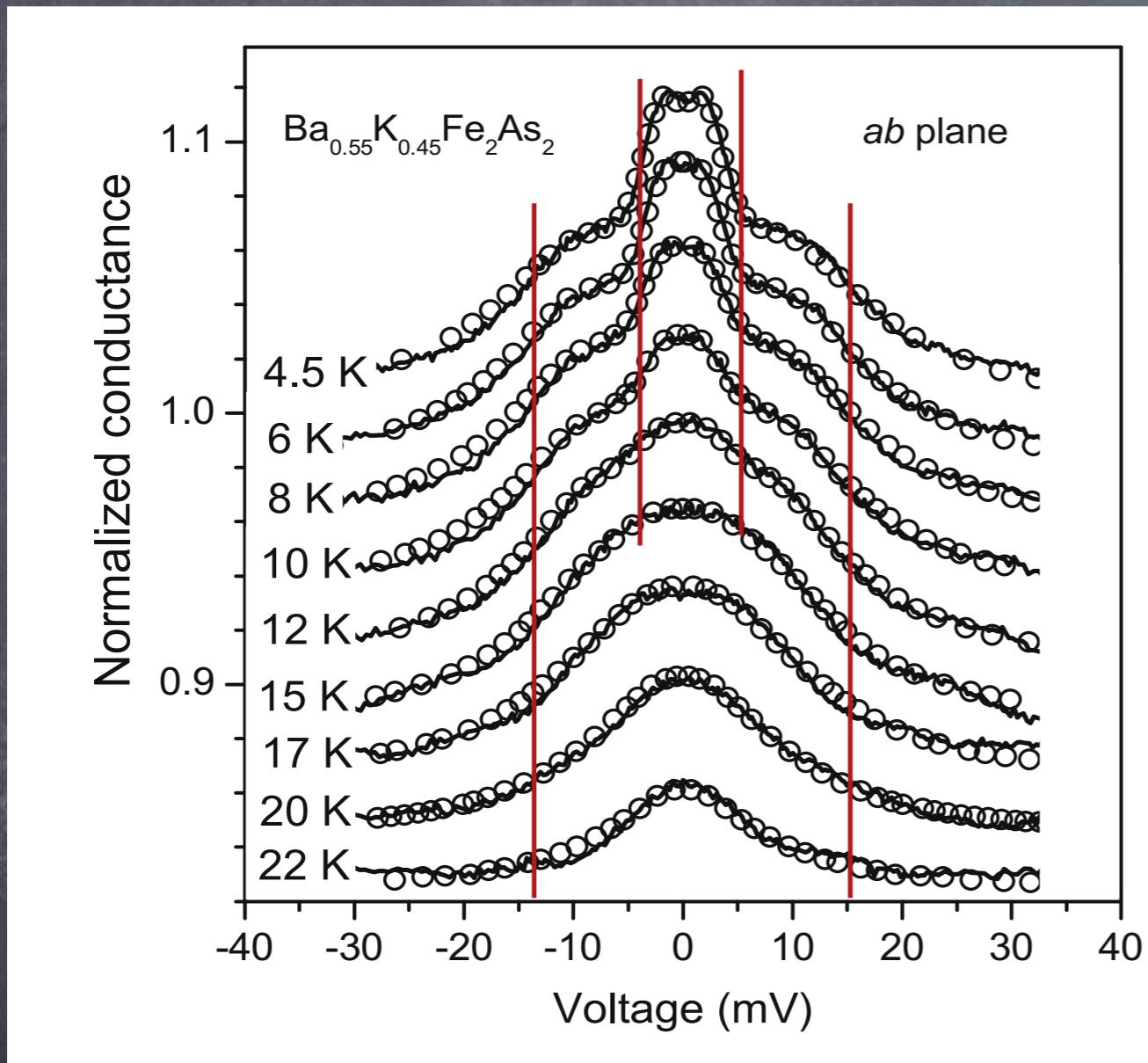
poches **d'électrons** (M) et **de trous** (Γ)



Supraconductivité
Multigap ?



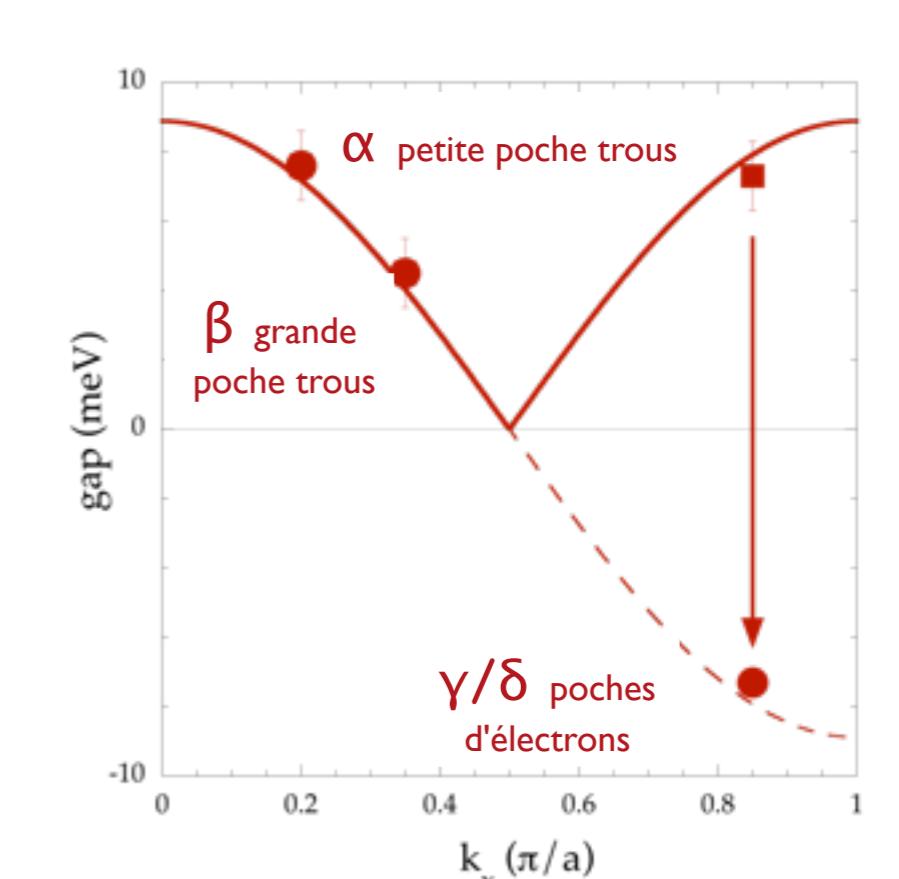
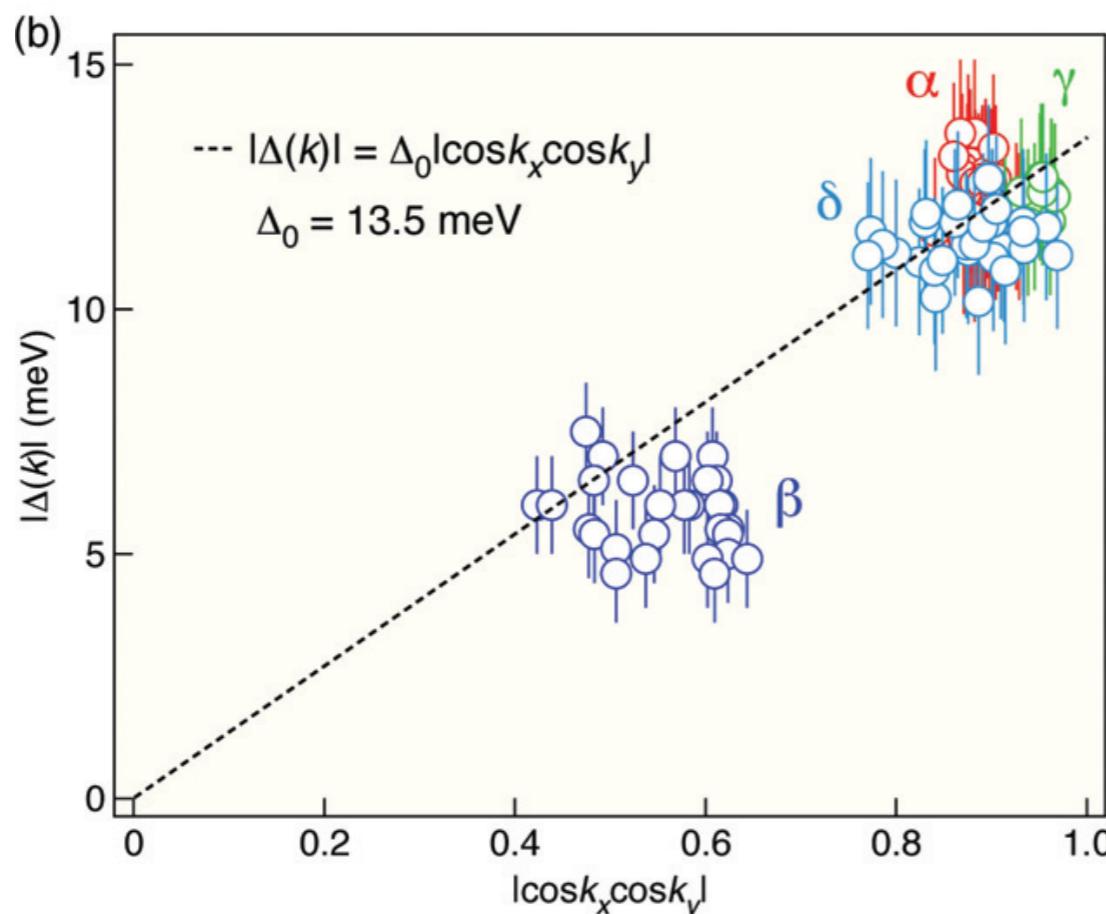
symétrie du (des) gap(s)



Szabo et al.

confirmée par
spectroscopie de pointe

symétrie du (des) gap(s)



2 valeurs de gaps mais (contrairement à MgB_2)

une **seule échelle d'énergie**

$$\Delta_{2D} = \Delta_0 \cos(k_x) \cos(k_y)$$

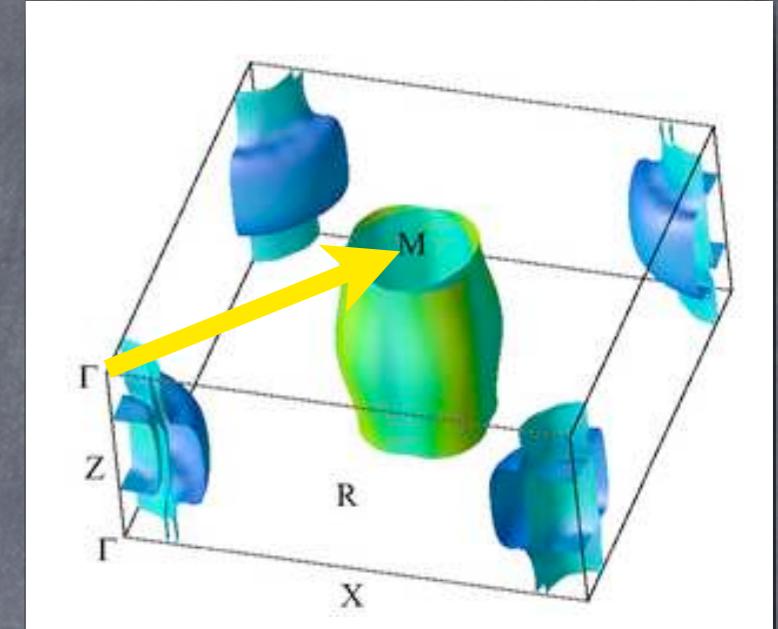
symétrie $s_{x^2y^2} = s_{\pm}$

changement de signe de Δ entre les poches d'électrons et de trous (?)

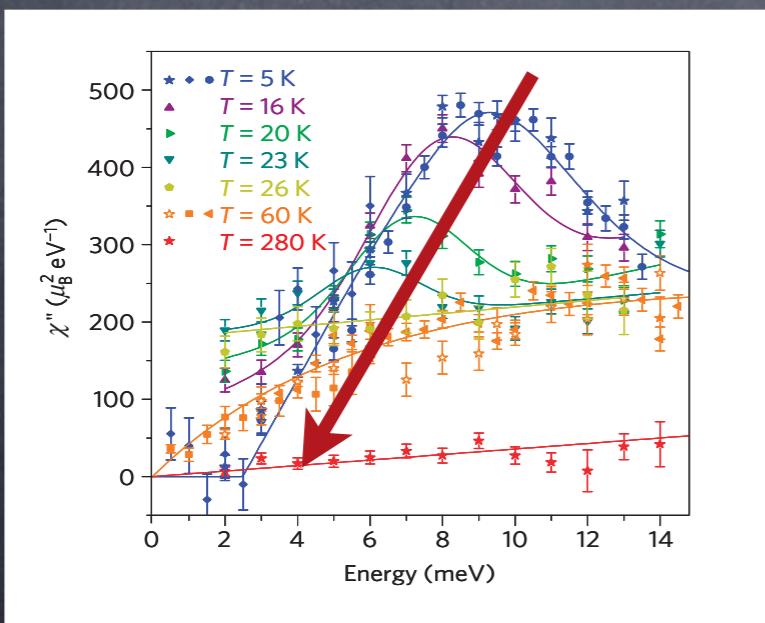
symétrie du (des) gap(s)

Même si la structure magnétique n'est pas la même dans tous les composés parents [pnictides vs Fe(Se,Te)] **TOUS** présentent une **résonnance** dans le spectre des excitations de spin à $\mathbf{Q}=(1/2, 1/2)$

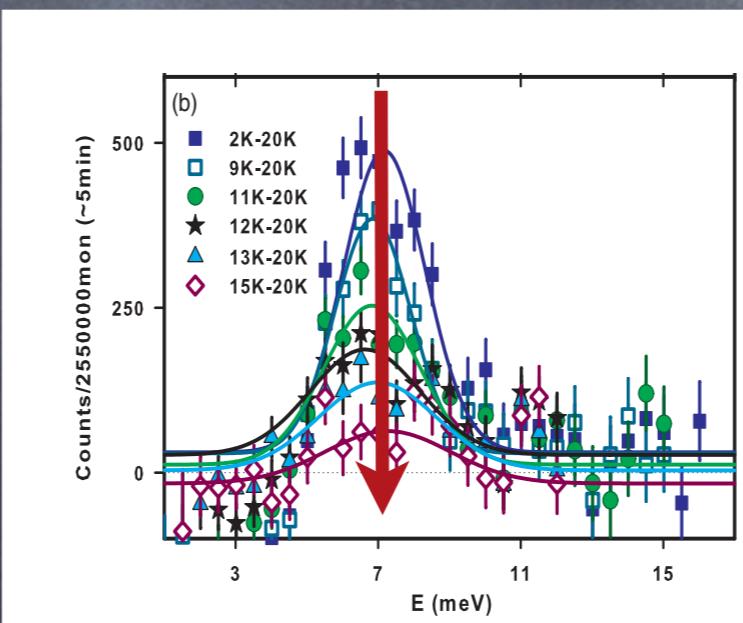
$$E_r(0) \sim 4\text{-}5 k_B T_c \text{ (Lumsden et al.)}$$



et ce vecteurs "couplent" également les différentes poches de la SF les **fluctuations magnétiques** pourraient servir de liant dans le modèle s+/- constante de couplage **électron-phonon trop faible** pour expliquer les fortes valeurs de T_c (~ 0.2 vs ~ 1.0 dans MgB₂)



Co-122, Inosov et al.



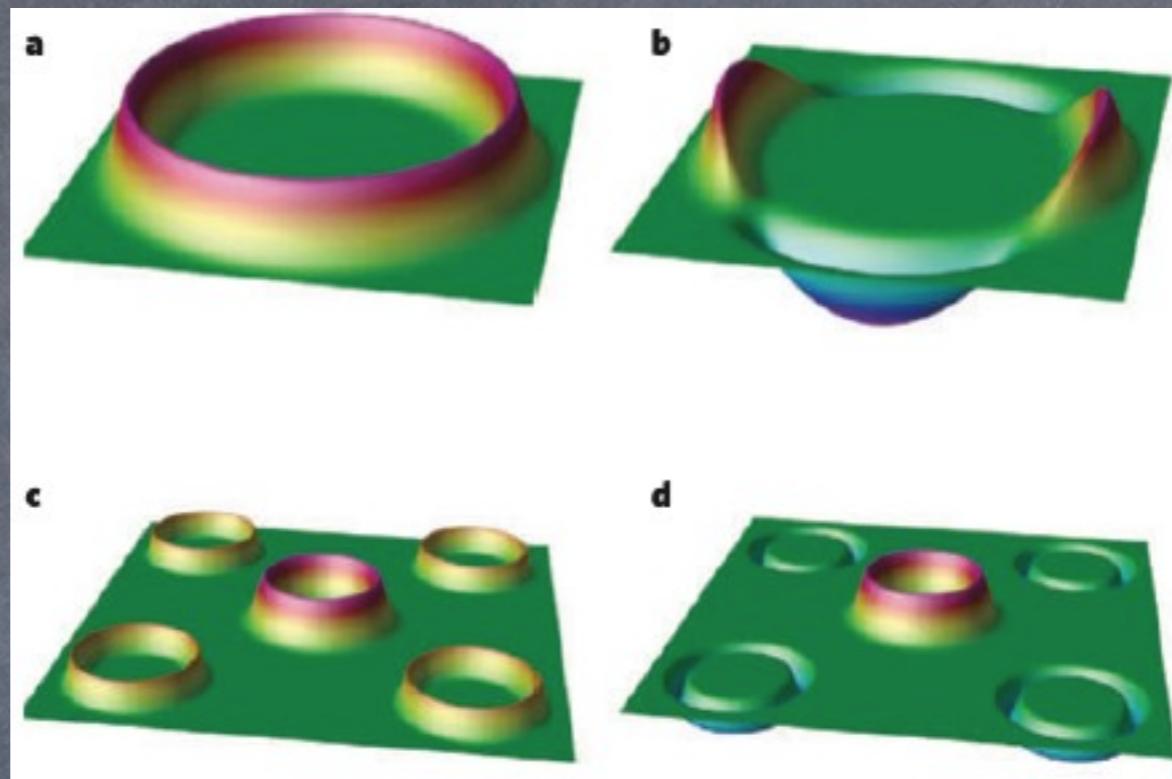
Fe(Se,Te), Harriger et al.

MAIS $E_r(T)$ suit l'évolution du gap dans les pnictide et E_r **independant** de T dans Fe(Se,Te) ?

symétrie du (des) gap(s)

Supraconducteur
«traditionnel»
un paramètre
d'ordre (gap) isotrope

MgB_2
deux paramètre
d'ordre (gap)
couplés, isotropes
et de même signe,
associés à deux
nappes distinctes
de la SF



Cuprates
un paramètre
d'ordre (gap) changant
de signe sur **la SF**

Pnictides
un paramètre
d'ordre (gap)
changant
de signe entre
les différentes
nappes
de la SF

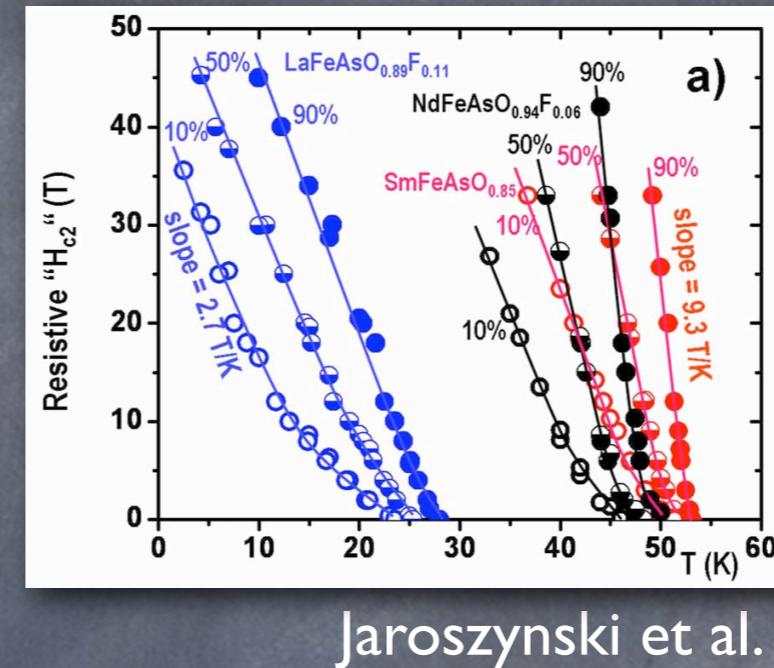
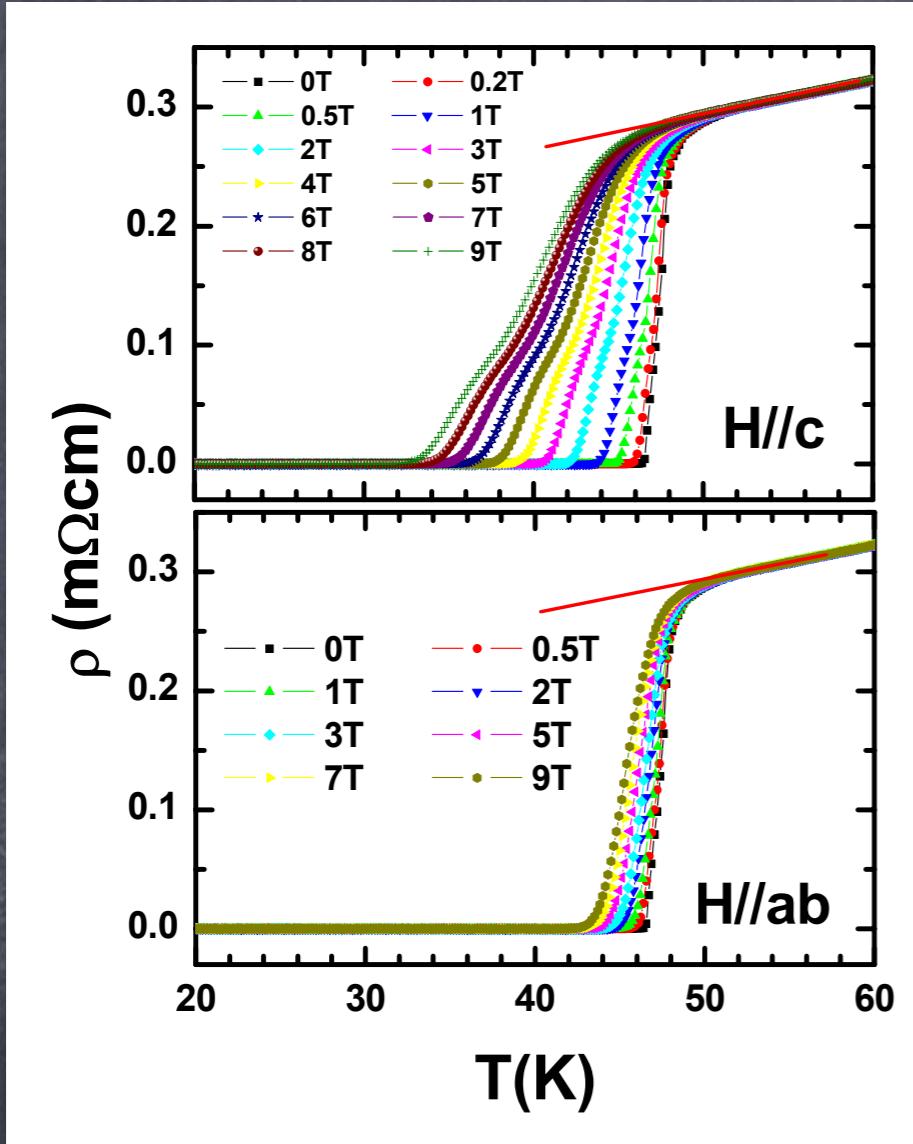
grande sensibilité aux défauts
(violation du "théorème d'Anderson")

forte diminution de la T_c liée aux diffusions par des impuretés **non magnétiques** (+ effet de "brisure de paires")

[nous reviendrons sur ce point]

Très fortes valeurs du champ critique supérieur

champ critique supérieur



$dH_{c2}/dT :$
 $\sim 1 \text{ T/K} \text{ à } > 10 \text{ T/K}$
 $(H//c)$

Général à tous les composés 1111 & 122

$MgB_2 : \sim 0.2 \text{ T/K}$

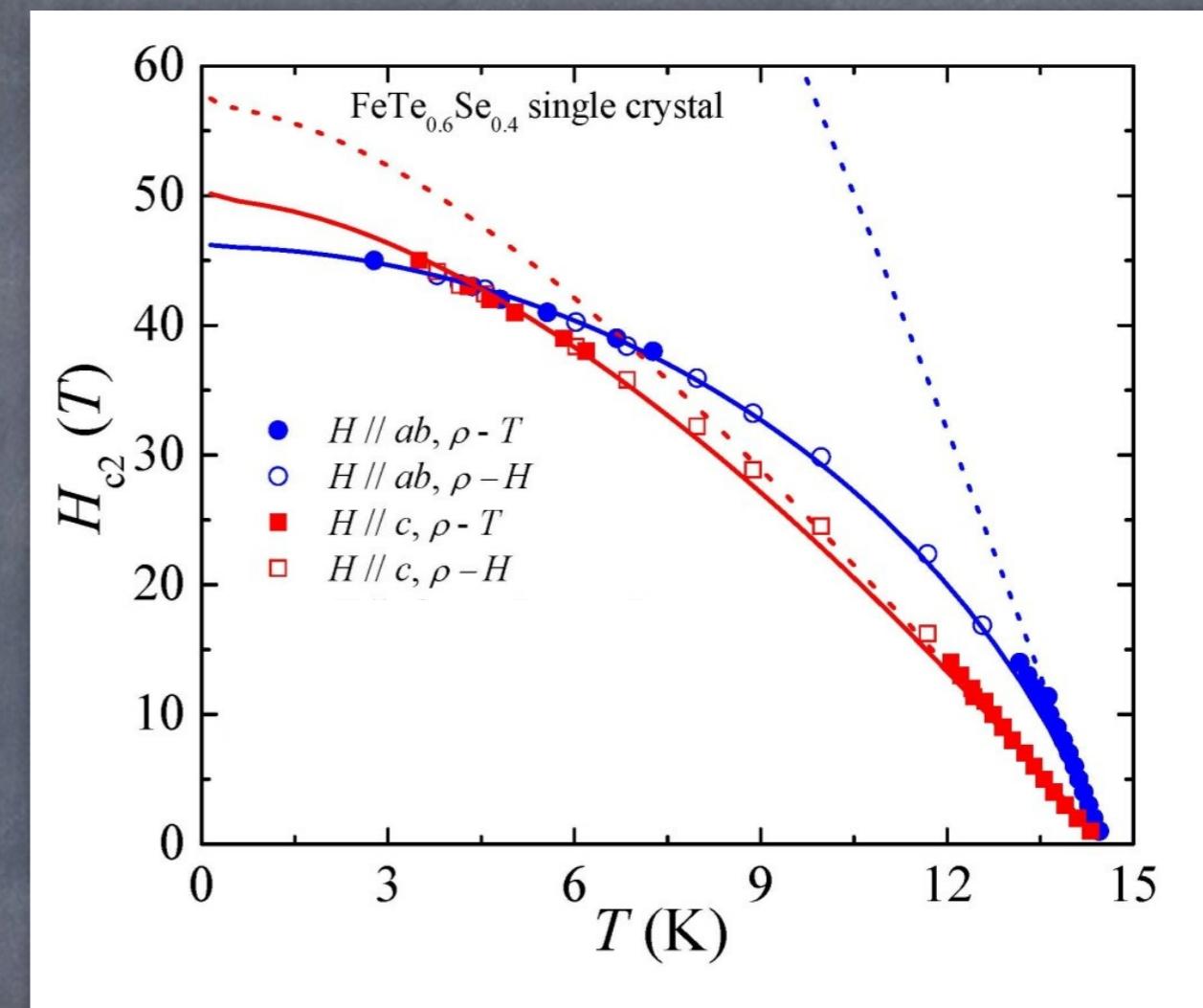
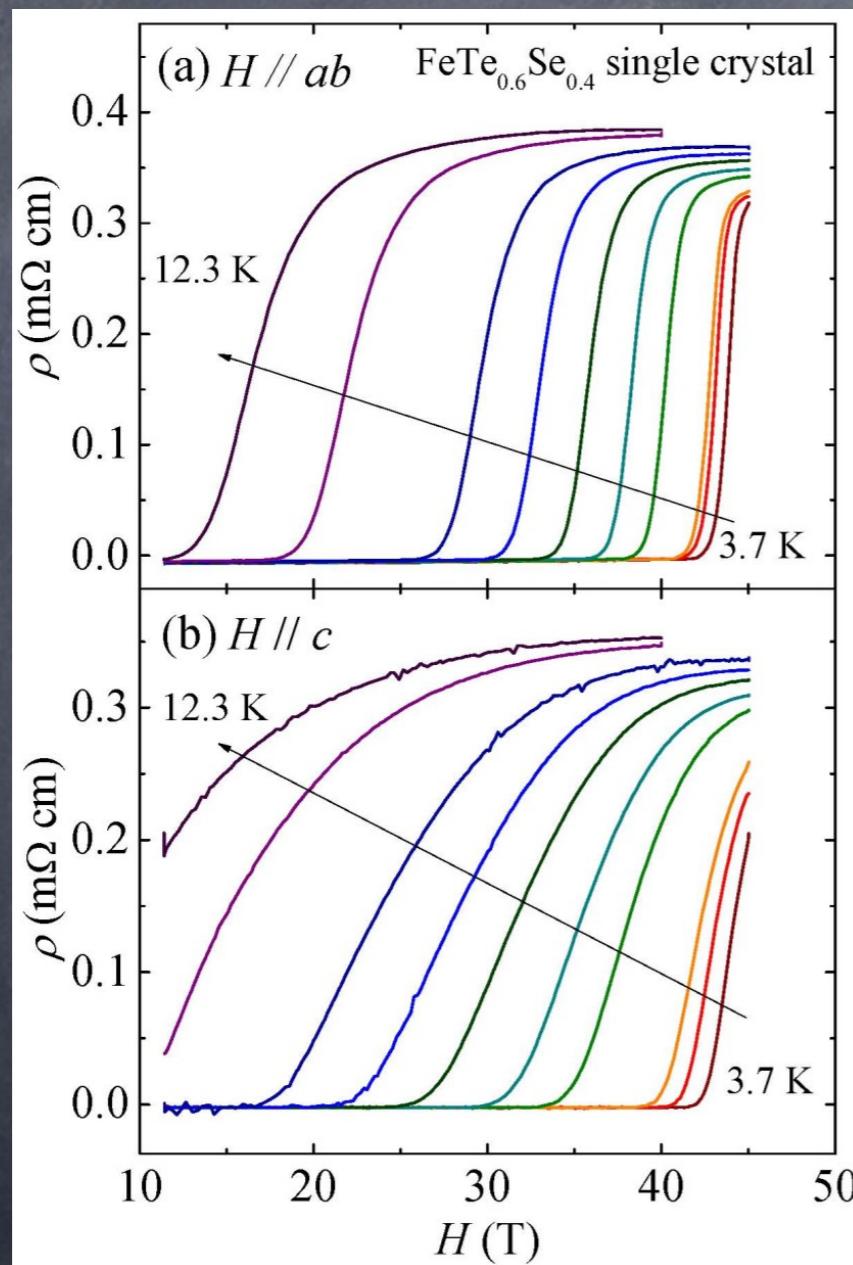
anisotropie plutôt faible
 $\sim 4\text{-}7$ pour les 1111 to ~ 2 pour les 122

$H_{c2}(0) : 50\text{T } (//c) \text{ à } 300\text{T } (//ab)$

et même plus....

le cas particulier de Fe(Se,Te) (phase II)

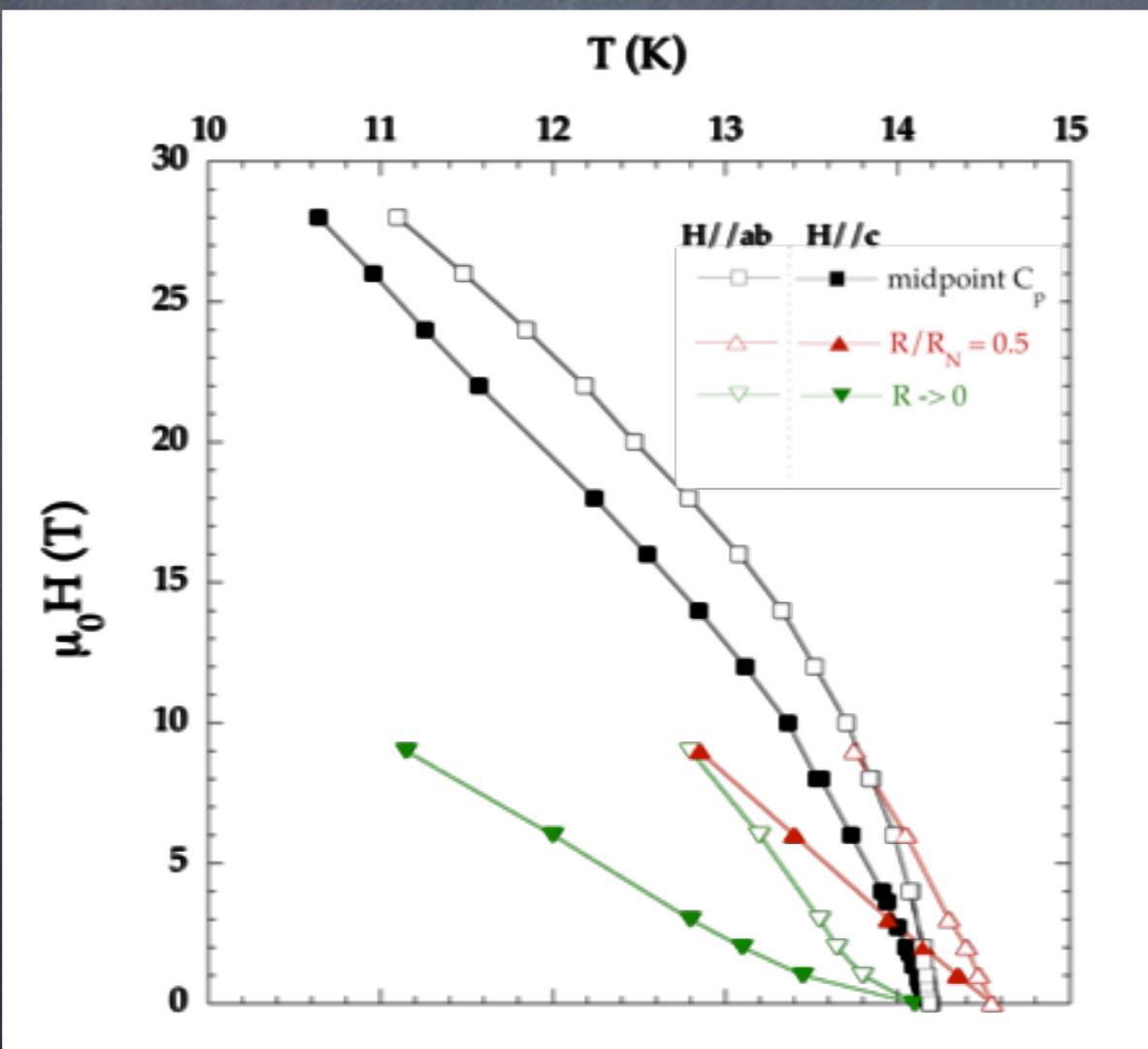
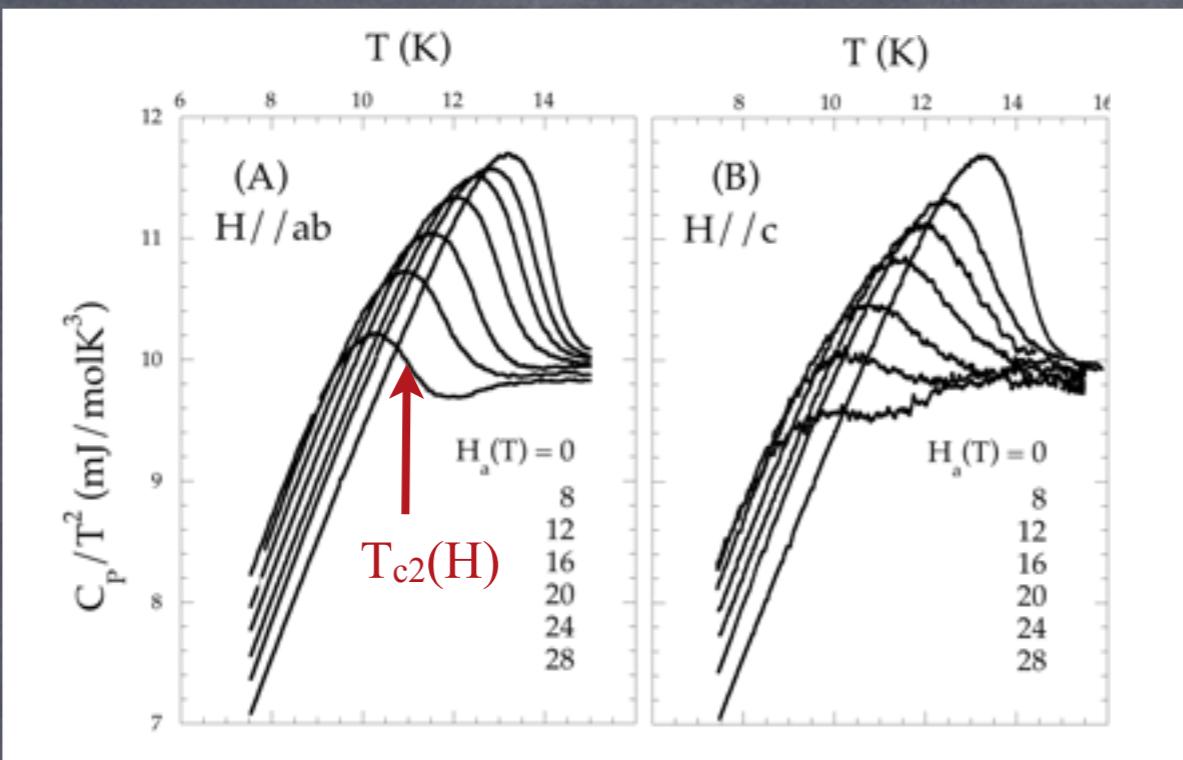
croisement
possible des lignes
" H_{c2} "?



Khim et al. see also Lei et al., Braithwaite et al.

"..." = mesures de transport
: NON thermodynamiques

champ critique supérieur



Chaleur spécifique

C. Marcenat - A. Demuer

forte courbure "vers le bas"

$dH_{c2}/dT \sim 40\text{T/K}$ for $H//ab$

pas visible en transport

Fit Ginzburg-Landau incluant les effets orbitaux (H_o) et paramagnétiques (Pauli, H_p)

$$(H/H_p)^2 + (H/H_o) = 1 - T/T_c$$

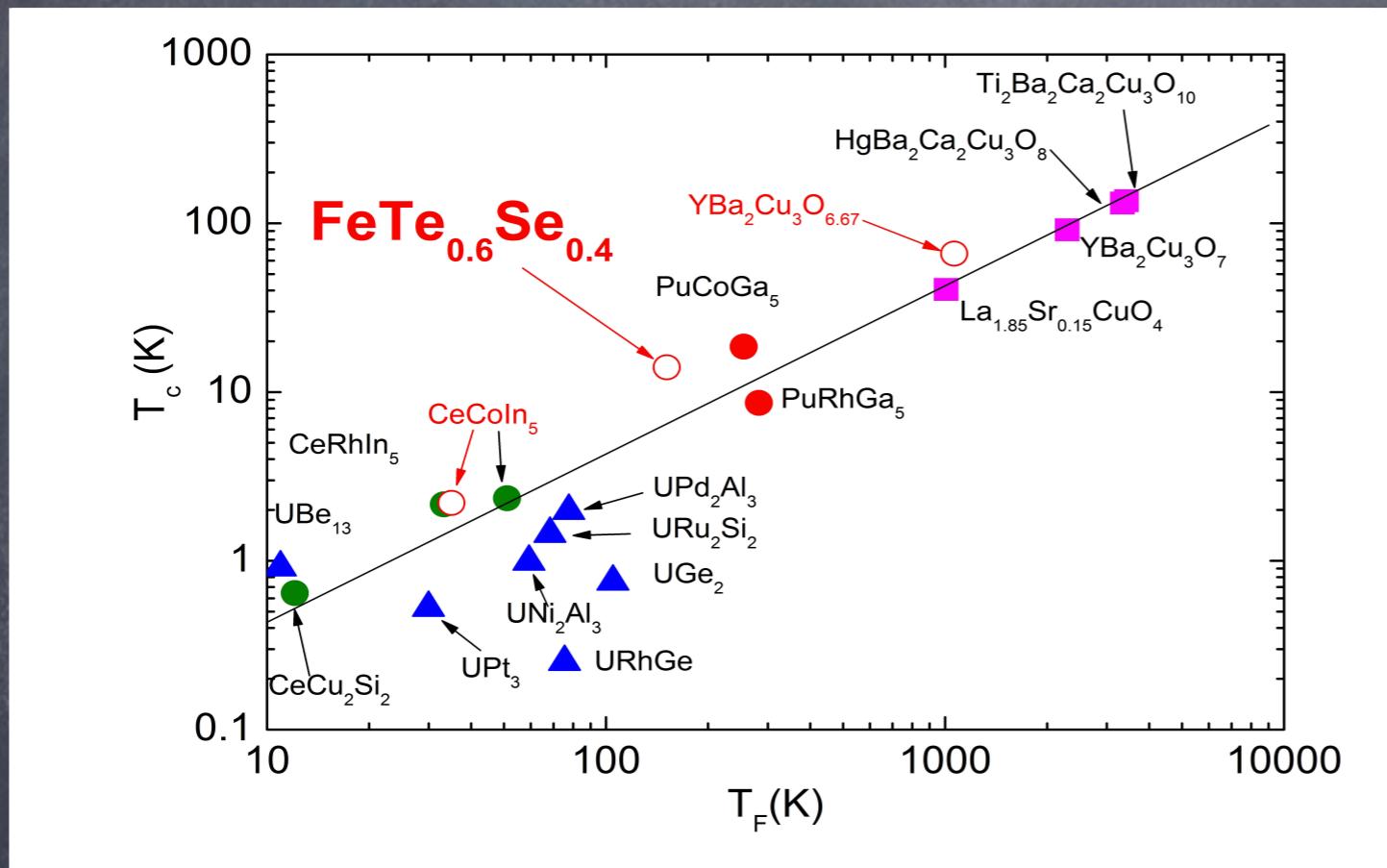
	$H//c$	$H//ab$
H_o (T)	170	650
H_p (T)	75	65

$$\xi_c = \xi_{ab} \times H_o^c / H_o^{ab} \sim 4 \pm 1 \text{ \AA}$$

$$\xi_{ab} = \Phi_0 / (2\pi[0.7 \times \mu_0 H_o]) = 15 \pm 1 \text{ \AA} \quad \textbf{très faible vitesse de Fermi}$$

$$v_{F,ab} = \pi \Delta \xi_{ab} / \hbar \sim 1.8 \pm 0.4 \times 10^4 \text{ m/s}$$

en accord avec les mesures d'ARPES



Tamai et al., Nakayama et al.- voir aussi Aichhorn et al.

Forte renormalisation des bandes
 $m^*/m_b \sim 15-20$
 [par rapport aux calculs DMFT]

FORTES CORRELATIONS

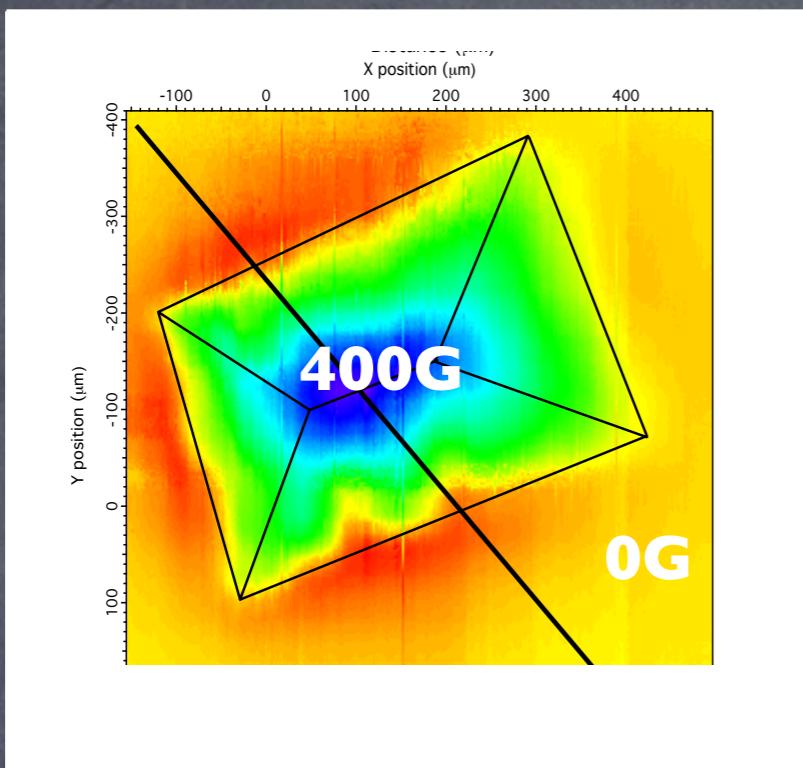
voir aussi Pourret et al.
forte valeur du
 coefficient de Seebeck

$$\frac{S}{T} = \frac{\pi^2 k_B}{2e} \frac{1}{T_F} = 2.8 \mu V/K^2$$

faible valeur de la température de Fermi ~ 200 K

$\rightarrow v_F = 1.2 \times 10^4 \text{ m/s}$ (en utilisant $\gamma = 23 \text{ m/molK}^2$)

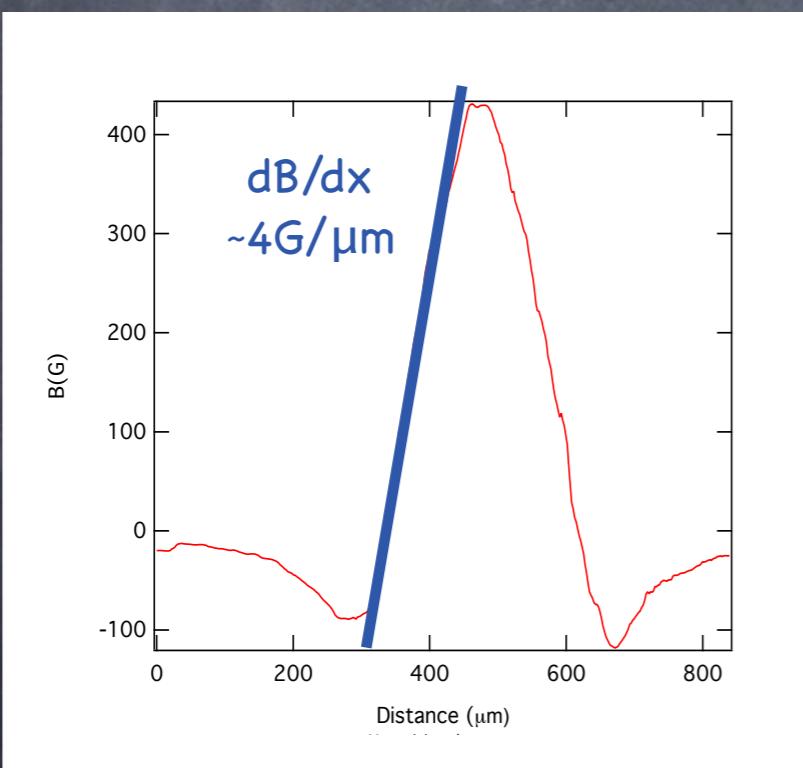
Piégeage et fluage des vortex



Lorsqu'on augmente le champ magnétique extérieur, celui ci est totalement écranté (sur une longueur λ) et $\mathbf{B} = \mathbf{0}$ au centre

H.Cercellier, H.Grasland microscopie à sonde de Hall
 $\text{Ba}(\text{Ni},\text{Fe})_2\text{As}_2$ - 4.2K

Après une excursion en champ ($H_a \gg H_{cI}$)
une grande partie des vortex restent
piégés même pour $H=0$



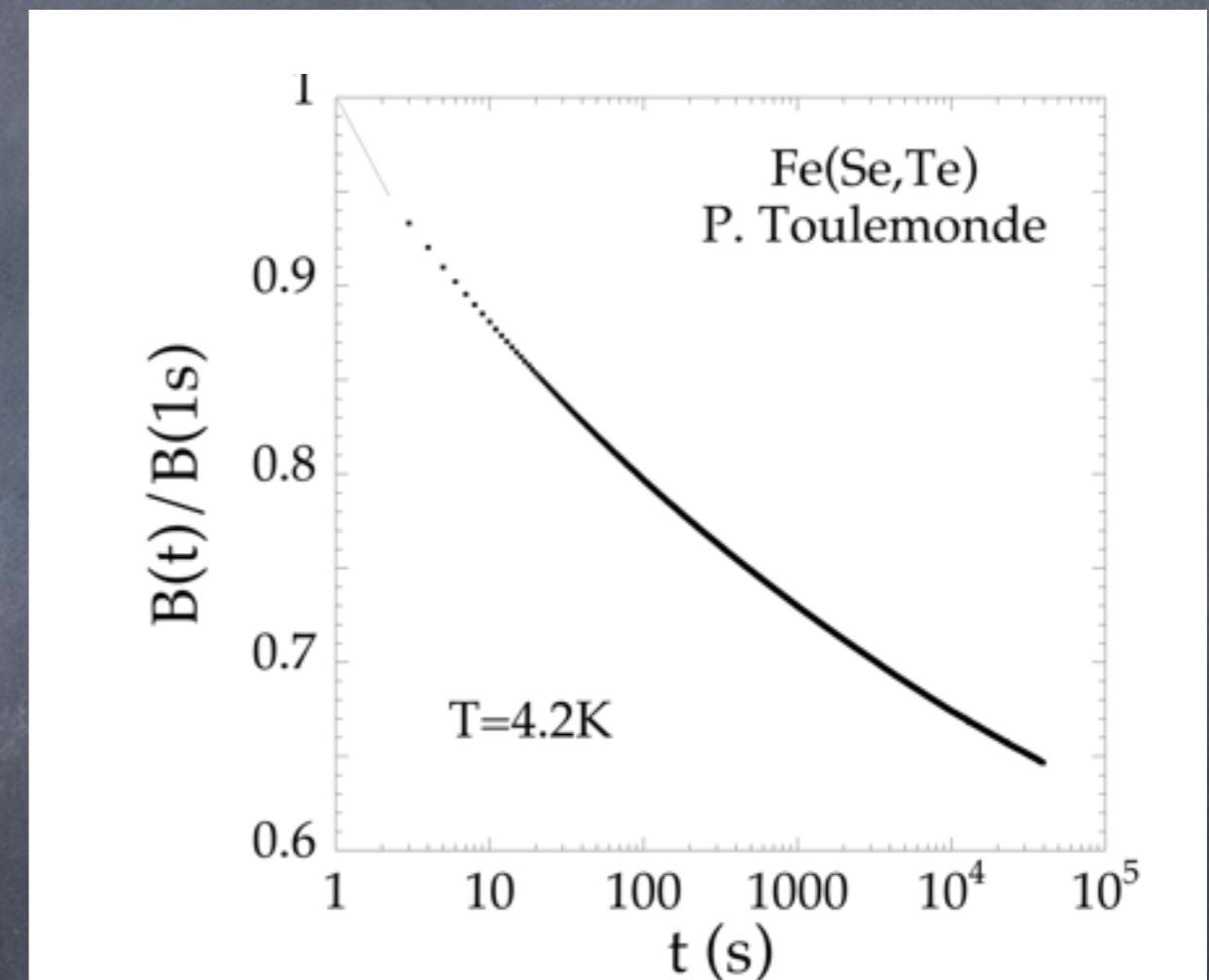
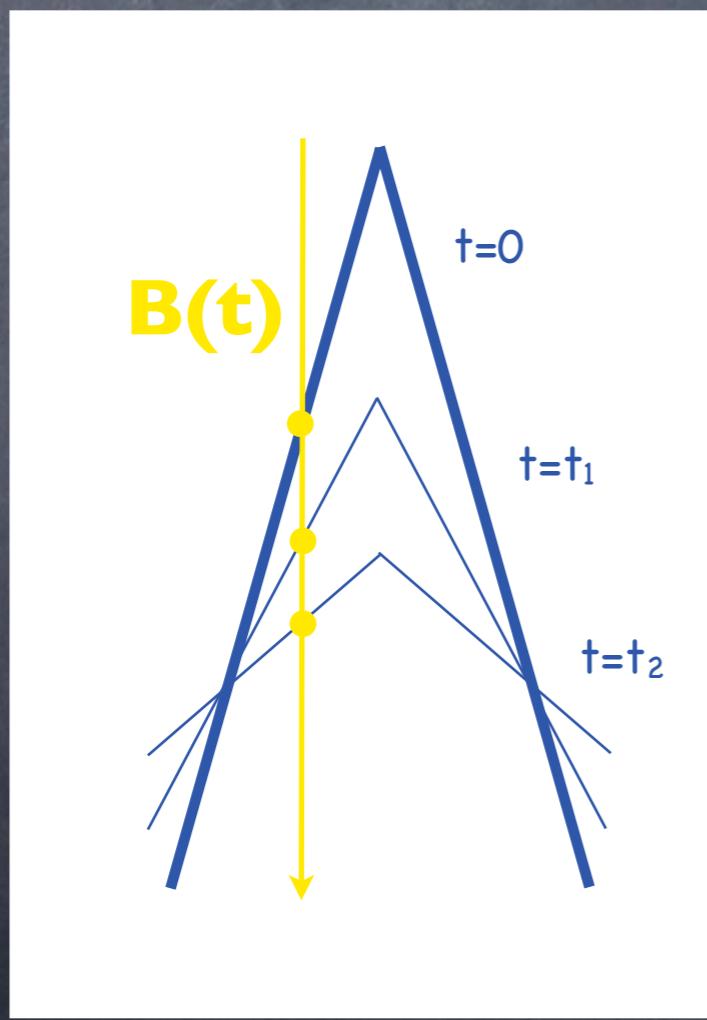
Courant critique important $\sim q q 10^5 \text{ A/cm}^2$
(bas champ et basse température)

MAIS ce "tas de sable" n'est **pas** un état d'équilibre (on devrait avoir $B=0$) donc les vortex cherchent à sortir

piégeage et fluage des vortex

néanmoins pour cela ils doivent franchir les barrières de piegeage soit par **activation thermique**

soit par **effet tunnel**
(d'un objet mesoscopique !)



$\rightarrow B(t)$

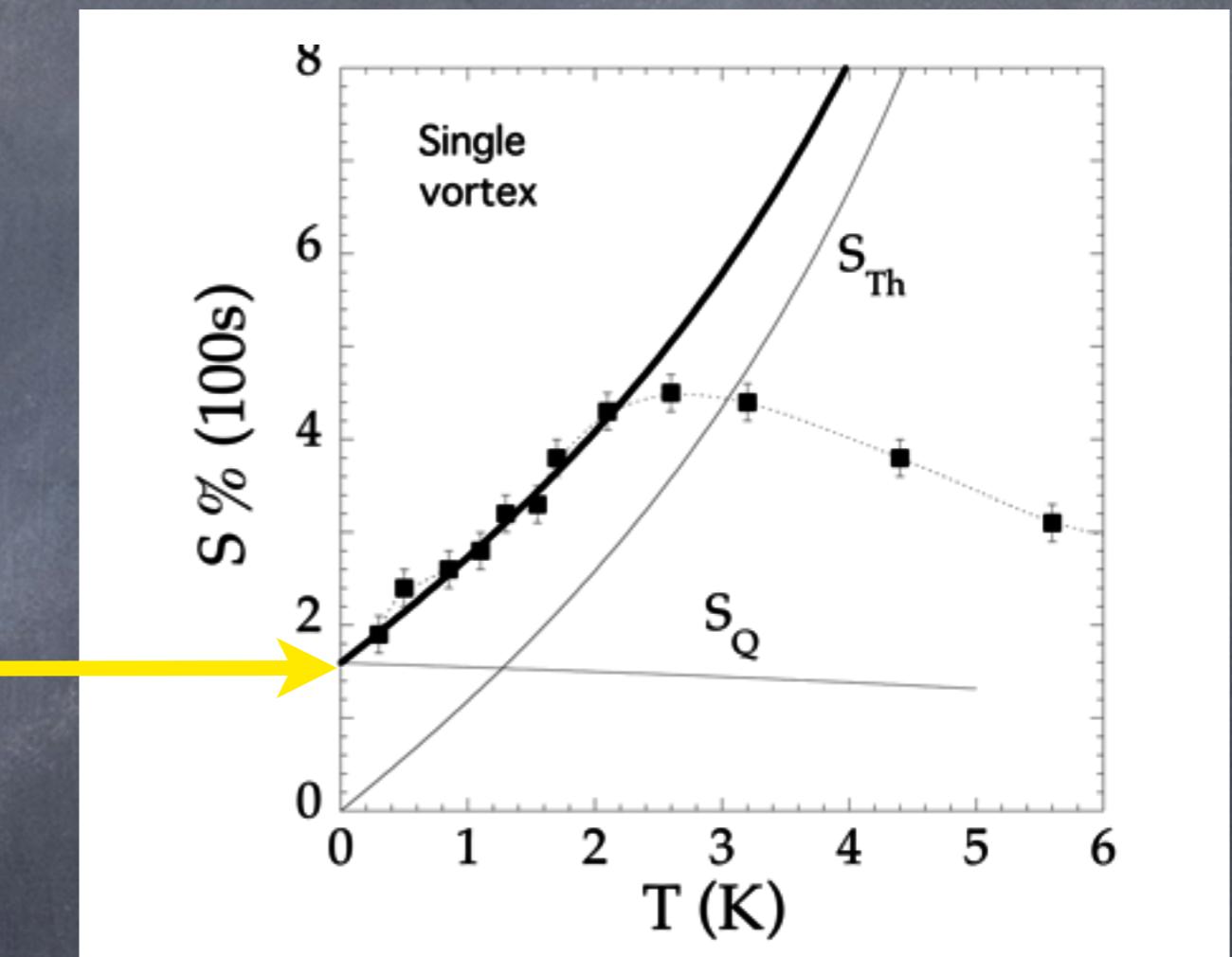
$$\text{taux de relaxation } S = -\partial \ln(B)/\partial \ln(t)$$

$$S_{thermique} \sim k_B T / U \underset{T \rightarrow 0}{\rightarrow} 0 \quad (\rightarrow c^{te} \sim \text{qq \% haute T})$$

$$S_{quantique} = \hbar / A_Q \propto [\rho_n / \xi] \times [J_c / J_0]^{1/2}$$

Fe(Se,Te) :
 fort ρ_n ($\text{m}\Omega\text{cm}$)
faible ξ ($\sim 10\text{\AA}$)
 J_c/J_0 élevé ($\sim 1/1000$)

S reste fini pour
 $T \rightarrow 0$
 (cryostat He3 : 0.28K
 P. Brosse-Marron)

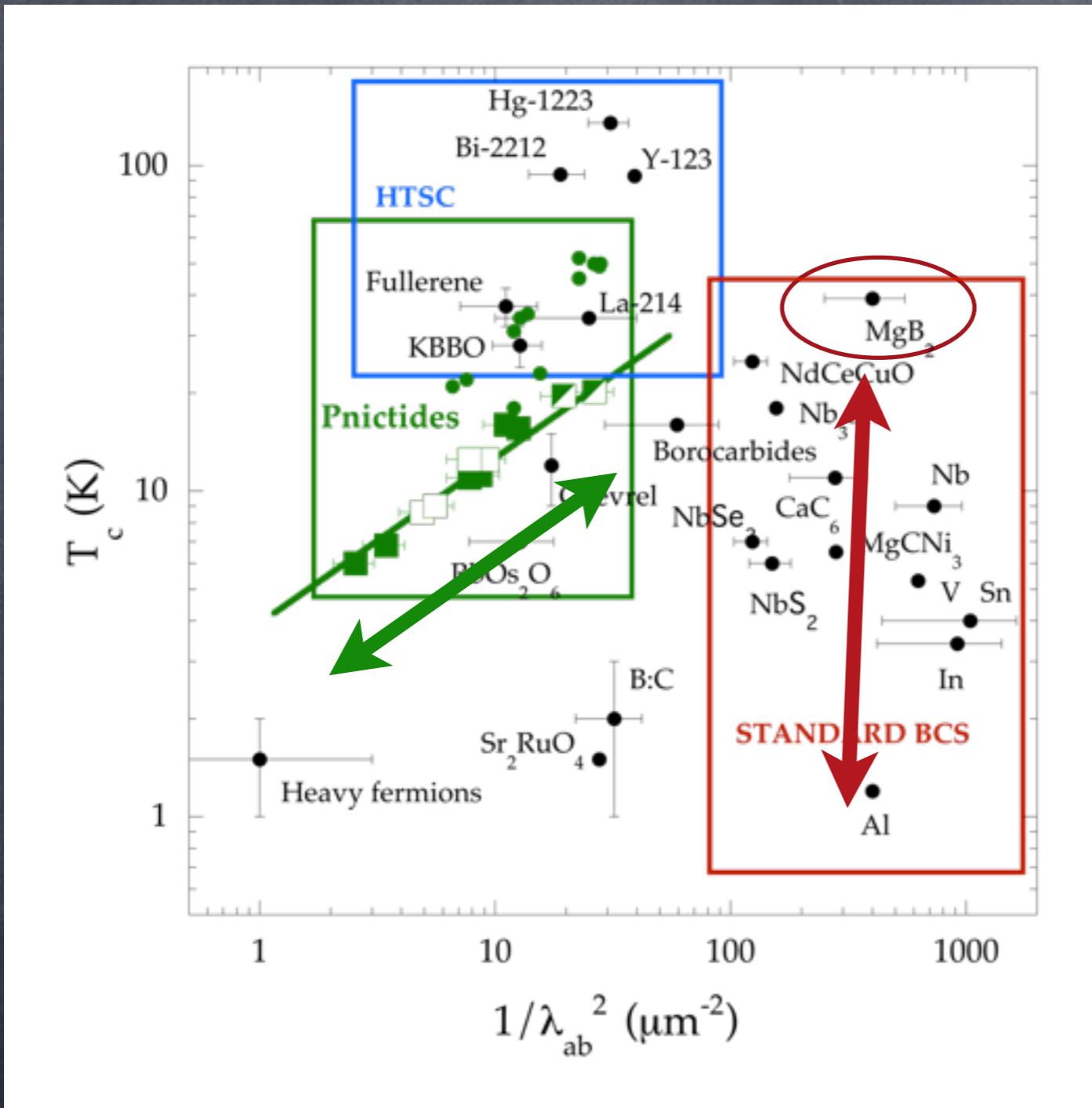


Relaxation quantique importante

T.Klein et al.

longueur de pénétration : brisure de paires

Très faible densité superfluide ($\sim 1/\lambda^2$) :

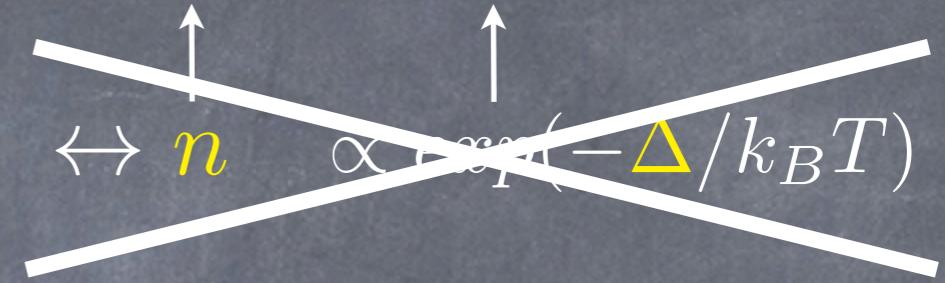


comme observé
précédemment
dans les **cuprates**

$\sim 100\times$ plus faible que dans
MgB₂ de T_c équivalente

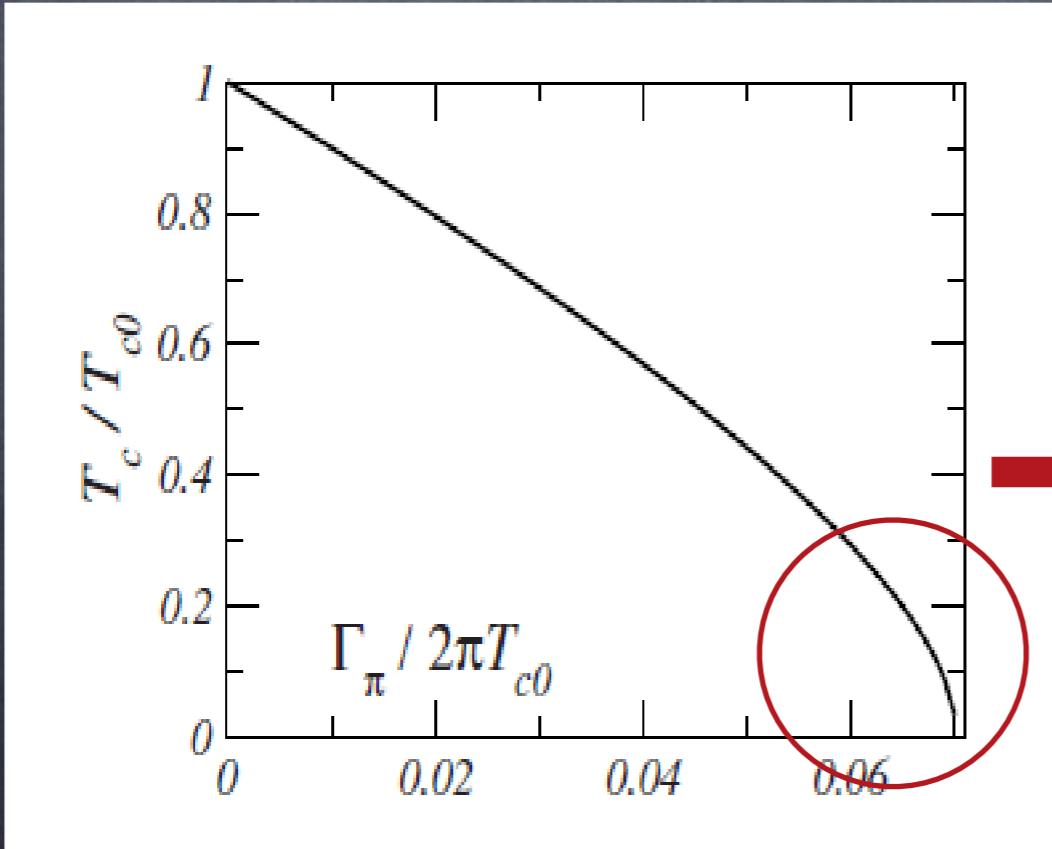
Forte dépendance
de λ avec T_c
effet de
Brisure de paires

Supraconducteur conventionnel : $\lambda(T) = \lambda(0) + \Delta\lambda(T)$



mais les composés de symétrie $s+/-$ sont très sensibles à **toutes** les diffusions (et pas seulement les diffusions par des impuretés magnétiques)

- très forte diminution de T_c
- une partie du condensat détruite même pour $T=0$



et si $\langle \Omega \rangle = 0$

(ou éventuellement $\langle \Omega \rangle \ll \Omega_{\max}$)

$$1/\lambda^2 = 1/\lambda(0)^2(1 - T^2/T_c^2)$$

avec :
$$\lambda(0) = \lambda_0 \times [1/T_c]$$

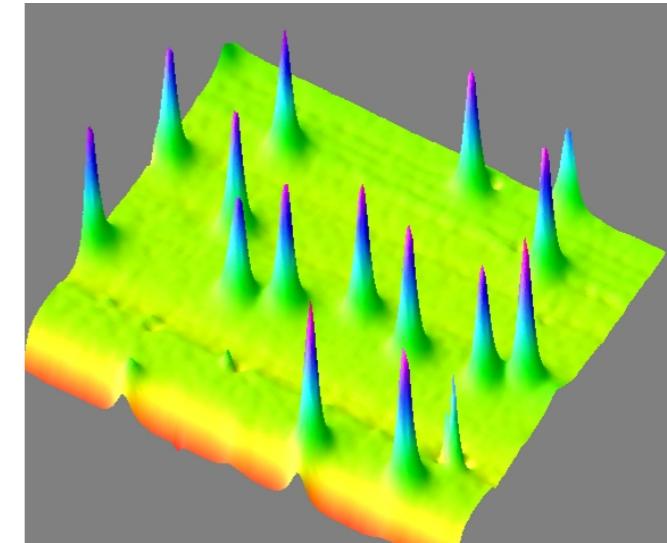
longueur de pénétration : brisure de paires

mesures «directes» : H_{c1} ou μ SQUID

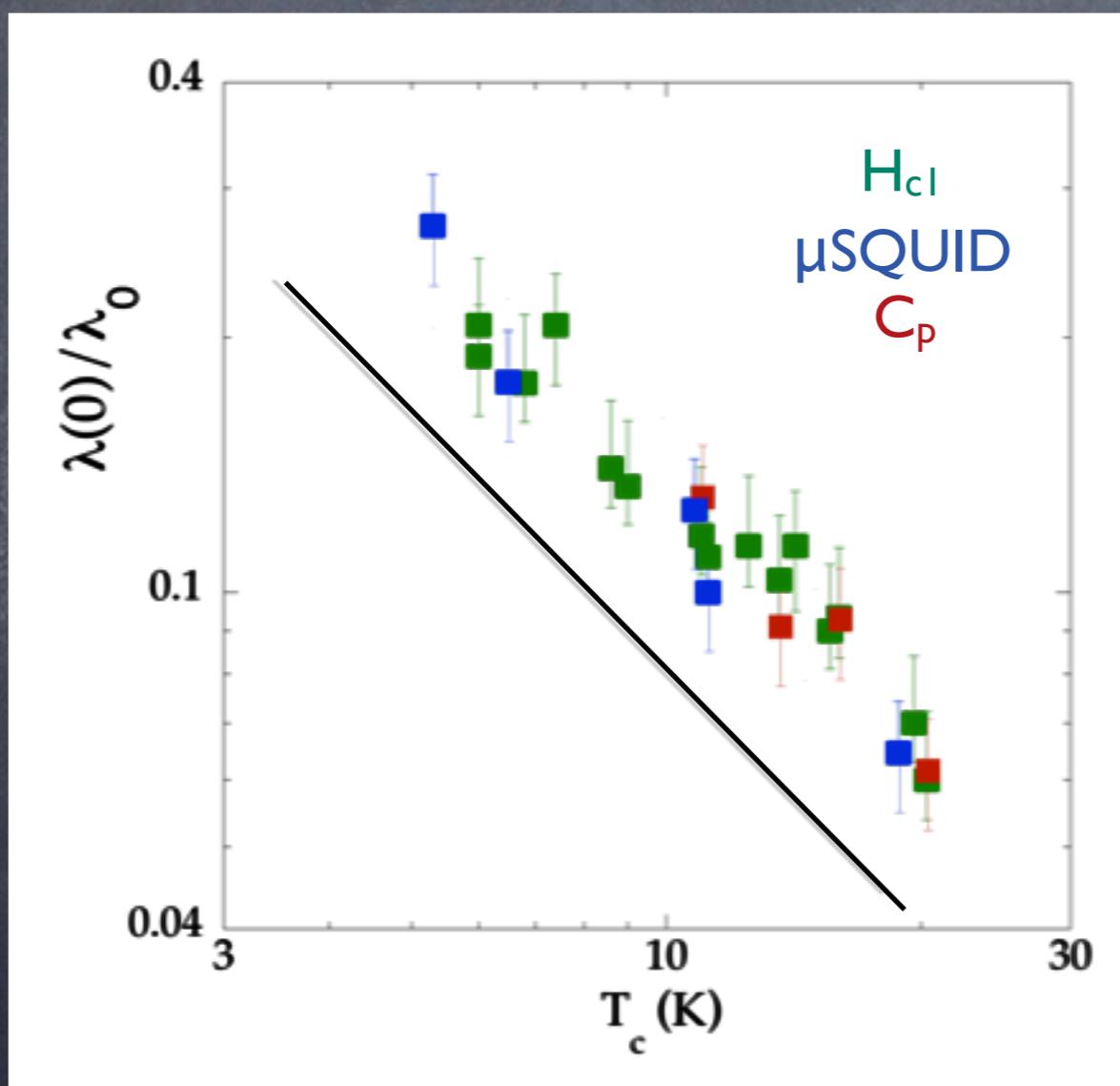
ou indirectes : chaleur spécifique

(C.Marcenat - A. Demuer)

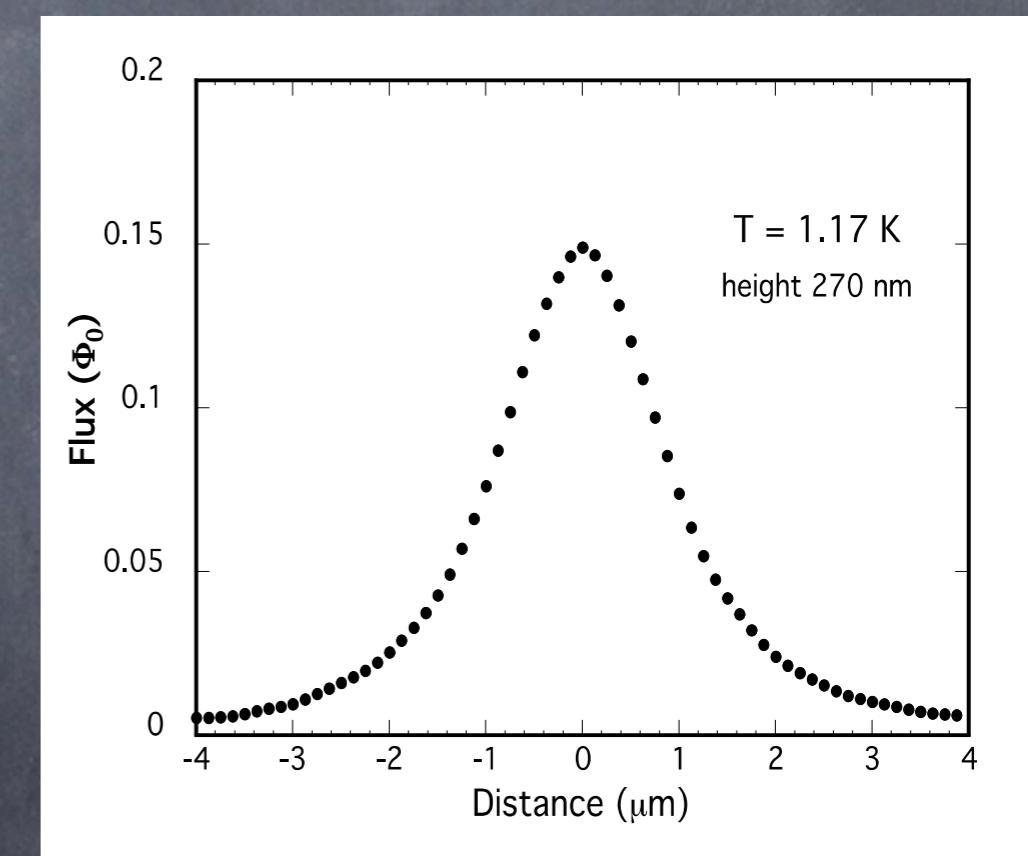
$\Delta C_p/T_c$ n'est pas constant mais varie en T_c (ou T_c^2)



K.Hasselbach - Z.S.Wang

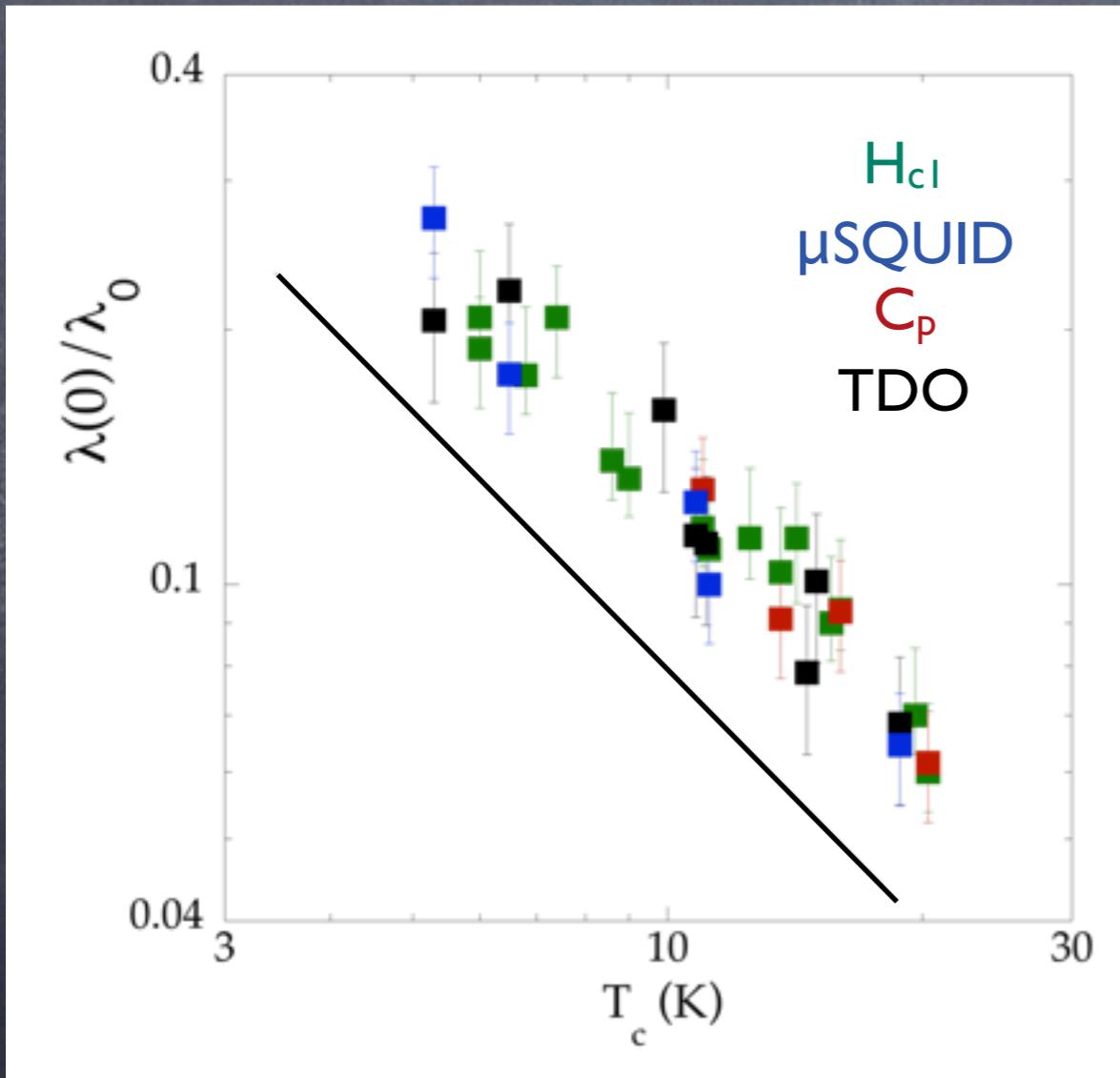


P.Rodière et al. - **Ba(Fe,Ni)₂As₂** - Z.S.Wang

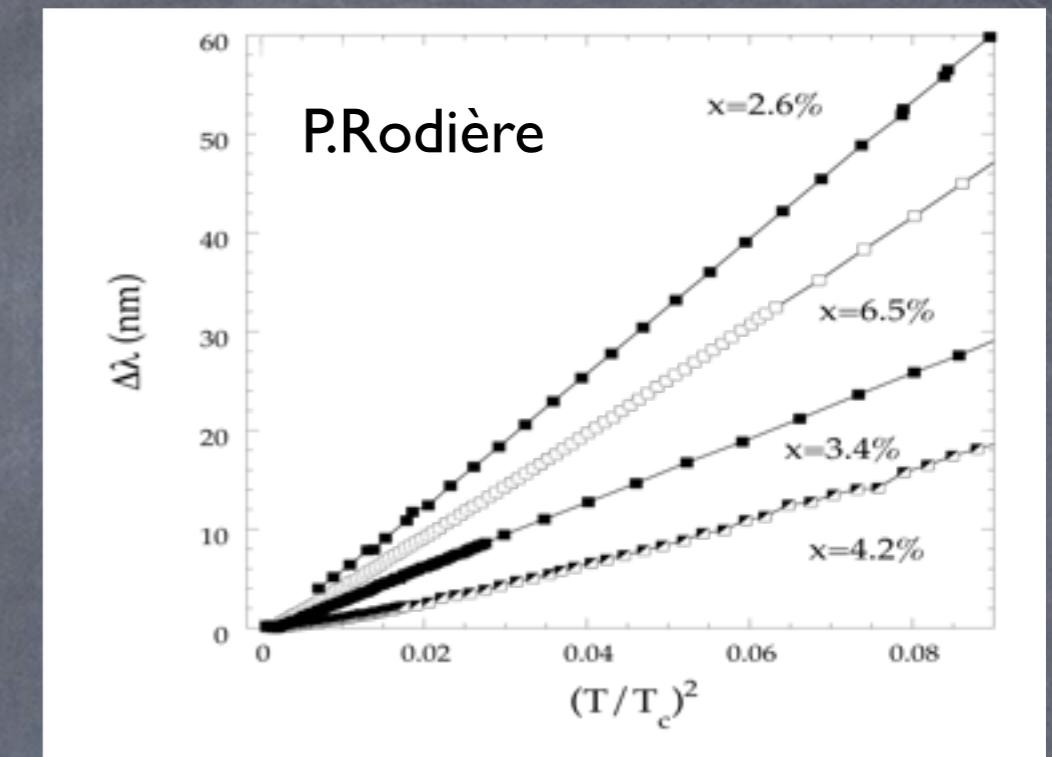


mesures «directes» : H_{c1} ou μ SQUID
ou indirectes : chaleur spécifique

et : $\Delta\lambda(T) = [\lambda(0)/2] \times (T/T_c)^2$



P.Rodière et al. - **Ba(Fe,Ni)₂As₂** - Z.S.Wang



	λ_0 (nm)
H_{c1}	2900 (500)
μ SQUID	4400 (800)
C_p	4000 (600)
TDO	5600 (1000)

Une explication alternative :
fluctuations quantiques

$$\lambda(0) \propto 1/T_c^{(z+1)/4}$$

avec $z=2$ (exposant dynamique)

Pnictides :

(mauvais) METAL
supraconductivité multi-bande

Fe en coordination tétraédrique

Onde de Densité de Spin

Résonnance excitations de spin

Densité superfluide réduite
effets de brisure de paires importants

Fort H_{c2} (anisotropie modérée)

Mécanisme non conventionnel
médié par les fluctuations de spin (?)

s-wave avec changement de signe
entre les différents feuillets de la SF
(noeuds dans le gap pour les dopés P ?)

Cuprates :

ISOLANT de Mott
(répulsion de Coulomb importante)

Cu en coordination planaire

Antiferromagnétique

Résonnance excitation de spin

Densité superfluide réduite
effets de brisure de paires importants

Fort H_{c2} (forte anisotropie BSCCO)

Mécanisme non conventionnel
médié par ???

Gap de symétrie d

6 règles élémentaires pour une recherche fructueuse de nouveaux supraconducteurs

- ⦿ **layered structures are good** symmetry is best
- ⦿ **cage density should not be too high**
- ⦿ **transition metals are good**
- ⦿ **magnetism is essential**
- ⦿ **stay away from insulators** can be good starting materials
- ⦿ **stay away from theorists**
but electronic structure calculations are important
(FS should match the structure of spin excitations)

